

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

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

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор **Перевалов В.П.**;

доктор химических наук,
профессор **Винокуров Е.Г.**

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	13
1.1. СТРОЕНИЕ И ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ФТАЛОЦИАНИНОВ	13
1.1.1. Структура фталоцианинов	13
1.1.2. Оптические свойства растворов фталоцианинов.....	15
1.1.3. Кристаллическая структура фталоцианинов.....	19
1.2. СИНТЕЗ ФТАЛОЦИАНИНОВ.....	23
1.2.1. Синтез фталоцианиновых пигментов	23
1.2.2. Модифицирование структуры фталоцианинов.....	27
1.2.3. Нехимические способы обработки поверхности.....	35
1.3. ПРИМЕНЕНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ	39
1.3.1. Краткий обзор областей применения.....	39
1.3.2. Пигменты и красители.....	41
1.3.3. Функциональные покрытия и материалы.....	44
1.3.3.1. Трибологические характеристики фталоцианинов	44
1.3.3.2. Композиционные покрытия с фталоцианиновыми присадками... 47	47
1.3.3.3. Молекулярные устройства на основе фталоцианинов.....	52
1.4. ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ИЗ ОБЗОРА ЛИТЕРАТУРЫ	56
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	59
2.1. ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФТАЛОЦИАНИНАТОВ МЕТАЛЛОВ.....	59
2.1.1. Получение и характеристика исходных фталоцианинов.....	59
2.1.2. Модифицирование фталоцианинов солями арилдиазония.....	60
2.1.3. Модифицирование фталоцианинов инкапсулированием в полимерные оболочки и с применением ПАВ.....	67
2.2. МЕТОДЫ АНАЛИЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ	70
2.2.1. Анализ электрокинетических свойств фталоцианинов.....	70
2.2.2. Анализ седиментационной устойчивости фталоцианинов.....	71

2.2.3. Анализ введённых функциональных групп на поверхности пигментов.....	72
2.2.4. Анализ технических характеристик пигментов.....	75
2.2.4.1. Определение насыпного объёма и кажущейся плотности.....	75
2.2.4.2. Определение маслоёмкости	76
2.3. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ	77
2.3.1. Использование фталоцианинов в качестве пигментов	77
2.3.1.1. Получение краски для печати.....	77
2.3.1.2. Получение сухой строительной краски	78
2.3.1.3. Получение вододисперсионной краски.....	79
2.3.1.4. Окрашивание ткани	80
2.3.2. Адсорбция фталоцианината цинка из растворов на различных подложках	81
2.3.3. Введение фталоцианинов в композиционные покрытия	81
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	85
3.1. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СОЛЯМИ АРИЛДИАЗОНИЯ	85
3.1.1. Описание подхода	85
3.1.2. Проведение обработки поверхности фталоцианинов	88
3.1.3. Анализ водных суспензий модифицированных фталоцианинов.....	92
3.1.4. Анализ содержания закреплённых функциональных групп	100
3.1.5. Апробация метода модифицирования на пигментах других химических классов.....	108
3.2. МОДИФИЦИРОВАНИЕ ФТАЛОЦИАНИНОВ ИНКАПСУЛИРОВАНИЕМ В ПОЛИМЕРНЫЕ ОБОЛОЧКИ И С ПРИМЕНЕНИЕМ ПАВ.....	112
3.3. ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФТАЛОЦИАНИНОВ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ	116
3.3.1. Использование фталоцианинов в качестве пигментов	116

3.3.2. Адсорбция фталоцианината цинка из растворов на различных подложках	119
3.3.3. Введение фталоцианинов в композиционные покрытия	125
ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ	132
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	135
Приложение 1. Соотношения реагентов для получения модифицированных пигментов.	160
Приложение 2. Результаты анализа седиментационной устойчивости суспензий пигментов центрифугированием.....	163
Приложение 3. Результаты титриметрического анализа привитых карбоксигрупп.....	164
Приложение 4. Принципиальная технологическая схема модифицирования пигментов солями арилдиазония	167

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Фталоцианины (Pc) – класс фотоактивных соединений, уникальные физико-химические свойства которых исследуются во многих областях современной науки. Комплексы Pc – фталоцианинаты (MPc) – являются продуктами многотоннажного промышленного синтеза (свыше 80 тыс. тонн в год), при этом большая их часть традиционно используется в качестве пигментов в составе чернил цветной печати, лакокрасочных материалов, для окрашивания пластмасс и синтетических волокон [1].

Помимо этого, сочетание ценных фотофизических характеристик и высокой (термо)химической устойчивости обуславливает возможность получения на основе фталоцианинов различных оптоэлектронных устройств: зарядовой памяти и активного слоя CD/DVD-дисков [2], газовых сенсоров [3-5], светоизлучающих устройств [6], оптических ограничителей и фоторефрактивных материалов [7, 8]. Ряд производных фталоцианина используется в качестве сенсibilизаторов в препаратах для фотодинамической терапии онкологических заболеваний [9-12], в качестве катализаторов для очистки углеводородов от сернистых соединений и при обезвреживании токсичных стоков [13, 14].

Перспективной, но малоизученной областью является применение фталоцианинов в составе трибологически эффективных и экологически безопасных смазочных материалов – в качестве так называемых присадок «структурного действия». Это как твёрдые слоистые и пластичные смазки, так и композиционные металлические покрытия [15-17].

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 MPc в полярных системах (из-за отсутствия смачивания) и флокуляции их частиц в неполярных [18], значительно ограничивающих использование данных пигментов в традиционных и новых областях.

В этой связи перспективным представляется модифицирование незамещённых гидрофобных МРС введением в их молекулы или на поверхность частиц различных 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 [19], использование поверхностно-активных веществ [18]) или разработка новых подходов. Например, метод обработки поверхности солями арилдиазония, применяющийся для углеродных материалов [20, 21], для типичных органических пигментов практически не исследован.

Таким образом **целью работы** являлась разработка метода гетерогенного химического модифицирования поверхности частиц фталоцианиновых пигментов при взаимодействии 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 гидроксилалкильными 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, хинокридоновых, 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 размеров 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 гидроксильными 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, хинокридонов и полициклохинонов солями арилдиазония, содержащими карбокси- и сульфогенильные 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 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.

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, хинокридонов 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 конференции «Супрамолекулярные системы на поверхности раздела», РФ, Туапсе, 2017;
- Конференция «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 результатам диссертационной работы опубликованы 7 статей в рецензируемых и реферируемых журналах, тезисы 9 докладов на конференциях, получен 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: регистрация ЭСП и ИК-спектров выполнена с.н.с. кафедры ТТОСиХК Т.Ю. Колдаевой; ряд синтетических и аналитических работ выполнен И.В. Тимшиной и М.С. Федосеевой на кафедре ТТОСиХК; получение и исследование механических свойств композиционных покрытий выполнено Ф.Н. Жигуновым; анализ удельной поверхности образцов фталоцианинов, а также рентгенофлуоресцентная спектроскопия композиционных покрытий проведены в Центре коллективного пользования. Ряд исследований электрокинетических свойств суспензий фталоцианинов выполнен совместно с сотрудниками ИНХС РАН С.О. Ильиным и М.П. Ариной.

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.

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

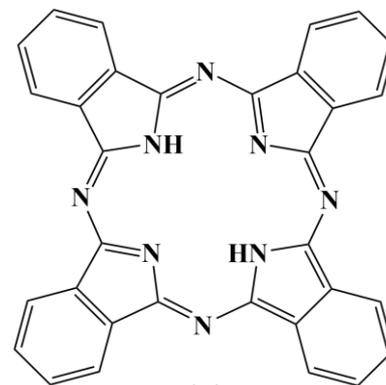
Диссертационная работа изложена на 169 страницах машинописного текста и состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы, включающего 225 источников; работа содержит: 21 таблицу, 61 рисунок (включая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

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Структура и основные свойства фталоцианинов

1.1.1. Структура фталоцианинов

Фталоцианины (Pcs) – класс полициклических ароматических соединений, остов молекул которых образован системой четырёх изоиндольных фрагментов, объединённых тригональными атомами азота в тетрабензотетразапорфиновое кольцо.



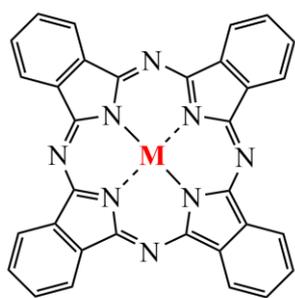
1.1

Фталоцианины являются структурными производными порфиринов – широко распространённых в природе пигментов (гемин крови, хлорофилл растений и др.). Незамещенный безметалльный фталоцианин (H_2Pc , **1.1**) имеет номенклатурное наименование 29*H*,31*H*-тетрабензо[*b,g,l,q*]-5,10,15,20-тетразапорфин.

Молекула фталоцианинов имеет пять контуров сопряжения, при этом конденсированные бензольные кольца усиливают делокализацию π -электронов внутреннего тетразапорфинового макроцикла, что обуславливает глубокую окраску Pcs в видимой области спектра. В целом система из 42 π -электронов удовлетворяет правилу Хюккеля и является ароматической, что также подтверждается выровненностью связей C–N макроцикла (~ 1.34 Å) и C–C (~ 1.38 Å) бензольных фрагментов в молекуле Pс [22].

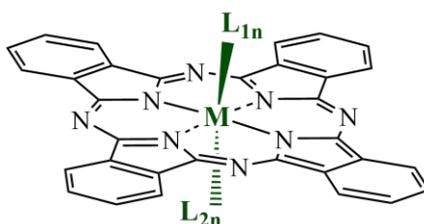
По наиболее вероятной гипотезе все четыре атома азота изоиндольных остатков в молекуле H_2Pc эквиваленты, как и находящиеся в их поле два иминных протона. При этом данные, полученные различными методами анализа, указывают на существование, при определённых условиях, структур Pcs с различным типом локализации центральных атомов водорода во внутреннем цикле [15, 23].

Молекулы H_2Pc часто служат макроциклическими лигандами, обменивая иминные протоны на катионы практически любых металлов или, реже, неметаллов. Стабильность таких комплексных соединений определяется характером взаимодействия внедряемого центрального иона и атомов азота макроцикла. Комплексы фталоцианинов (MPcs, **1.2**) с ионами меди, никеля, железа, кобальта и некоторыми другими чрезвычайно устойчивы за счёт образования ковалентных связей $M-N$. Деметаллизация таких соединений затруднена даже в среде концентрированных кислот и при термообработке. С катионами щелочных, щелочноземельных металлов, кадмия, олова, марганца, сурьмы и др. фталоцианины образуют лабильные соединения с ионным характером связей $M-N$. При обработке кислотами или спиртами такие комплексы достаточно легко деметаллизуются с регенерацией H_2Pc . Величины констант устойчивости комплексов MPcs также достаточно хорошо коррелируют со значениями ионных радиусов внедряемых катионов: подходящее соотношение размеров иона и внутреннего пространства макроцикла (как, например, в случае Cu^{2+}) способствует образованию стабильного комплекса [24].



$M = Cu^{II}, Co^{II}, Zn^{II}$ и др.

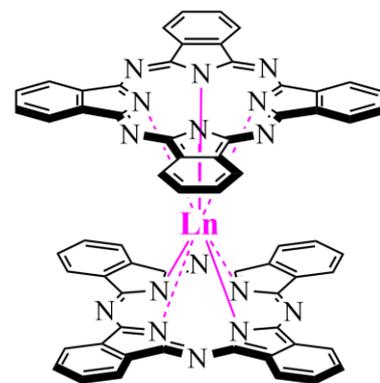
1.2



$M = Ga^{III}, In^{III}, Si^{IV}, Ge^{IV}$ и др.

$L_{1n}, L_{2n} = OH, Hal$ и др., $n = 0 - 1$

1.3



$Ln = La, Ce, Lu, Gd$, и др.

1.4

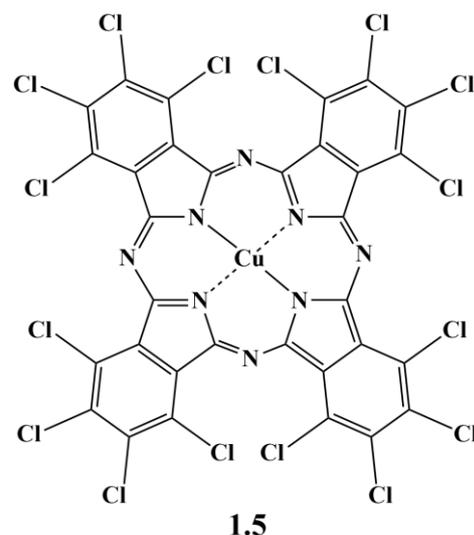
Образовывать комплексы с фталоцианиновыми лигандами могут также катионы со степенью окисления более двух. В этих случаях центральный ион будет иметь дополнительные аксиальные лиганды, как в случае, например, $In^{III}ClPc$ или $Si^{IV}(Cl)_2Pc$ (**1.3**). Такие комплексы могут обменивать свои

экзоциклические лиганды на другие; фталоцианинаты металлов переменной валентности (Fe, Co, Mn) могут обратимо изменять степень окисления центрального атома [22]. Металлы семейства лантаноидов способны образовывать с фталоцианиновыми лигандами так называемые «сэндвичевые» комплексы типа **1.4** [1].

1.1.2. Оптические свойства растворов фталоцианинов

Основные представители класса фталоцианинов – H_2Pc , $CuPc$ (**1.2**, $M = Cu^{II}$), перхлорированный $CuPc$ (**1.5**) – практически нерастворимы в воде и очень слабо растворимы в большинстве органических растворителей. Растворимость не более нескольких миллиграмм на литр может быть достигнута в трихлорбензоле, хинолине, бензофеноне и др.

Некоторые из фталоцианинов, например, $ZnPc$ (**1.2**, $M = Zn^{II}$), слабо растворяются в тетрагидрофуране, диметилсульфоксиде, *N*-метилпирролидоне и др. [25]. Практически все Pcs за счёт протонирования мезоатомов азота растворяются в концентрированных кислотах (серной, хлорсульфоновой, безводной плавиковой), при этом скорости разложения Pc и/или демееталлизации MPc зависят от состава и кристаллической формы комплекса, концентрации кислоты, температуры, времени растворения и т.д. [18]. Замещением Pcs (Раздел 1.2.2) по периферийным бензольным фрагментам макроцикла удаётся контролируемо изменять их растворимость в требуемых условиях: например, введением третбутильных или фенильных фрагментов достигается растворимость в толуоле, а введением сульфо- или карбоксигрупп – в воде.



Как в твёрдом состоянии, так и в растворах фталоцианины интенсивно окрашены за счёт большой системы сопряжённых π -электронов. Типичный для

MPc электронный спектр поглощения (ЭСП) в растворе, а также общая схема переноса зарядов в молекуле приведены на Рисунке 1.1 (на примере раствора ZnPc в тетрагидрофуране). Характерным для растворов MPc является наличие в UV-Vis-спектре очень интенсивной Q-полосы в области 600-750 нм и интенсивной B-полосы (полосы Core) в области 300-450 нм, отвечающих основным электронным переходам в молекуле: с $1a_{1u}(\pi, \text{ВЗМО})$ и $1a_{2u}(\pi)$ на $1e_g(\pi^*, \text{НСМО})$ [26]. В связи с изменением (снижением от D_{4h} до D_{2h}) симметрии молекул в ЭСП безметалльного H_2Pc Q-полоса расщепляется на две полосы Q_x (700 нм) и Q_y (665 нм) примерно равной интенсивности [27]. В видимой и ИК областях спектров комплексов Pcs с переходными металлами (Fe, Co, Mn и др.) возможно появление дополнительных полос поглощения, связанных с переносом заряда с лиганда на металл (LM) и наоборот (ML) [28].

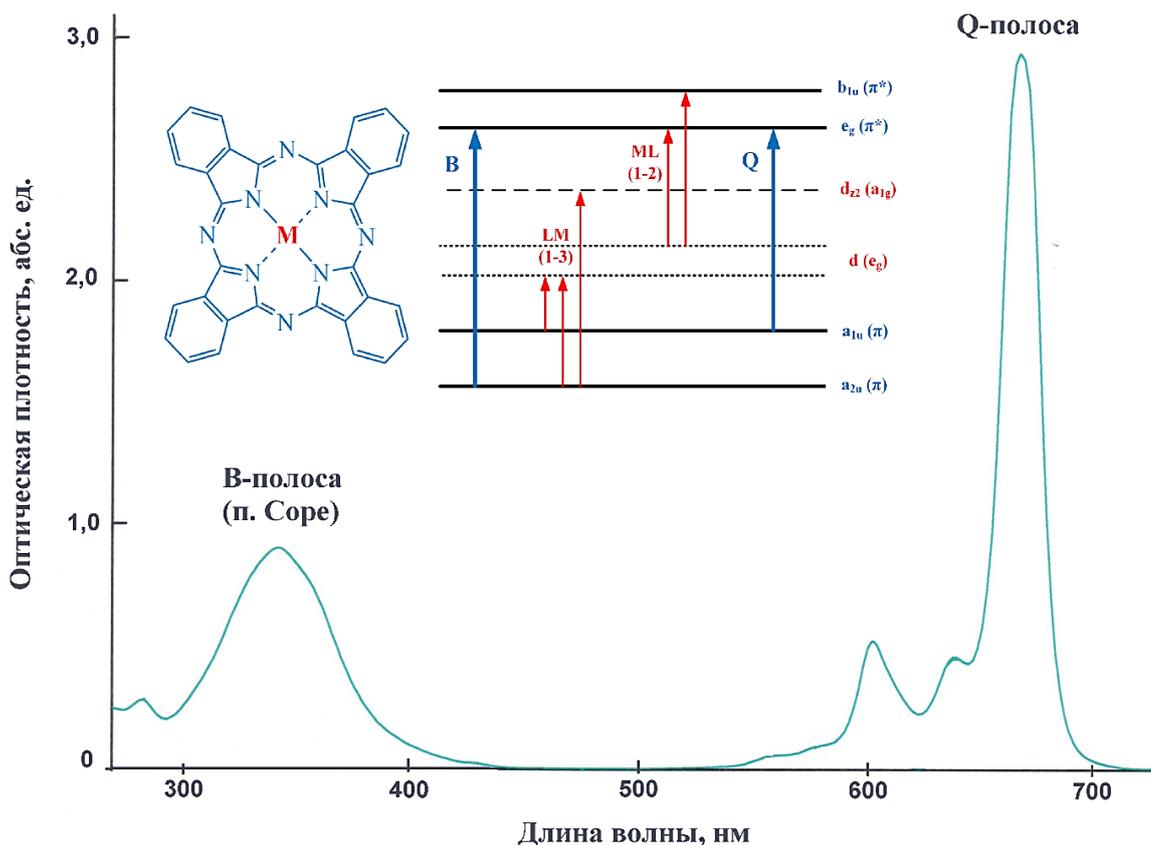


Рисунок 1.1. Типичный электронный спектр поглощения MPc (на примере раствора ZnPc в тетрагидрофуране), а также общая для MPc схема переноса зарядов в молекуле [28].

Вариациями центрального иона и строения заместителей в молекуле Pс удаётся изменять его спектральные характеристики в широком диапазоне длин волн, вызывая батохромный сдвиг Q -полосы вплоть до 1000 нм [29]. Аналогичный эффект может быть также достигнут за счёт изменения условий среды: например, Q -полоса супрамолекулярного димера тетра-15-краун-5-дибутоксид-оксандреноцианината цинка может обратимо сдвигаться в диапазоне длин волн 700-1000 нм при изменении рН его раствора [30].

Многие фталоцианины обладают люминесцентными свойствами. При этом потенциальная возможность её проявления во многом зависит от электронного строения центрального иона. Так комплексы Pс с ионами с заполненными электронными оболочками (например, ZnPс, MgPс), а также безметалльный H₂Pс демонстрируют флуоресценцию с достаточно высоким квантовым выходом ($\varphi_F = 0.3-0.7$), а ZnPс обладает и заметной фосфоресценцией. Комплексы с ионами с незаполненными электронными оболочками и диамагнитным характером (PdPс, PtPс) демонстрируют очень слабую флуоресценцию ($\varphi_F < 10^{-3}$), но проявляют фосфоресцирующие свойства. Комплексы с ионами с незаполненными электронными оболочками и парамагнитным характером (CuPс, CoPс, VOPс) как правило не люминесцируют (CuPс обладает слабой фосфоресценцией) [31]. Тип и интенсивность люминесценции, как и прочие спектральные свойства, могут регулироваться изменением размера π -системы Pс, типом, положением и строением заместителей, условиями растворения [32].

Как и у многих органических красителей, молекулы фталоцианинов в растворах склонны к агрегации в следствие сильных межмолекулярных взаимодействий. В зависимости от типа взаимного расположения (стэкинга) молекул различают агрегаты H- и J-типов (Рисунок 1.2). В H-агрегатах длинные оси каждой молекулы расположены перпендикулярно оси, проходящей через их центры, в J-агрегатах – под углом, близким к 0°. Появление нескольких вариантов возбуждённых состояний в димерных (и далее олигомерных) формах

Pcs приводит к смещению полос поглощения в синюю (для H-типа) или красную (для J-типа) область спектра. Число молекул в одном агрегате обычно не превышает 20, при этом J-агрегаты как правило содержат большее количество молекул, чем H-агрегаты. Тип, стабильность, размер агрегатов зависят от многих факторов: центрального иона, наличия и строения заместителей, концентрации Pcs в растворе, типа растворителя и т.д. [33]. В целом, склонность к агрегации снижается при нарушении планарности молекул и при введении объёмных и/или способствующих сольubilизации заместителей.

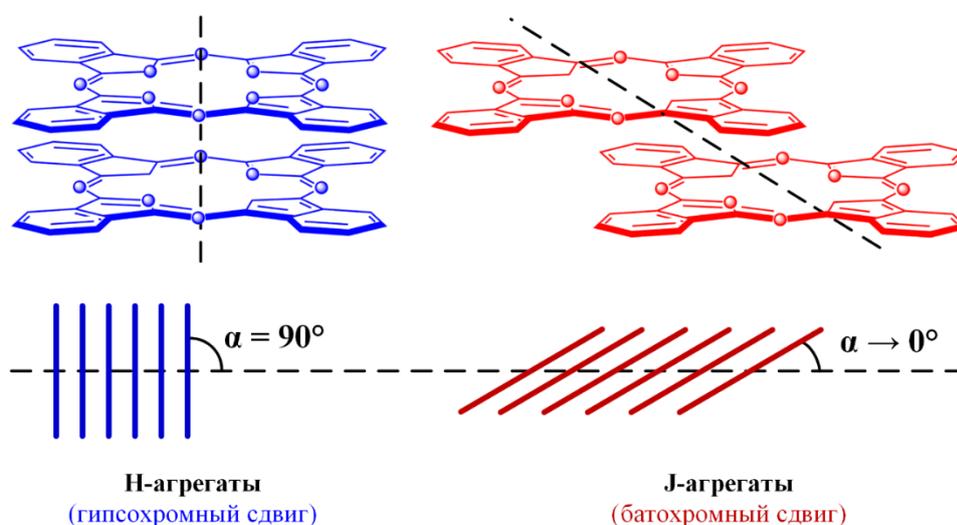


Рисунок 1.2. Схематическое изображение структуры агрегатов молекул фталоцианинов.

Ассоциация молекул красителей в растворах закономерно сопровождается оптическим затемнением, проявляющимся в снижении коэффициента экстинкции и отклонении концентрационной зависимости оптической плотности растворов от линейного закона Ламберта-Бугера-Бера (Рисунок 1.3). Как правило, образование агрегатов, особенно H-типа, молекул фталоцианинов – нежелательное явление для многих современных областей их применения, так как приводит к безызлучательной релаксации энергии возбуждённого состояния. Мономеризация Pcs в растворах может быть достигнута, например, применением поверхностно-активных веществ [34].

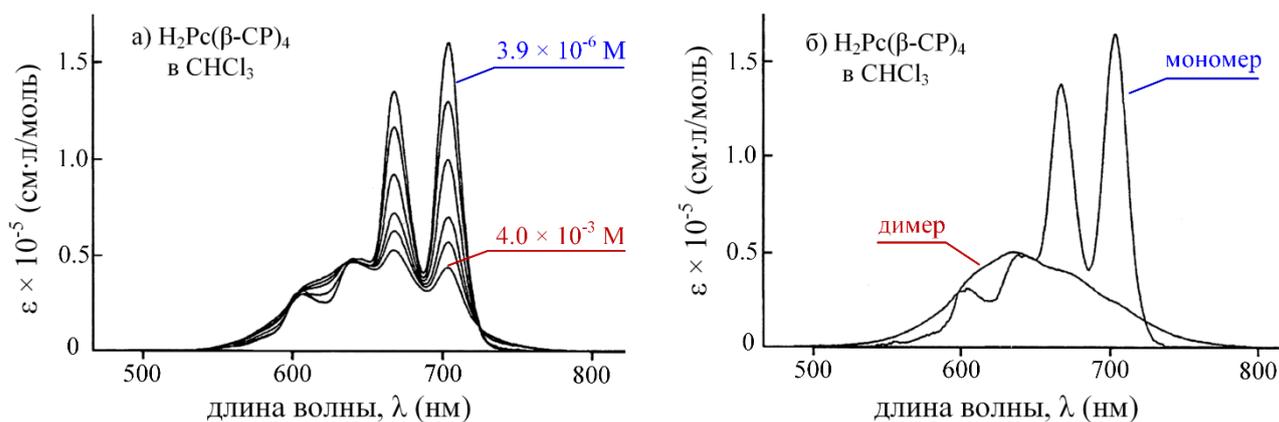


Рисунок 1.3. Концентрационная зависимость UV-Vis спектров поглощения растворов безметалльного тетра- β -кумилфеноксифталоцианина ($\text{H}_2\text{Pc}(\beta\text{-CP})_4$) в хлороформе (а) и их сравнение для мономерной и димерной форм (б) [33].

1.1.3. Кристаллическая структура фталоцианинов

Макроциклические фталоцианиновые лиганды способны координировать ионы большинства элементов периодической таблицы. При этом, не смотря на достаточно жёсткую структуру макроцикла, радиус центрального иона может варьироваться в широком диапазоне: от 50 до 150 пм [7]. Такая адаптация обеспечивается за счёт нарушения планарности лиганда (Рисунок 1.4). Так безметалльный H_2Pc , а также комплексы Pc с металлами, имеющими ионный радиус около 70 пм (Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} и др.), обладают плоской структурой. Так же почти планарными являются некоторые комплексы с металлами в степени окисления +4 и дополнительными аксиальными лигандами (например, FeCl_2Pc , $\text{Ge}(\text{OH})_2\text{Pc}$), расположенными перпендикулярно плоскости макроцикла. Отклонение радиуса центрального иона от оптимального значения в меньшую или большую сторону приводит к возникновению конформационных напряжений из-за сближения или отдаления изоиндольных атомов азота. Если ион является слишком большим (из-за собственного размера или дополнительных лигандов) для внедрения внутрь макроцикла, происходит внеплоскостная координация со значительным нарушением планарности структуры Pc вследствие стремления sp^2 -атомов азота изоиндольных фрагментов восстановить ориентацию под углом 180° вдоль их связи с центральным атомом

(например, SnPc , TiCl_2Pc). В отдельных случаях может происходить внеплоскостная координация двух ионов, расположенных по разные стороны макроцикла (например, Ti_2Pc), а также координация одного иона двумя молекулами фталоцианина (LuPc_2 , ZrPc_2) [35].

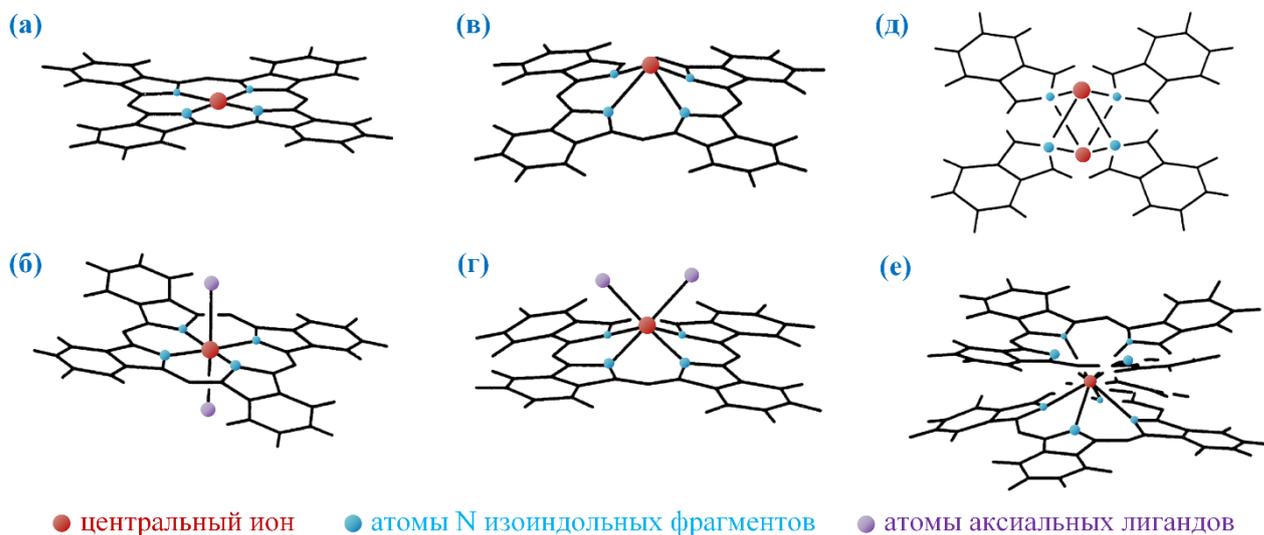


Рисунок 1.4. Схематическое изображение типов координации ионов макроциклом Pc, отвечающих структуре: а) CuPc ; б) FeCl_2Pc ; в) SnPc ; г) TiCl_2Pc ; д) Ti_2Pc ; е) LuPc_2 [35].

Различия в геометрии отдельных Pcs, а также гибкость макроцикла, проявляющаяся в разной степени в том или ином типе координации, приводят к возникновению различных вариантов упаковки молекул в кристалле – полиморфизму. Как правило кристаллы фталоцианинов образованы стопками (стэками) молекул, ориентированных «плоскость к плоскости» за счёт сильного взаимодействия их π -систем. Тип взаимного расположения этих стопок определяет полиморфную модификацию, которых, например, для CuPc известно более десяти. Схемы упаковки молекул в некоторых кристаллических формах CuPc и H_2Pc представлены на Рисунке 1.5. В кристаллах α - и γ -форм угол между направлением стэкинга и молекулярными плоскостями составляет около 25° , а соседние стэки ориентированы друг к другу периферийными бензольными кольцами и не скрещиваются. В кристаллах β - и ε -форм соседние стэки расположены «ёлочкой» с тесным контактом π -систем молекул одного стэка с периферическими бензольными фрагментами молекул другого, при этом

отклонение молекулярных плоскостей от оси стэка составляет около 45° . Такое скрещенное расположение молекул, вероятно, вносит вклад в высокую термодинамическую стабильность β - и ε -форм CuPc [18].

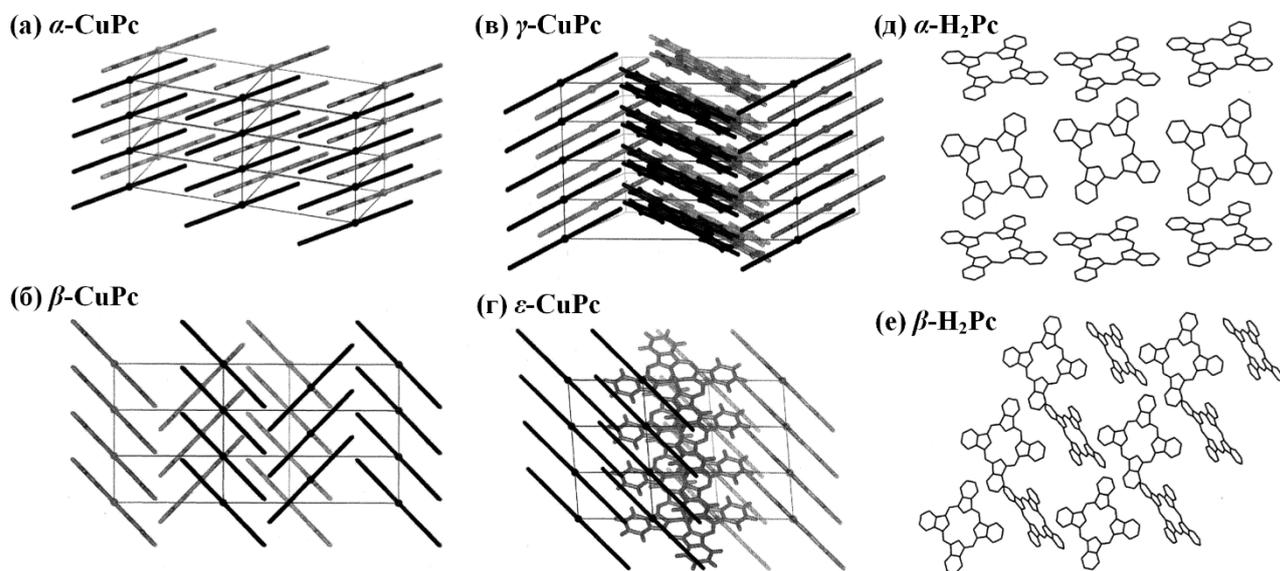


Рисунок 1.5. Схемы упаковки молекул в кристаллах:
а) α -CuPc; б) β -CuPc; в) γ -CuPc; г) ε -CuPc; д) α -H₂Pc; е) β -H₂Pc [18, 35].

Полиморфизм характерен для незамещённых фталоцианинов, при этом часто полиморфные модификации различных Pcs изоморфны друг другу или схожи. Введением в молекулу Pc заместителей возможно регулировать число и тип возможных кристаллических форм. Например, в частично хлорированном CuPc-Cl_{0.5} (содержит статистически 0.5 атомов хлора на молекулу Pc) полностью подавляется фазовый переход в β -форму, а для перхлорированного CuPc-Cl₁₆ (1.5) возможно существование лишь одной кристаллической формы [24].

Кристаллическая структура фталоцианинов во многом определяет их физические и химические свойства. Как правило, соединения, для которых межмолекулярные связи составляют, в основном, π - π -взаимодействия (как и в случае Pcs), формируют кристаллы игло- или стержневидной морфологии, параллельные направлению стэкинга (Рисунок 1.6). За счёт ориентации молекул внутри кристаллической решётки атомы водорода (и/или галогенов) периферийных ароматических фрагментов образуют латеральные поверхности

таких стержней, придавая им резко неполярные свойства, при этом базальные поверхности кристаллов, частично образованные π -системами Pcs и атомами металла, обладают относительно полярной природой и увеличенной гидрофильностью.

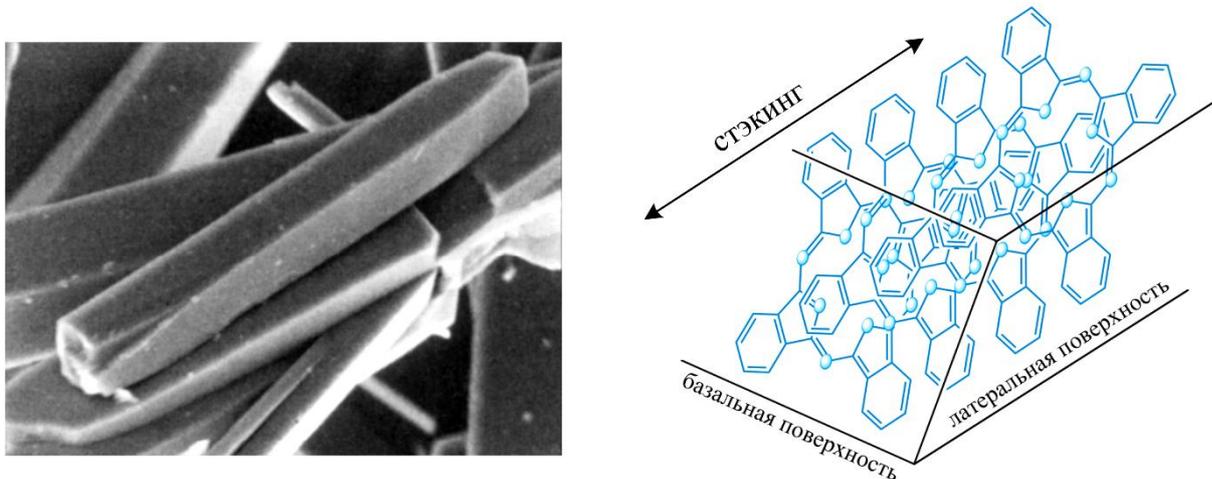


Рисунок 1.6. Морфология кристаллов [18] и фрагмент схемы стэкинга молекул β -CuPc.

Значительное преобладание латеральных поверхностей над базальными, однако, приводит к сильной гидрофобности всех незамещённых фталоцианинов и к очень слабому специфическому взаимодействию с окружающей средой, что проявляется в трудности диспергирования Pcs в полярных системах (из-за отсутствия смачивания) и флокуляции их частиц в неполярных [18].

Абсорбция электромагнитного излучения молекулами Pcs в кристаллах дополняется процессами его преломления и рассеивания. Поэтому спектральные свойства фталоцианинов в твёрдом состоянии, в отличие от их растворов, определяются в большей степени кристаллической структурой, формой первичных частиц и размером их агрегатов. На Рисунке 1.7 представлено сравнение ЭСП раствора ZnPc и его разных кристаллических форм (в плёнках): уширение полос поглощения указывает на снижение специфичности абсорбции света и, как следствие, снижение чистоты цвета. Согласно [36] различия в спектральных характеристиках твёрдых Pcs и их растворов также может быть связана с экситонным взаимодействием молекул в кристаллах и с уменьшением типа их симметрии.

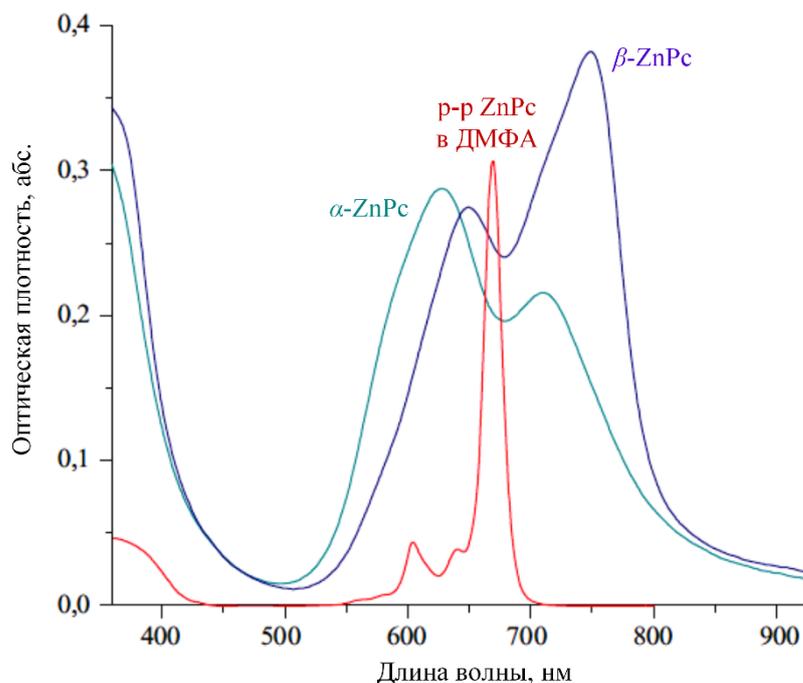


Рисунок 1.7. ЭСП раствора ZnPc в ДМФА и его α - и β -форм в плёнках (30 нм), полученных сублимацией в вакууме [1].

Структурно-зависимыми (как на молекулярном, так и на кристаллическом уровнях) являются и другие характеристики Pcs, критически важные для современных областей их применения: нелинейно-оптические [7, 8] и магнитные свойства [37], мезоморфизм [38], химия поверхности [39], электро- и фотопроводимость [1, 7, 40] и другие.

1.2. Синтез фталоцианинов

1.2.1. Синтез фталоцианиновых пигментов

Несмотря на очень большое число производных Pс, полученных в последние десятилетия, наибольшим промышленным значением продолжают обладать открытые ещё в 30-х годах прошлого века несколько представителей данного класса соединений: безметалльный H_2Pc , медный комплекс $CuPc$ и хлорированные производные $CuPc-Cl_n$ ($n = 1-15$) [18]. Подходы к их получению хорошо изучены и отлажены в промышленности, что обеспечивает их

невысокую стоимость (7-15 € для CuPc) [1]. Основные пути синтеза данных пигментов отражены на Рисунке 1.8.

В целом для синтеза основной структуры Pc необходимо наличие фталогена для построения изоиндольных фрагментов и источника азота для образования азометиновых мостиков между ними. Циклическая тетрамеризация фталогенов ускоряется в присутствии ионов металлов, выполняющих координирующую функцию [24].

Большинство мировых производителей получают CuPc (**1.2**) нагреванием до 200°C смеси фталевого ангидрида (**1.6**), мочевины (**1.8**), хлорида меди и катализатора (обычно, молибдата аммония или оксида молибдена) в среде высококипящего (>180°C) растворителя (чаще всего, в керосине, трихлорбензоле или нитробензоле). Сильно экзотермическая реакция образования ароматического макроцикла протекает от 2 до 8 часов с выходом до 90%. Данный процесс также может быть осуществлён без применения растворителя: «сухим спеканием» тех же компонентов при повышенной температуре 200-300°C. В этом случае реакция протекает быстрее, экологичнее и технологически проще, по получаемый продукт требует дополнительной очистки.

Для получения фталоцианинов более высокой чистоты в качестве фталогена применяют фталонитрил (**1.7**), который также содержит достаточное для образования макроцикла количество атомов азота. Как и при использовании фталевого ангидрида, процесс может быть осуществлён в среде растворителя или при сплавлении с применением тех же катализаторов. Отличительной особенностью данного метода является образование наряду с основным продуктом частично хлорированного CuPc (при использовании хлоридов меди как источника ионов металла), что, тем не менее, может быть полезным для получения устойчивой к фазовым переходам α -формы пигмента. Хлорирование подавляется в присутствии солей аммония или мочевины. Промышленное получение фталоцианиновых пигментов из фталонитрила сильно ограничено его труднодоступностью [18].

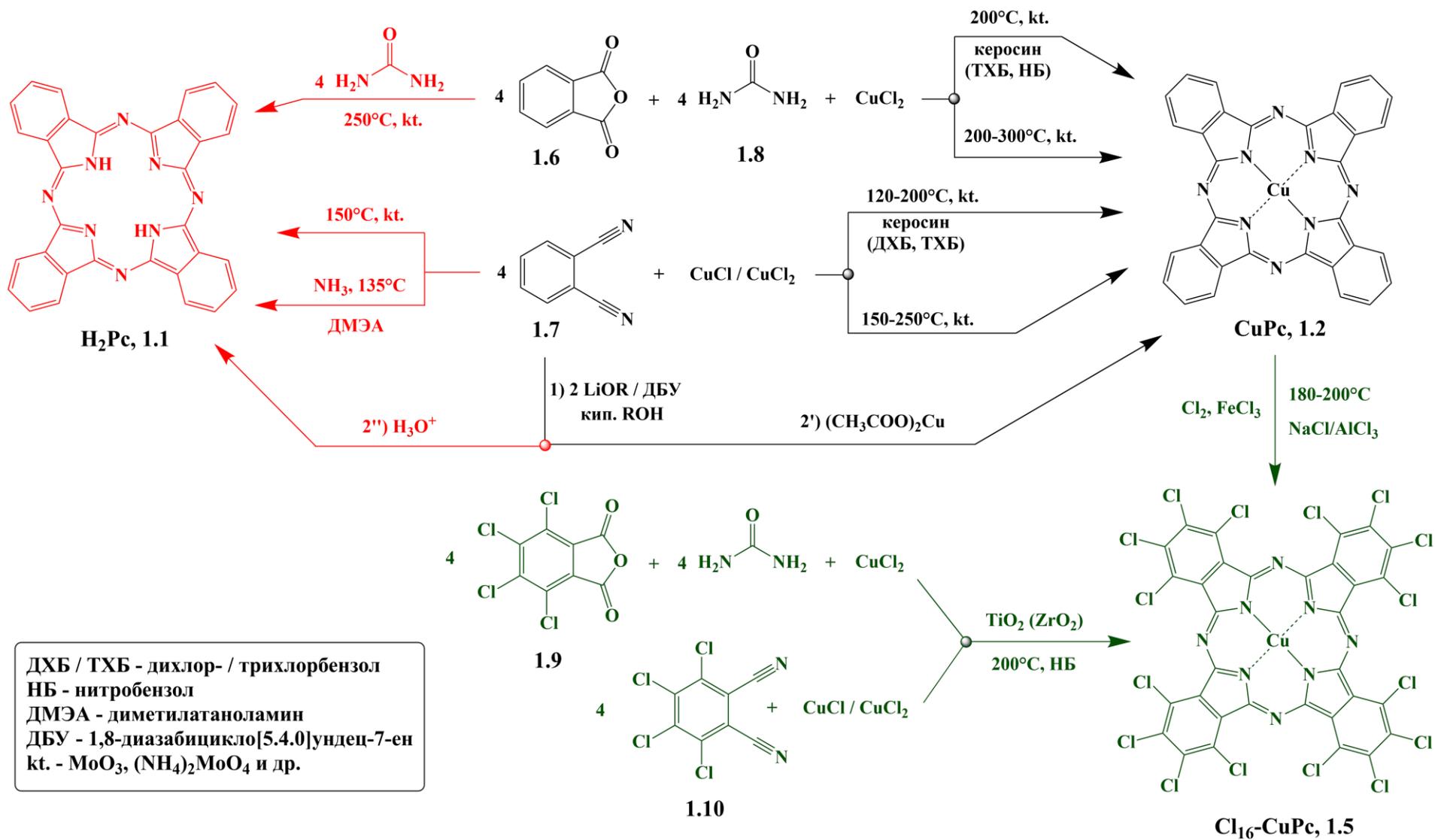


Рисунок 1.8. Основные пути синтеза фталоцианиновых пигментов.

Зелёные полигалогенированные пигменты можно получить аналогичным синтезу CuPc образом – на основе галогенированных фталевого ангидрида (**1.9**) или фталонитрила (**1.10**) [41], но, ввиду высокой стоимости замещённых фталогенов, основным промышленным путём их синтеза является газофазное хлорирование (бромирование) CuPc в эвтектической смеси $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ при 200°C в присутствии катализатора (например, FeCl_3). Оттенок таких пигментов зависит от соотношения атомов Cl и Br в молекуле, а также общего количества атомов галогена (экономически не целесообразно введение более 14-15 заместителей, а также получение исключительно бромированных или фторированных производных) [18].

Синтетические пути получения безметалльных Pcs (**1.1**) обычно проходят через образование нестабильных фталоцианинатов щелочных или щелочноземельных металлов (Na , Li , Ca), которые легко деметаллизируются в присутствии минеральных кислот или спиртов [42, 43], хотя получение H_2Pc возможно и прямыми методами синтеза из фталевого ангидрида либо фталонитрила [44, 45].

Для получения очень чистых фталоцианинов в лабораторной практике в качестве исходных материалов обычно используют фталонитрилы и ацетаты металлов, а синтез проводят в высококипящих спиртах в присутствии сильного основания – алкоголята лития или 1,8-диазабицикло[5.4.0]ундец-7-ена (ДБУ) [1]. Данным методом возможно получение как безметалльных Pcs [46], так и их металлокомплексов [47].

Коммерчески доступными также являются комплексы алюминия и кобальта, используемые в качестве пигментов [24] и получаемые аналогично CuPc , а также применяемые как красители водорастворимые формы Pcs , методы получения которых рассмотрены в Разделе 1.2.2.

Вне зависимости от метода получения фталоцианиновые пигменты подвергают постсинтетической обработке для придания требуемых для конкретной выпускной формы оттенка, дисперсности, стабильности и т.д.

Указанные характеристики обычно зависят от кристаллической модификации пигмента. Практически всегда высокотемпературные пути синтеза Pcs приводят к образованию крупных частиц (1-100 мкм) наиболее термодинамически устойчивой β -формы, в которую также переходят другие кристаллические формы при температуре 200-400°C. Высокодисперсные частицы (~50 нм) α -формы образуются при обработке Pcs серной кислотой (конц. 60-100%) с последующим гидролизом образующихся сульфатов (при использовании разбавленных растворов) или осаждением на лёд (из раствора в концентрированной кислоте). Измельчение частиц β -формы в бисерной мельнице в присутствии NaCl также приводит к фазовому переходу $\beta \rightarrow \alpha$, а дальнейшее истирание с добавлением органического растворителя – к переходу $\alpha \rightarrow \epsilon$ (с размером частиц <30 нм). Получение других кристаллических форм фталоцианиновых пигментов описано в [18]. Измельчение пигментов производится даже в том случае, если не приводит к изменению их кристаллической модификации (как, например, для галогенированных производных Pcs). Необходимая стабилизация получаемых высокодисперсных частиц осуществляется различными методами (Раздел 1.2.3).

1.2.2. Модифицирование структуры фталоцианинов

Разнообразные области применения фталоцианинов (Раздел 1.3) определили необходимость разработки подходов к модификации базовых молекул (**1.1, 1.2**) с введением в их структуру или на поверхность образованных ими частиц различных функциональных фрагментов. Структура молекул Pcs (наличие координационного центра и реакционноспособных фрагментов на периферии) обеспечивает большую вариативность её химического модифицирования (Рисунок 1.9): а) введением заместителей в бензольные кольца; б) заменой или аннелированием бензольных фрагментов, в том числе гетероароматическими структурами; в) вариацией центрального иона с

получением различных по геометрии молекулярных ансамблей и экстракомплексов.

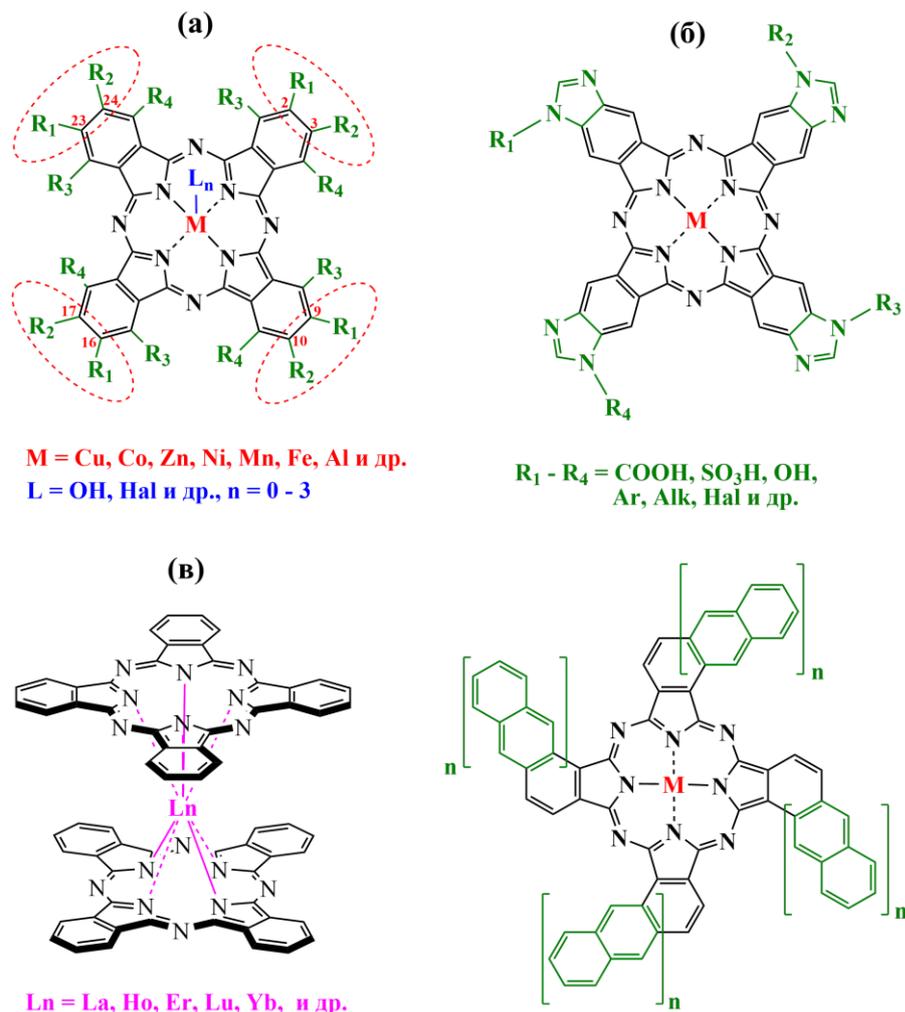


Рисунок 1.9. Варианты химического модифицирования структуры фталоцианинов.

Наиболее простой и эффективный путь модифицирования – введение заместителей в периферийные положения Rcs путём реакций электрофильного ароматического замещения. Замещены могут быть все 16 положений 4-х бензольных колец, однако наиболее реакционноспособными являются пространственно незатруднённые позиции 2(3), 9(10), 16(17) и 23(24) [1]. Помимо получаемых таким образом галогенированных МРс, используемых в качестве зелёных пигментов (Раздел 1.2.1), наибольшее промышленное значение имеют сульфокислоты МРс.

Чаще всего сульфогруппы вводятся в структуру красителей для увеличения их растворимости в воде, которая зависит от числа таких групп в молекуле. Так наличие одной сульфогруппы в молекуле СоРс не обеспечивает растворения в воде, но позволяет применять это соединение в качестве кубового красителя (С.І. Vat Blue 29), поскольку его лейкоформа, получаемая восстановлением, обладает достаточной растворимостью. Введение от 2-х до 4-х сульфогрупп в молекулу CuPc приводит к получению водорастворимых красителей (С.І. Direct Blue 86 и 87, С.І. Acid Blue 249) [18]. Чаще всего сульфирование Pcs проводят нагреванием в олеуме (при варьировании условий реакции в широких пределах), хотя описаны и другие методы, например, с применением серного ангидрида [15].

Большое промышленное значение имеет процесс сульфохлорирования фталоцианинов с дальнейшим получением сульфамидов, открывающих возможности для синтеза прямых [48], жирорастворимых [49] и активных [50] красителей (Рисунок 1.10).

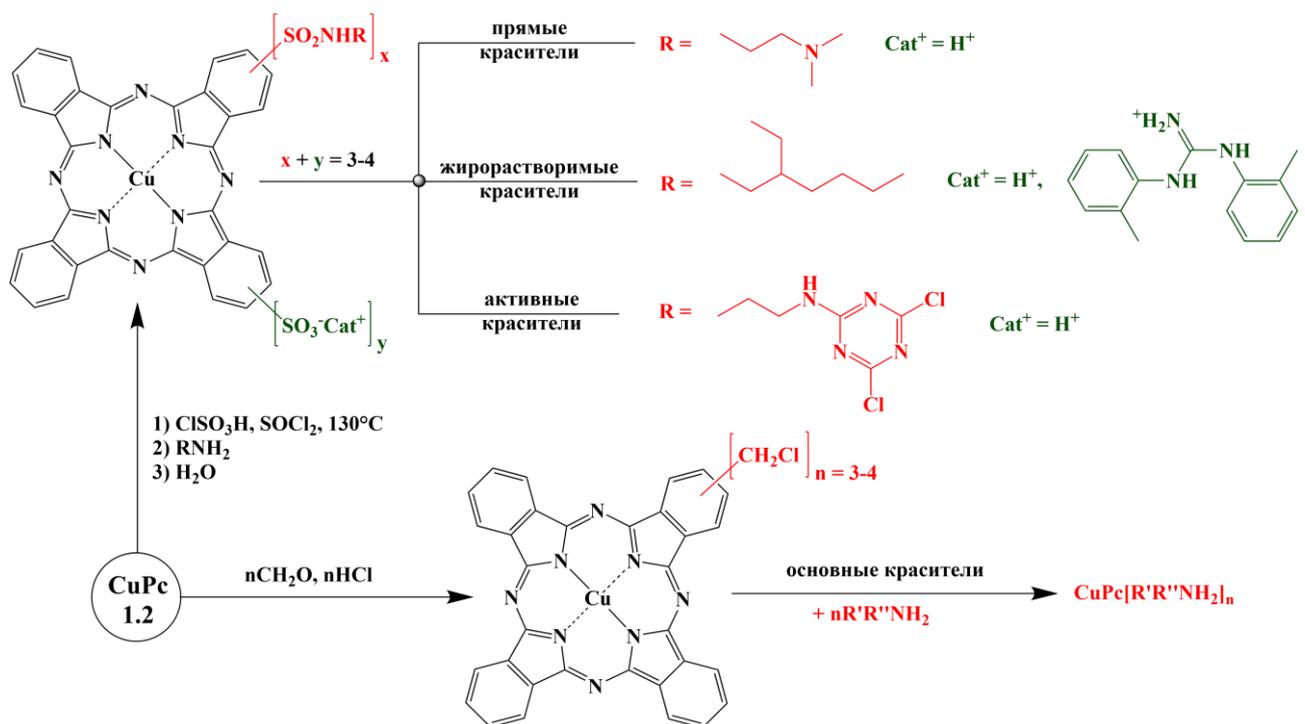


Рисунок 1.10. Красители на основе сульфамидо- и аминотил-CuPc [48-52].

Также широко используемыми являются методы прямой химической обработки фталоцианиновых пигментов (Рисунок 1.10) путём гидроксиметилирования [51], галогенметилирования с последующим аминированием и получением красителей основного типа [52].

В работе [53] представлен метод модифицирования полигалогенированного фталоцианинового Pigment Green 36 с использованием соли 4-меркаптобензолсульфокислоты (Рисунок 1.11). Введение небольшого количества сульфогрупп в молекулы, находящиеся на поверхности кристаллических агрегатов пигмента, не приводит к растворимости в воде, но стабильность водных суспензий такого Рс увеличивается за счёт ионизации $-\text{SO}_3\text{Na}$ -групп.

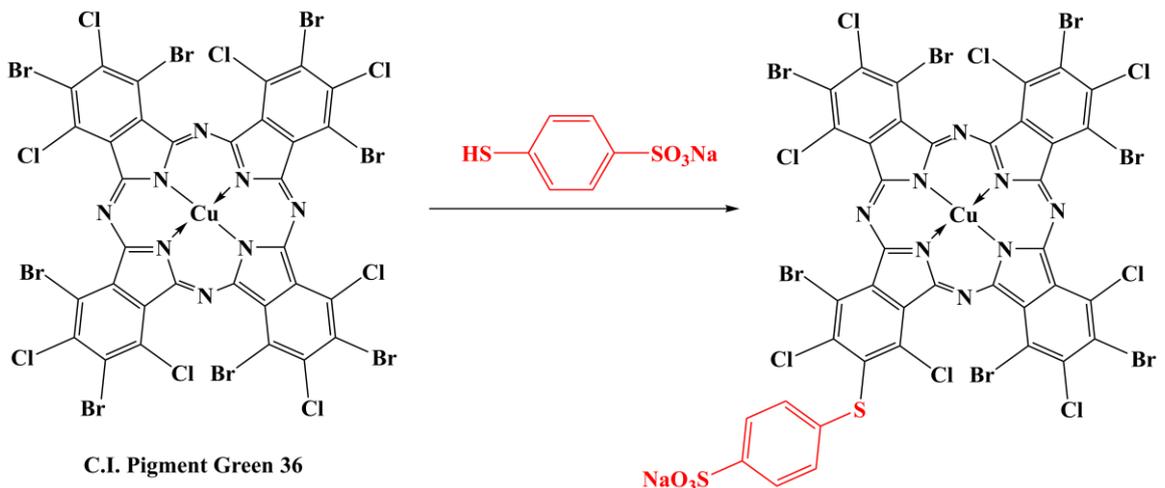


Рисунок 1.11. Химическая обработка поверхности пигмента P.G.36 [37].

Менее распространённым, но достаточно перспективным способом обработки пигментов является реакция с солями арилдиазония, позволяющая вводить на поверхность их частиц различные функциональные фрагменты. Эффективность такой обработки поверхности органических пигментов отмечена, например, в обзорах [54, 55]. Реакция протекает между ароматическими фрагментами (функциональными группами), расположенными на поверхности агрегатов пигментов, и замещёнными арилдиазониевыми молекулами в достаточно мягких условиях: в среде воды, спирта или их смеси и

при температуре около 80°C. Промежуточным звеном между поверхностью пигмента и вводимой группой обычно выступает фенильный фрагмент, при этом возможность изменения позиции, количества и строения функциональных групп в кольце обеспечивает гибкость подхода (Рисунок 1.12). Введением таким способом сульфо- и карбоксигрупп получены пигменты с высокой коллоидной стабильностью и низким межфазным натяжением в водных средах [55].

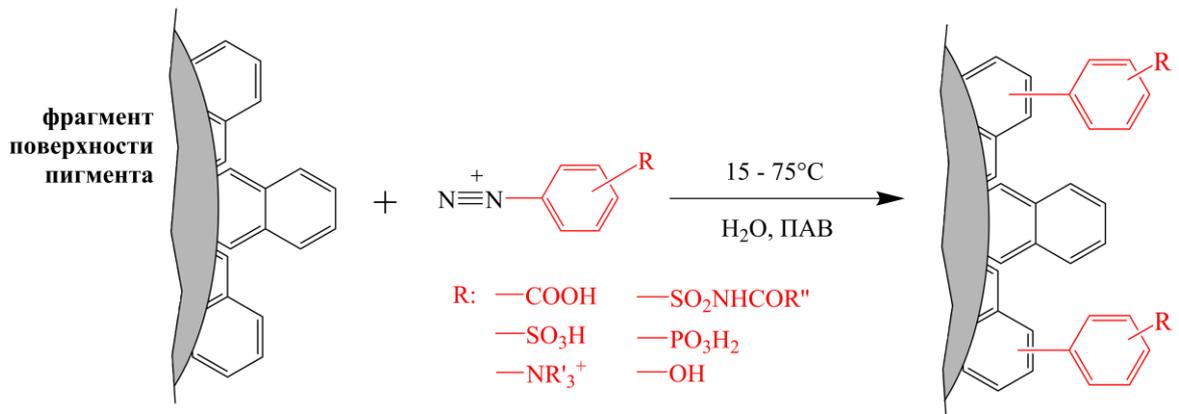


Рисунок 1.12. Модифицирование поверхности пигмента солями арилдиазония [55].

Аналогично модифицированием фосфонатными функциональными фрагментами, способными к специфическому связыванию ионов кальция, получают пигменты с повышенной адгезией к бумаге [56]. В качестве доноров функциональных групп также могут выступать гетероароматические соли диазония [57], Рисунок 1.13.

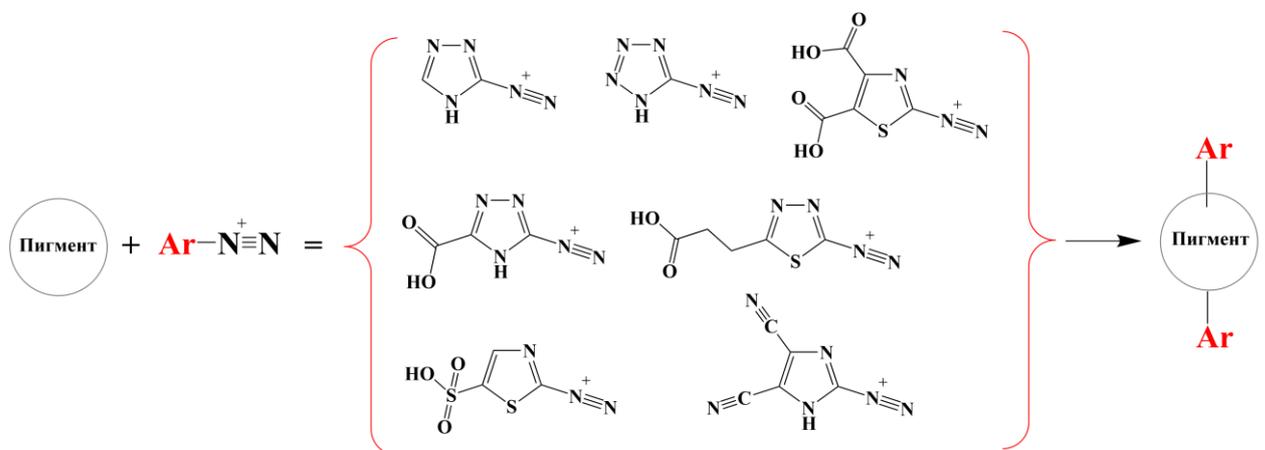


Рисунок 1.13. Гетероароматические модификаторы поверхности пигментов [57].

В основном, исследования « diazonиевого » способа модифицирования поверхности выполнены на примере углеродных наноматериалов [21]: сажи – наиболее распространённого чёрного пигмента, углеродных нанотрубок, частицах графена и других. Поверхность частиц полициклических органических пигментов (фталоцианинов, хинакридонов, кубовых красителей и др.), кристаллы которых тоже образованы протяжёнными ароматическими структурами, должна также успешно подвергаться обработке арилдiazониевыми модификаторами. В сообщении [20], однако, отмечается, что в зависимости от типа пигмента эффективность такой обработки может быть существенно различной: представитель азопигментов (P.Y.74), по большей части, вообще не вступал в целевую реакцию, в то время как для хинакридоновых пигментов (P.V.19 и P.V.122) эффективность модифицирования зависела от степени их кристалличности. Кроме опубликованных результатов настоящей диссертации [58-60], описаний применения diazonиевой обработки на примере фталоцианиновых пигментов в литературе практически не представлено.

Вышеописанные методы химического модифицирования фталоцианинов являются наиболее привлекательными с точки зрения промышленной реализации ввиду их дешевизны и относительной технологической простоты. Однако, их существенным недостатком является часто статистическое замещение в относительно небольшом числе молекул продукта. В свою очередь современные области применения фталоцианинов требуют их высокой чистоты и, чаще всего, строго определённого дизайна молекул.

В связи с этим модифицированные фталоцианины, используемые в перспективных разработках, получают с использованием предварительно замещённых фталогенов. Изменяя соотношение фталогенов с различными заместителями, можно получать ассиметрично замещённые макроциклы с необходимым количеством функциональных групп в каждой молекуле Рс. В монографии [15] подробно рассмотрены вопросы получения сульфо-, карбокси-, галоген-, бифункционально- и ассиметричнозамещённых, арено- и

гетероаннелированных фталоцианинов и их структурных аналогов на основе соответственно замещенных фталогенов (чаще, фталонитрилов **1.11** или 1,3-диимино-изоиндоленинов **1.12**), Рисунок 1.14.

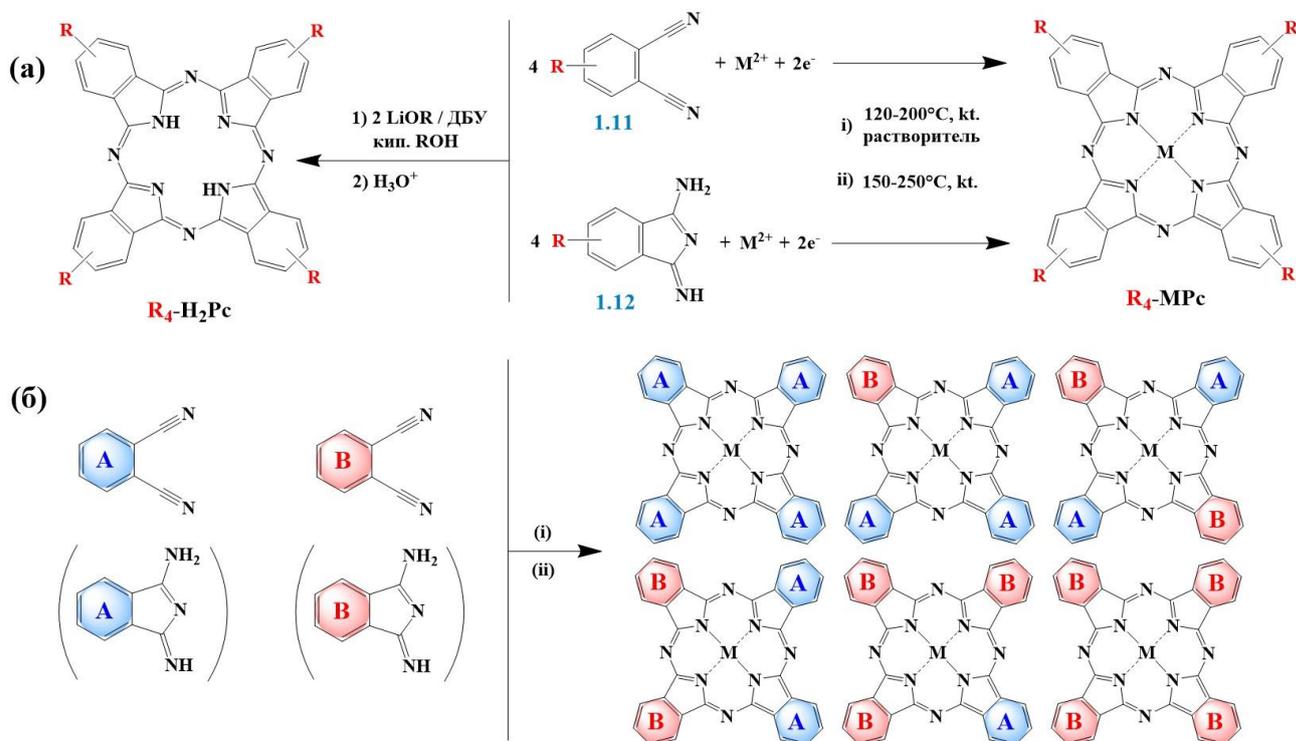


Рисунок 1.14. Общая схема синтеза а) симметрично- и б) асимметрично замещенных Pcs.

Замещённые Pcs также могут быть получены реакцией исходных компонентов в высококипящем растворителе, либо сплавлением при температурах от 150°C , в присутствии ионов металлов или сильных оснований [61]. Варьирование условий получения обуславливается реакционной способностью и устойчивостью конкретных замещённых фталогенов. Ряд новых подходов к синтезу производных Pcs, например, в условиях микроволнового воздействия или в среде ионных жидкостей, отражён в обзоре [62].

При смешанной конденсации фталогенов (Рисунок 1.14 б), отличающихся структурой ароматического фрагмента и/или типом и количеством заместителей, происходит образование трудноразделимой статистической смеси асимметрично замещённых фталоцианинов. Селективный синтез Pcs такого типа требует дополнительного подбора условий (использования нестехиометрических

соотношений фталогенов, введение предорганизуемых заместителей и т.д. [63]), либо возможен, например, при расширении цикла замещённых субфталоцианинов [64].

Количество полученных в последние два десятка лет производных фталоцианина огромно, однако, к наиболее востребованным можно отнести структуры, содержащие: разветвлённые алкильные заместители [65, 66] для увеличения растворимости в неполярных органических средах; катионные [67-70] или анионные [69, 71-74] группы для придания водорастворимости; электронодонорные и/или электроноакцепторные [61, 75-77] заместители для повышения эффективности переноса заряда в молекуле.

Для создания дополнительных координационных центров, а также возможностей к самоорганизации в молекулы Pcs вводятся и более комплексные заместители. Например, в работах [78-81] представлены методы синтеза новых функционализированных производных фталоцианинатов двухвалентных металлов, содержащих в качестве периферических заместителей бензо-15-краун-5-фрагменты, фосфорильные и пиридиновые группы (Рисунок 1.15).

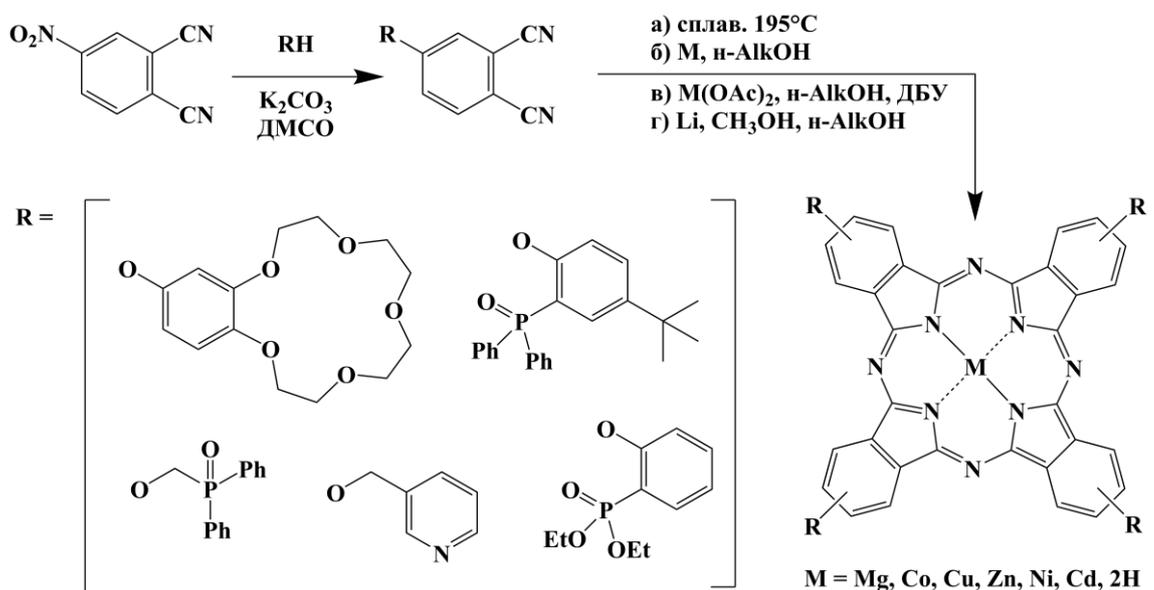


Рисунок 1.15. Пример синтеза новых тетразамещённых Pcs [78].

Активно развивается химия «сэндвичевых» соединений на основе комплексов фталоцианинов с редкоземельными элементами. Способность

супрамолекулярных комплексов данного типа к обратимым окислительно-восстановительным превращениям обуславливает перспективы их использования как компонентов электрохромных систем, сенсорных и проводящих материалов [37]. Получены двух- и трёхпалубные соединения (Рисунок 1.16) с широким рядом ионов (лантаноидов, актиноидов, некоторых элементов главных групп) и при варьировании периферийных заместителей в макролиганде [82-86], в том числе глубоко исследованы комплексы Pcs с краун-5-фрагментами [87-92].

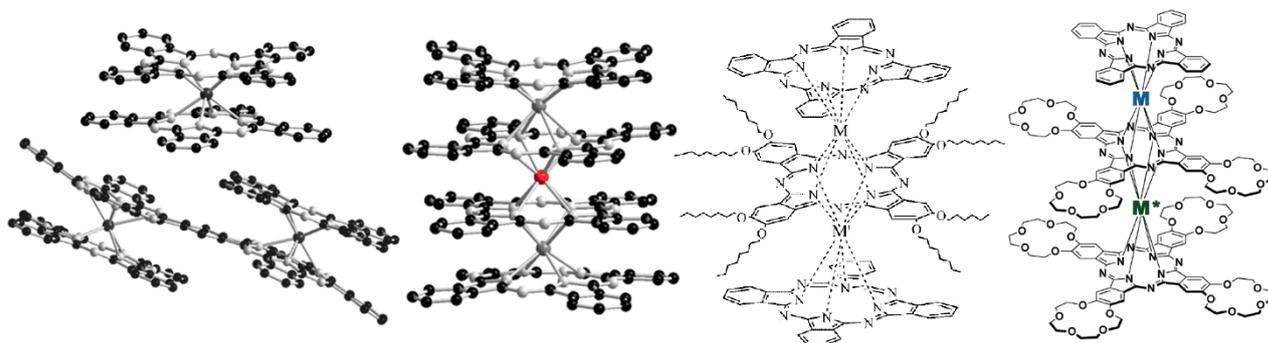


Рисунок 1.16. Примеры структур сэндвичевых комплексов Pcs [82, 85, 88].

Синтез гомолептических (с одинаковыми лигандами) сэндвичевых комплексов как правило осуществляется либо аналогично получению MPc (Рисунки 1.8, 1.14), но в присутствии способных к октакоординации ионов, либо взаимодействием этих ионов с Li_2Pc (H_2Pc) в высококипящем растворителе. Для получения гетеролептических (с различными лигандами) соединений применяют смешанную конденсацию фталоенов, смешанное комплексообразование в растворе или тетрамеризацию фталоенов нового лиганда в присутствии существующего комплекса [82].

1.2.3. Нехимические способы обработки поверхности

Альтернативой синтетическому подходу к получению модифицированных фталоцианинов служит ряд физико- и механохимических методов обработки поверхности их частиц, как правило применяемые для получения стабильных

водных дисперсий фталоцианинов, либо для предотвращения их флокуляции в неполярных средах.

Использование нерастворимых пигментов неразрывно связано с проблемами их диспергирования (измельчения и распределения) в различных средах (красках, плёнках, полимерных массах). Измельчение частиц может быть осуществлено с применением разнообразных технических средств: как классических – мельниц разного типа, так и специальных методов, например, соударения частиц в потоке, вибрационной, ультразвуковой обработки [93]. Также уменьшение размера частиц может быть достигнуто переосаждением пигментов из подходящих растворителей [18, 94]. В любом случае, высвобождаемая при измельчении избыточная поверхностная энергия нуждается в компенсации для предотвращения повторной агрегации частиц.

Самым простым и малозатратным способом регулирования физико-химических свойств поверхности частиц и их стабилизации в среде является применение поверхностно-активных веществ (ПАВ). В пигментированных системах роль ПАВ чаще всего играют полиэлектролиты, формирующие у поверхности частиц заряженные слои и обеспечивающие электростатическую стабилизацию дисперсий, либо полимерные дисперсанты с объёмными заместителями, обуславливающие пространственный фактор стабилизации [54].

В работе [95] описано модифицирование ряда цветных пигментов для получения стабильных суспензий в неполярной среде (тетрахлорэтилене) и EPD-дисплеев на их основе. Частицы CuPc обрабатывали высокомолекулярными дисперсантами СН-11В и СН-5 (Sanzheng Polymer Co. Ltd) в присутствии стеариновой кислоты для контроля заряда. Отмечена возможность модифицирования поверхности пигментов за счёт последовательной адсорбции цетилтриметиламмоний бромида, SiO_3^{2-} -ионов и 3-аминопропилтриэтоксисилана.

Обработка поверхности CuPc с получением стабильных водных дисперсий может быть проведена в условиях термического осаждения дифильных блочных

сополимеров на основе полиэтиленоксида и поли(метилвинилового) или поли(изобутилвинилового) эфиров в сочетании с ультразвуковой обработкой [96]. Применение метода блочной сополимеризации при синтезе дисперсанта для пигментов также отражено в работе [97].

В отдельных случаях применяются специально синтезированные ПАВ, содержащие в молекуле якорную группу, имеющую сродство к поверхности пигмента [98], однако чаще всего для получения стабильных суспензий CuPc достаточно использования легкодоступных аддитивов: алкилбензолсульфонатов [99], полиэтиленгликолей [100], поливинилового спирта [101], оксиэтилированных алкилфенолов [102].

В присутствии сильных солюбилизаторов возможно достичь частичной или полной водорастворимости ряда производных Pс [61, 70, 103]. В обзоре [104] обобщены исследования роли ПАВ в предотвращении агрегации частиц Pcs (в том числе замещённых по периферии краун-фрагментами) в водных средах.

ПАВ взаимодействуют с поверхностью частиц пигментов за счёт сил обратимой физической адсорбции, что приводит к высокой чувствительности коллоидной стабильности суспензий ко многим факторам (температуре, уровню pH, ионной силе и т.д.) и делает подбор подходящего для конкретной рецептуры дисперсанта трудоёмкой задачей.

Другим часто применяемым способом стабилизации дисперсий пигментов является использование добавок их замещённых производных или структурно схожих низкомолекулярных аналогов. За счёт одинаковой с пигментами химической природы, они адсорбируются на поверхности их кристаллов и контролируют её рост. Аддитивы такого действия, называемые также ингибиторами роста кристаллов, могут быть получены одновременно с синтезом пигмента или вводятся позже в необходимую рецептуру [54, 105].

Для водоразбавляемых систем на основе фталоцианиновых пигментов в качестве ингибиторов роста применяют диалкиламинометил- или сульфамидозамещённые производные CuPc, вводимые в количестве до 10 мас.%

для образования мономолекулярного адсорбционного слоя на поверхности частиц [18, 106-108].

Хорошо исследован и описан процесс модифицирования поверхности частиц путём их инкапсулирования (введения) в полимерные оболочки, содержащие функциональные группы, электростатически и/или стерически поддерживающих коллоидную стабильность суспензий.

Например, описано [19] инкапсулирование частиц CuPc в полимерные плёнки метилметакрилата, бутилакрилата и стирола в процессе их эмульсионной сополимеризации. В качестве эмульгаторов применялись также способные к полимеризации (за счёт наличия терминальных двойных связей) дисперсанты ANPS, ANPS и HMPS (Adeka Co., Ltd.). Таким образом по схеме, представленной на Рисунке 1.17, были получены модифицированные гидрофильными группами частицы пигмента и стабильные водные системы на их основе.

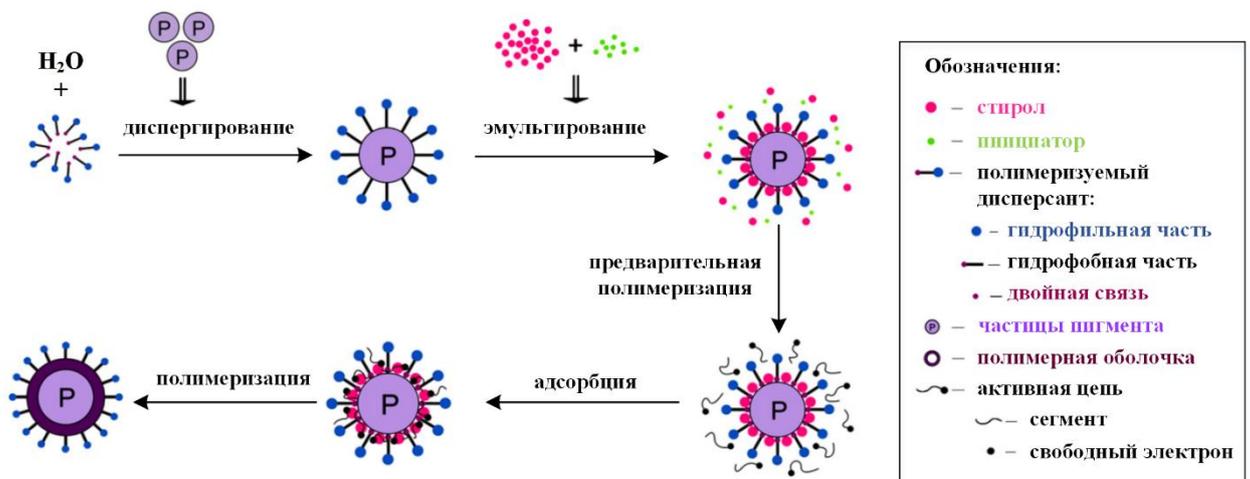


Рисунок 1.17. Получение инкапсулированных в гидрофильные плёнки частиц CuPc [19].

По аналогичной методике, с использованием в качестве мономеров производных акриловой и метакриловой кислот и лаурилсульфата натрия как эмульгатора, получены наноразмерные инкапсулированные частицы CuPc для применения в фотоотверждаемых полимерных композициях [109]. Также на основе акрилатных мономеров получены применимые в цветной печати микрокапсулированные фталоцианиновые пигменты [110, 111].

По схеме, представленной на Рисунке 1.18, авторами работы [112] получены и исследованы активные частицы CuPc в оболочках на основе 3-(триметоксисилил)пропилметакрилата. Увеличена красящая способность пигмента при использовании в фотоотверждаемых материалах.

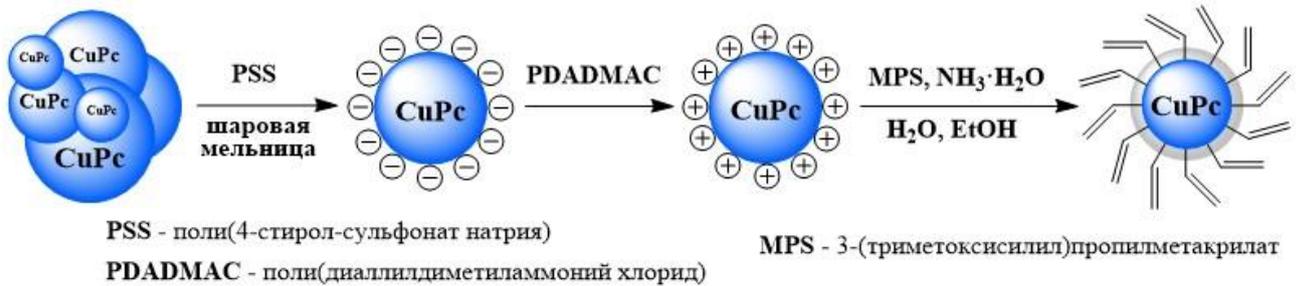


Рисунок 1.18. Частицы CuPc, инкапсулированные в активные полимерные оболочки [112].

Получение инкапсулирования также возможно без проведения процесса полимеризации. Например, по схеме, включающей диспергирование пигмента в водных растворах поливинилового спирта или поливинилпирролидона в присутствии неионогенного ПАВ ОС-20 с последующим осаждением полимерных плёнок на поверхности частиц в ацетоне, получены гидрофильные микрокапсулы CuPc [113]. Произведено сравнение химического и физико-химического подходов к инкапсулированию частиц CuPc в полимеры [114]. Отмечено, что осаждение полимерных плёнок метилметакрилата на поверхность частиц пигмента из раствора более предпочтительно, чем проведение эмульсионной полимеризации, ввиду меньшей продолжительности и простоты осуществления процесса.

1.3. Применение фталоцианинов

1.3.1. Краткий обзор областей применения

Вероятно, нет такой области современной науки, в которой возможности применения свойств фталоцианинов не были бы исследованы, о чём свидетельствуют огромное количество публикаций [1, 8, 27, 40, 85, 115-118].

Наиболее интересными и востребованными остаются фотофизические свойства Pcs [7, 32]: высокая экстинкция и, в ряде случаев, интенсивная люминесценция, возможность регулирования положения максимумов поглощения/эмиссии, нелинейно-оптические характеристики и т.д. Их сочетание с высокой (термо)химической устойчивостью и способностью возгоняться без разложения, позволяющей получать механически прочные слои толщиной до 100 мкм с воспроизводимыми электрофизическими характеристиками, обуславливает простоту получения на основе Pcs различных оптоэлектронных устройств: в материалах для создания зарядовой памяти при изготовлении CD/DVD-дисков [2], фотосенсибилизаторов [119], хемосенсоров [3-5], светоизлучателей [6], оптических ограничителей и фоторефрактивных материалов [7, 8]. Ряд полупроводниковых структур на основе Pcs обладает существенно увеличенным сигналом фототока в ближней ИК-области спектра [120] и открывают перспективы создания устройств солнечной энергетики нового поколения [40]. Водорастворимые фталоцианины используются в качестве сенсибилизаторов в фотодинамической терапии онкологических заболеваний [9-12], в иммобилизованных на электродах покрытиях и матрицах проводящих полимеров и искусственных липидов [26].

Комплексы фталоцианинов с переходными металлами нашли применение в качестве катализаторов для очистки углеводородов от сернистых соединений и при обезвреживании токсичных стоков [13, 14]. Высокой эффективностью обладают гетерогенные катализаторы, получаемые наплавлением смеси CoPc с солями металлов переменной валентности на полимерную матрицу [121, 122].

Производные фталоцианинов, обладающие мезоморфизмом [38], могут служить присадками «структурного действия» в составе трибологически эффективных и экологически безопасных смазочных материалов [16]. Перспективным является применение Pcs в составе твёрдых слоистых смазок (ТСС) [15] и пластических смазок (ПС), обладающих большим ресурсом работы при температурах свыше 180°C, высокой влагостойкостью, хорошей

коллоидной стабильностью. На основе Pcs предполагается создание бессменных трибоактивных смазочных композиций для узлов трения [17].

Таким образом, благодаря уникальному сочетанию ценных свойств, производные Pcs находят широкое применение во многих отраслях технологии современных материалов (Рисунок 1.19).



Рисунок 1.19. Современные области применения фталоцианинов [118].

Далее более подробно рассмотрены аспекты применения фталоцианинов, непосредственно связанные с настоящей работой.

1.3.2. Пигменты и красители

Более 90% от производимого в мире количества фталоцианинов (свыше 80 тыс. тонн/год) используется в качестве колорантов – пигментов и красителей, при этом около 40% – в составе чернил цветной печати, 30% – в лакокрасочных материалах, 20% – для окрашивания пластмасс, 10% – в прочих составах. Производные Pcs составляют примерно 25% всех коммерчески доступных синтетических органических пигментов [1].

Такую востребованность фталоцианинам обеспечил комплекс критически важных для пигментов свойств: яркость цвета, высокая устойчивость к

выгоранию и погодным условиям (свето- и погодопрочность), действию растворителей, кислот и щелочей, термическая стабильность, экономичность использования (за счёт высокого коэффициента экстинкции). Более того, доступность исходных соединений и несложная технология синтеза фталоцианинов обеспечивают им хорошее соотношение цены и качества.

Согласно Colour Index незамещённому и частично хлорированному голубым фталоцианинатам меди присвоены имя Pigment Blue (сокр. P.B.) 15 (15:X, X=1-6) и номер 74160; пергалогенированным зелёным пигментам – Pigment Green (P.G.) 7 C.I. 74260 (CuPc-Cl₁₄₋₁₅) и P.G.36 C.I. 74265 (CuPc-Cl₄₋₈-Br₄₋₁₂); безметалльному γ -H₂Pc – P.B.16 C.I. 74100.

Точный цвет Pс-пигмента (Рисунок 1.20) зависит от его кристаллической формы (ϵ - и α -модификации имеют красноватые оттенки, β - и γ -модификации – зеленоватые) и от числа и типа атомов галогенов (P.G. 7 имеет сине-зелёный цвет, P.G. 36 – желтовато-зелёный) [18].

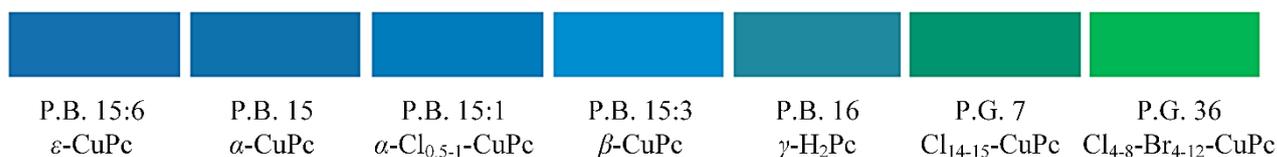


Рисунок 1.20. Оттенки основных фталоцианиновых пигментов на основе информации о коммерчески доступных пигментах Heliogen (торговая марка BASF) [123].

Стабильная за счёт частичного хлорирования α -форма фталоцианината меди (P.B.15:1) чаще других голубых Pсs применяется при окрашивании пластиков и в лакокрасочных материалах, в том числе для получения сплошных и металлических оттенков автомобильных покрытий. Данная форма CuPc обладает превосходной стойкостью к органическим растворителям, свето- и погодопрочностью, высокой термостабильностью и устойчивостью к миграции во всех средах, имеет высокую красящую способность в полиолефинах, и большинство связующих, содержащие P.B.15:1, удовлетворяют всем необходимым требованиям при температурах до 300°C. Нестабильная α -форма CuPc (P.B.15) за счёт высокой красящей способности ограниченно применяется

в водоразбавляемых красках и до 200°C, при более высоких температурах и в присутствии ароматических растворителей рекристаллизуется в β -форму.

Устойчивая β -форма фталоцианината меди (P.V.15:3) широко применяется в чернилах многоцветной печати, для окрашивания пластиков и каучуков и при печати на тканях. Чистый бирюзовый цвет данной формы CuPc используется в качестве стандарта голубого цвета в системах офсетной и высокой печати. Из-за трудности диспергирования P.V.15:3 ограниченно применим в полиолефинах, но обладает высокой стабильностью в пластифицированном поливинилхлориде.

Устойчивые к флокуляции пигменты P.V.15:2 и P.V.15:4 получают обработкой поверхности α -CuPc-Cl_{0,5-1} или β -CuPc с помощью их водорастворимых производных [24].

ϵ -форма CuPc (P.V.15:6) имеет наиболее ярко выраженный красноватый оттенок синего цвета среди всех фталоцианиновых пигментов и очень высокую красящую способность. Однако, из-за существенной нестабильности данная кристаллическая модификация находит ограниченное применение в составе цветных светофильтров LCD и TFT дисплеев [124, 125]. Также ограничено (при создании металлизированных красок) применяется неустойчивая γ -форма безметалльного фталоцианина (P.V.16), имеющая более зелёный оттенок и повышенную красящую способность в сравнении с β -CuPc.

Все голубые фталоцианиновые пигменты могут вызывать коробление частично кристаллических термопластов (полиэтилена, полипропилена), для предотвращения чего применяют CuPc с увеличенной степенью хлорирования (CuPc-Cl₃) [18].

Зелёные P.G.7 и P.G.36 обладают свето-, погодопрочностью и устойчивостью к растворителям даже большими, чем голубые Pcs, но сниженной при этом (за счёт высокой молекулярной массы) красящей способностью. Основной областью их использования являются лакокрасочные материалы, особенно применяемые вне помещений. Лессирующая форма P.G.36, как и P.V.15:6, применяется в составе цветных светофильтров ЖК-дисплеев [125].

Водорастворимые производные МРС используются в качестве красителей [126]. Фталоцианинаты меди с 2-4 сульфогруппами в молекуле являются важными красителями для хлопка (Acid Blue 249, Direct Blue 86, 87), менее сульфированные МРС – кубовыми красителями (Vat Blue 29). Соли сульфокислот Рс с олеофильными аммонийными катионами используются в качестве жирорастворимых красителей для топлив [18]. На основе сульфида- и аминометилзамещённых фталоцианинов получены прямые красители (Direct Blue 100 и 199) для бумаги, кожи и текстиля, а также ряд активных красителей для хлопка [48-52]. Карбоксилсодержащие фталоцианины исследованы в качестве красителей для синтетических полимерных волокон [15].

Важным достоинством фталоцианиновых пигментов является весьма низкая токсичность ($LD_{50} > 10$ г/кг – в 70 раз больше, чем у $CuCl_2$ [127]), отсутствие мутагенности [128] и канцерогенности [129], что позволяет использовать их в упаковочных материалах для пищевых продуктов, при изготовлении детских товаров, медицине и в составах, контактирующих с кожей человека [18, 130].

1.3.3. Функциональные покрытия и материалы

1.3.3.1. Трибологические характеристики фталоцианинов

В последнее время фталоцианиновые пигменты и красители активно применяются для получения покрытий не только декоративного характера, но и обладающих специальными фотофизическими свойствами: ИК-абсорбцией, люминесценцией, хемочувствительностью, фото/электропроводимостью и другими [1, 18, 39, 124]. Способность Рс проявлять мезоморфизм (жидкокристаллические свойства) [38] открывает новые перспективы их использования. Показано [16], что класс фталоцианинов обладает необходимыми для трибологически активных присадок особенностями: возможностью структурообразования в объёме и на границе раздела фаз;

способностью к термодеструкции (при соответствующей контактной температуре в узлах трения) с образованием смазочных плёнок. Химическая и трибологическая активность Pcs как компонентов смазочно-охлаждающих технологических средств (СОТС) определяется их молекулярной структурой. Нерастворимые в базовой основе СОТС производные Pс образуют суспензии, которые по механизму действия можно отнести к твёрдым смазочным материалам (ТСМ). Слоистая кристаллическая структура частиц фталоцианинов обуславливает анизометрию их механических свойств, при этом может происходить послойный сдвиг молекулярных плоскостей Pcs в кристаллитах под действием внешней нагрузки.

Производные H_2Pc зарекомендовали себя в качестве эффективных ТСМ в узлах трения подшипников при температурах до $900^{\circ}C$. Они стабильны при контакте с влагой и воздухом, обладают высокой термической и радиационной стойкостью, хорошей несущей способностью [131-133]. Склонность Pcs к физической адсорбции наряду со способностью образовывать хемосорбционные слои на контактных поверхностях [134, 135], определяют их высокую трибологическую активность. Описаны [136] примеры использования фталоцианинов в качестве присадок к пластичным смазкам (ПС). Механизм действия макрогетероциклических (МГЦ) присадок обусловлен формированием на границе раздела фаз различно ориентированных упорядоченных слоёв их молекул (Рисунок 1.21).

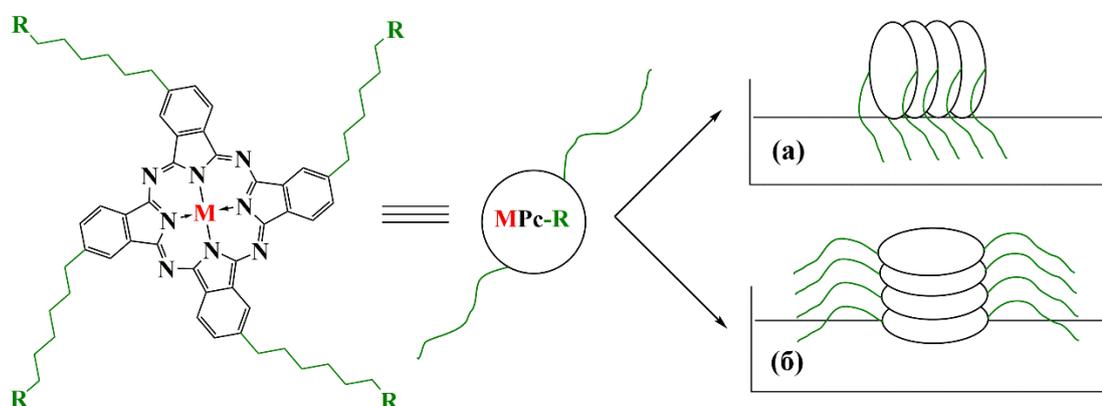


Рисунок 1.21. Модели расположения ассоциатов молекул на поверхности трения [16].

Также, на основании экспериментальных данных [137], установлена зависимость между склонностью присадки к мезоморфизму и её триботехнической эффективностью. Обладающие объёмным мезоморфизмом присадки эффективнее улучшают трибологические свойства смазок, чем присадки, не проявляющие мезоморфизма.

Важной особенностью Pcs как компонентов ТСМ и СОТС является хорошая адгезия к поверхности трения [131, 138]. До 300°C коэффициент трения у фталоцианинов выше, чем у традиционных ТСМ – графита и дисульфида молибдена, однако с увеличением температуры до 500°C этот показатель существенно снижается до значений порядка 0.03-0.05.

Pcs могут быть использованы как в узлах сухого трения, так и в качестве присадок к маслам. Показаны [138] возможности варьирования состава смазочных композиций, достигаемого химическим модифицированием Pcs, в зависимости от необходимых функциональных свойств. В работах [16, 139] исследован ряд трибоактивных производных CuPc, условные формулы которых представлены на Рисунке 1.22.

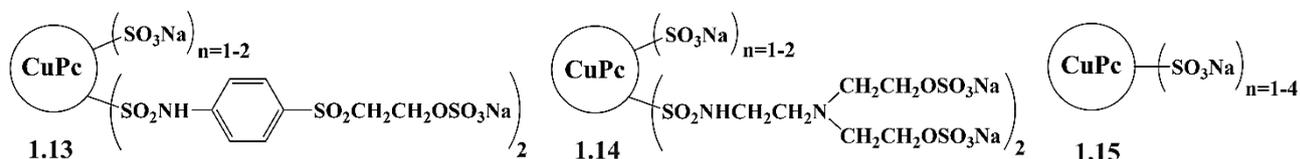


Рисунок 1.22. Трибологически активные производные фталоцианина.

Выявленные концентрационные зависимости поверхностного натяжения растворов Pcs и коэффициентов трения на границе раздела фаз имеют сложный характер, обусловленный изменениями структуры надмолекулярных агрегатов исследованных соединений. Наименьшей поверхностной активностью обладает сульфированный фталоцианин **1.15**. Соединения **1.13** и **1.14** оказывают значительное влияние на поверхностное натяжение раствора, при этом величина эффекта, как и в случае классических ПАВ, определяется протяжённостью заместителя.

Добавка МГЦ в пластичные смазочные материалы (ПСМ) приводит к снижению их вязкости, что, вероятно, связано с внедрением макромолекул в каркас композиции и его разупорядочением. В сочетании со снижением вязкости таких систем при увеличении сдвиговых напряжений происходит эффективное проникновение ПСМ в контактную зону. Авторами [140] установлено, что введение присадок данного типа в смазочные композиции снижает работу нарезания резьбы до 30 % и увеличивает до 2 раз стойкость инструмента при сверлении. Также суспензии МГЦ присадок в минеральном масле обеспечивают двукратный рост предельной нагрузки задира.

Таким образом, введение в состав различных смазочных материалов функциональных фталоцианиновых присадок приводит к формированию на поверхности узлов трения оптимального смазочного слоя, особенно эффективного в условиях высоких сдвиговых напряжений и ограниченного доступа смазочной среды в контактную область [16].

1.3.3.2. Композиционные покрытия с фталоцианиновыми присадками

В гальванотехнике для увеличения коррозионной стойкости, прочности и блеска покрытий в качестве добавок к растворам электролитов часто используются органические соединения, общим свойством которых является высокая адсорбционная активность [141-144].

Авторами [145, 146] установлено, что водорастворимые порфирины и фталоцианины при введении в растворы для электрохимического осаждения Ni и его сплавов с Co или Fe существенно улучшают качество данных покрытий. Добавление МГЦС в количестве 0.5 – 50 мг/л снижают шероховатость покрытий до 2.5 раз, увеличивают их однородность и микротвёрдость, многократно снижают пористость и внутренние напряжения. Покрытия, полученные из электролитов, содержащих соединения **1.16–1.18** (Рисунок 1.23) обладали увеличенной до 80% отражательной способностью. При этом тетрасульфофталоцианин **1.19** как блескообразователь существенно уступал

исследованным порфиринам, что, вероятно, обусловлено отрицательным зарядом его молекул, препятствующим адсорбции на катоде.

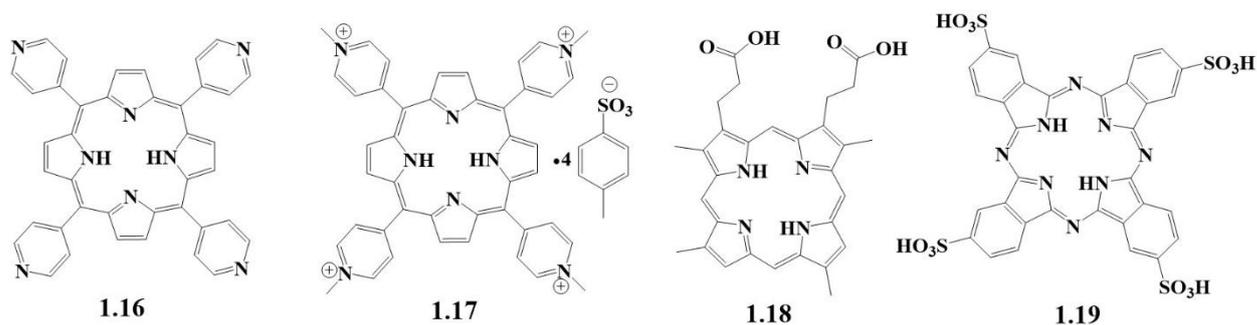


Рисунок 1.23. Блескообразующие макрогетероциклические присадки.

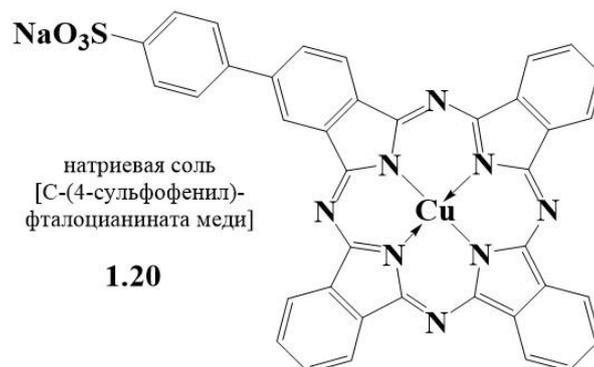
Для комплексов никеля и кобальта, склонных аксиально координировать дополнительные лиганды (воду и/или входящий в состав электролита дигидроборат), также происходила потеря блескообразующей способности.

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают электроосаждением металла из водных растворов электролитов, содержащих дисперсную фазу. Меняя условия кристаллизации металла на катоде и внедряясь в матрицу покрытий, частицы наполнителя часто улучшают их свойства. КЭП, как правило, имеют увеличенную химическую и термическую стойкость, могут быть каталитически активными, самосмазывающимися и обладать другими функциональными свойствами. В качестве дисперсной фазы часто выступают полимерные гранулы, карбиды и бориды, высокодисперсные углеродные частицы (алмазы, сажа), материалы со слоистой структурой (MoS₂, графит) и другие [147].

При получении композиционных покрытий важной является способность дисперсных частиц не отторгаться металлической матрицей в условиях её электроосаждения [148]. В числе прочего, эта способность обеспечивается знаком и величиной заряда поверхности частиц, т.е. их электрокинетическими свойствами. Для оценки стабильности водных суспензий часто используются абсолютные значения ζ -потенциала, рост которого обычно приводит к

увеличению стабильности дисперсных систем за счёт сил электростатического отталкивания.

В работе [149] исследованы свойства монозамещенного 4-сульфофенилфталоцианината меди **1.20**. Наличие в данной молекуле одной сульфогруппы не приводит к появлению водорастворимости, но



обеспечивает возможность эффективного диспергирования присадки в растворе электролита для анализа её электрокинетических характеристик.

Суспензии, содержащие 0.05 и 1.0% твёрдой фазы и 0.001-0.1 моль/л электролита (NaNO_3), были устойчивы в течение 4 дней при сохранении среднего размера частиц на уровне 90 нм. При увеличении концентрации электролита до 0,5 моль/л дисперсии теряли стабильность и в течение 3 дней средний размер агрегатов увеличивался до 270-520 нм в зависимости от содержания **1.20**. ζ -потенциал стабильных суспензий составлял (-38) – (-31) мВ, неустойчивых – (-17) – (-7) мВ. Работы [150-153] также посвящены изучению электрокинетических свойств суспензий Pcs, определению геометрических характеристик и расчёту констант взаимодействия их частиц. Таким образом, абсолютные значения электрокинетического потенциала суспензий фталоцианинов можно считать основной характеристикой их устойчивости. Стабильность дисперсных систем, однако, может быть достигнута и за счёт электронейтральных функциональных групп в молекулах Pcs или на поверхности их агрегатов.

С применением использованием МРс в качестве дисперсной фазы получены композиционные покрытия состава Cu-CoPc, Zn-CoPc, Ni-CoPc, Ni-P-CoPc [154]. Исследовано влияние катодной плотности тока, концентрация частиц Pcs в суспензиях, значений температуры и pH раствора, режима перемешивания и предварительной обработки дисперсной фазы перед

введением в раствор на качество данных покрытий [155, 156]. Проведение электроосаждения при $\text{pH} \sim 4.0$, 30°C , плотности тока 5 A/дм^2 и перемешивании со скоростью 250 об/мин позволило получить покрытие Ni-CoPc с содержанием частиц твёрдой фазы до 15%. Однако, в работе [157] при получении медных КЭП с фталоцианинатов меди, его содержание в покрытии достигало лишь 2.5% и практически не зависело от концентрации частиц в растворе (вплоть до 100 г/л), что, по мнению авторов, объяснялось наличием в выпускной форме пигмента примесей, препятствующих его эффективному внедрению в металлическую матрицу. Предварительная обработка CuPc водным раствором H_2SO_4 ($0.05\text{-}0.1 \text{ моль/л}$) при 80°C с последующей промывкой дистиллированной водой [158] позволила в итоге увеличить содержание дисперсной фазы в КЭП до 15%.

Авторами [159] установлено, что даже при небольших концентрациях дисперсной фазы в растворе ($5\text{-}10 \text{ г/л}$) содержание частиц фталоцианината кобальта в никелевом КЭП составляло 8-15%, что характеризует склонность CoPc соосаждаться с Ni в процессе электрокристаллизации. Увеличение концентрации добавки твёрдой фазы в растворе свыше $15\text{-}20 \text{ г/л}$ не приводило к дальнейшему росту её содержания в покрытии. Показано также [160, 161], что в состав таких КЭП могут включаться частицы CoPc с размерами от 0.5 до 50 мкм . Вероятно, в данном диапазоне размеров частиц влияние их величины на эффективность внедрения в покрытие нивелируется силами адгезии, удерживающими дисперсную фазу у катода.

Частицы CoPc в растворах никелирования являются заряженными за счёт адсорбированных ионов металла, что позволит им удерживаться у поверхности катода при включённом токе. Сорбированные на CoPc ионы никеля, разряжаясь в прикатодном слое, способствуют захвату твёрдых частиц в объём кристаллизующегося металла [162]. Увеличение pH раствора до 5.0 снижает поверхностное заполнение частиц CoPc ионами никеля и, как следствие, уменьшает содержание твёрдой фазы в КЭП. Увеличение температуры

электролита до 50 °С оказывает аналогичное влияние, ускоряя десорбцию ионов металла с поверхности CoPc.

Доставка частиц дисперсной фазы к катоду происходит за счёт перемешивания суспензии, а удерживание вблизи его поверхности – благодаря действию электрокинетических сил. В работе [163] измерен ζ -потенциал частиц CoPc, суспендированных в растворах, содержащих ионы никеля. В кислых (pH ~ 3.0) 0.01-0.1 М растворах сульфата никеля все дисперсные частицы имеют положительный ζ -потенциал. При уменьшении концентрации ионов никеля до 0.001 М в суспензии присутствуют как положительно, так и отрицательно заряженные частицы, что свидетельствует о недостаточном количестве ионов Ni^{2+} для адсорбции на поверхности всех частиц CoPc. С повышением pH до 6.0 в 0.1 М растворе сульфата никеля количество отрицательно заряженных частиц превосходит число положительных, и в 0.001 М растворе положительно заряженных частиц CoPc не остаётся вовсе. Для растворов с одинаковой концентрацией ионов никеля плотность заряда поверхности частиц наибольшая при минимальном содержании фталоцианината кобальта в суспензии (5 г/л). При увеличении содержания CoPc величины Гиббсовской адсорбции, заполнения поверхности ионами и плотности её заряда уменьшаются, что соответствует теории адсорбции Ленгмюра. Таким образом, можно утверждать, что состав получаемых КЭП напрямую связан с pH раствора и, как следствие, с величиной и знаком электрокинетического потенциала частиц твёрдой фазы. В сравнительно концентрированных стандартных растворах никелирования (более 1 М) частицы MPc, вероятнее всего, будут заряжены положительно.

Полученные никелевые КЭП, содержащие 15% CoPc, проявляли каталитическую активность в отношении сульфид-иона на уровне, близком к чистому порошкообразному (дисперсность 50 мкм) фталоцианинату кобальта, что делает данные покрытия потенциально пригодными для гетерофазного окисления меркаптанов и сульфидов в агрессивных щелочных стоках нефтеперерабатывающих производств [163].

Хорошие триботехнические характеристики ряда производных фталоцианина и примеры успешного создания композиционных покрытий на их основе открывают перспективы получения функциональных износостойких систем.

1.3.3.3. Молекулярные устройства на основе фталоцианинов

Способность молекул фталоцианинов к объединению в супрамолекулярные системы как между собой, так и с другими молекулами (частицами, подложками и т.д.) обуславливает перспективы создания на их основе функциональных материалов нового поколения (молекулярных сенсорных, электропроводящих, фоторефрактивных и других устройств).

Синтезу и изучению свойств замещённых Pcs, способных к супрамолекулярной ассоциации, посвящены, например, работы [80, 81, 164, 165]. Получение организованных структур на их основе осуществляется за счёт самосборки компонентов [166-170], достигаемой при электростатическом взаимодействии противоположно заряженных тонких слоёв ионов на поверхности проводника или изолятора – так называемый LbL-метода («layer-by-layer»). На Рисунке 1.24 представлен ряд возможных сочетаний компонентов таких систем. Одни из них включают электрохимически активный анионный Pс и инертный катионный полиэлектролит, другие – два электрохимически активных разноимённо заряженных компонента. Например, для самосборки композита на основе пиридил- и фосфонатсодержащих Pcs может быть использован полистиролсульфонат натрия [78]. Показано, что полученные LbL-системы на основе дисульфокислоты фталоцианината кобальта обладают каталитической активностью и могут быть использованы в аналитических целях, при электросинтезе и очистке сточных вод.

В химии супрамолекулярных ансамблей часто используются краунсодержащие соединения для обеспечения координации катионов металлов. Разработан метод иммобилизации комплексов замещённых краун-эфирными

фрагментами фталоцианинатов кобальта или никеля с ионами калия и анионом полистиролсульфоната на кварце. Эффект натрий-калиевой-селективности, обнаруженный для данных производных Pcs, обуславливает перспективы создания на основе описанных LbL-ансамблей высокотехнологичных сенсоров-оптодов [171-173], а также тонкоплёночных нелинейно-оптических устройств, обладающих фоторефрактивными свойствами [174-178].

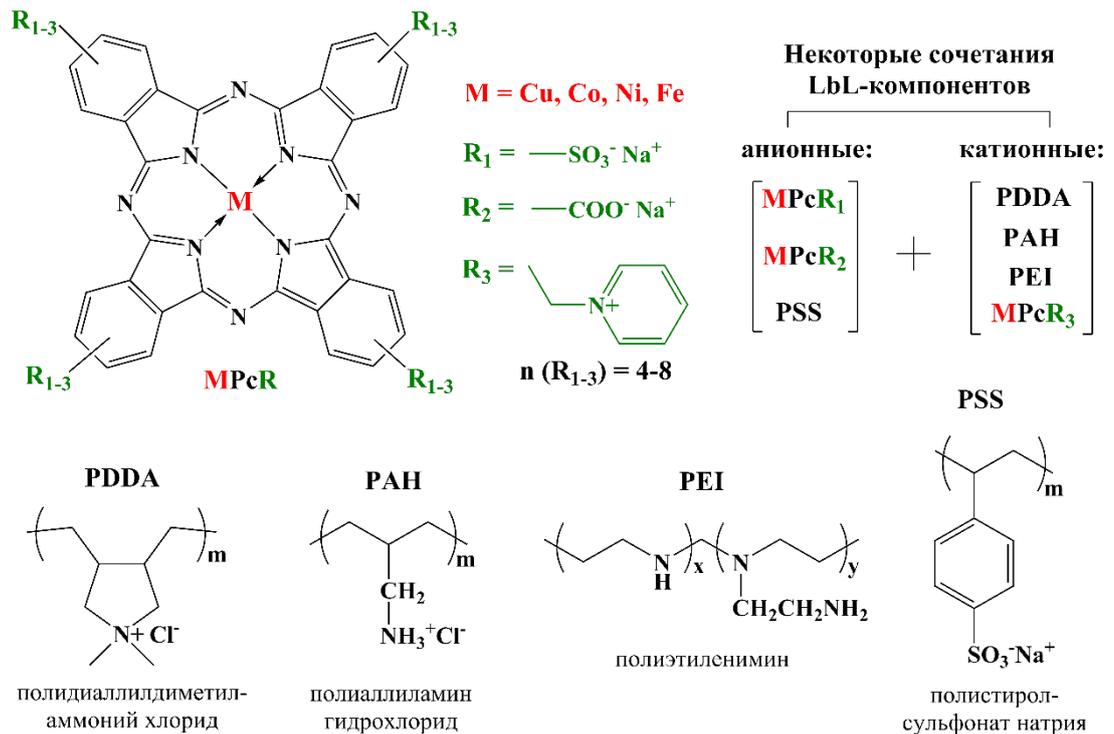


Рисунок 1.24. Некоторые возможности сочетания компонентов LbL-систем с Pcs [78].

На основе фталоцианинатов лантаноидов получены и изучены плёнки Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ), перспективные для использования в качестве оптических сенсоров [179, 180]. В растворах со сформированными ПЛБ на основе гомолептического бис-[тетра-15-краун-5]-фталоцианината церия ($\text{Ce}[\text{R}_4\text{Pc}]_2$) и гетеролептического $[\text{Pc}]\text{Ce}[\text{R}_4\text{Pc}]$ при контакте с водной субфазой происходит изменение степени окисления металлоцентра от +4 в объёме до +3 в монослое [181-183], что в свою очередь приводит к изменению расстояния между лигандами комплекса. При значительной степени агрегации молекул это вызывает модуляцию линейного размера их ансамблей на 13-15% [184]. Данный эффект может быть использован для создания молекулярного устройства,

осуществляющего механическую работу. Аналогичные исследования проведены с трёхпалубным комплексом тетра-15-краун-5-фталоцианината гадолиния $Gd_2(R_4Pc)_3$ [185].

В технологии создания новых, прежде всего, органических фотовольтаических [186, 187] материалов фталоцианины могут выступать в качестве компонентов гибридных систем, в которых их молекулы закрепляются на различных подложках и служат функциональным звеном в получаемом устройстве (Рисунок 1.25).

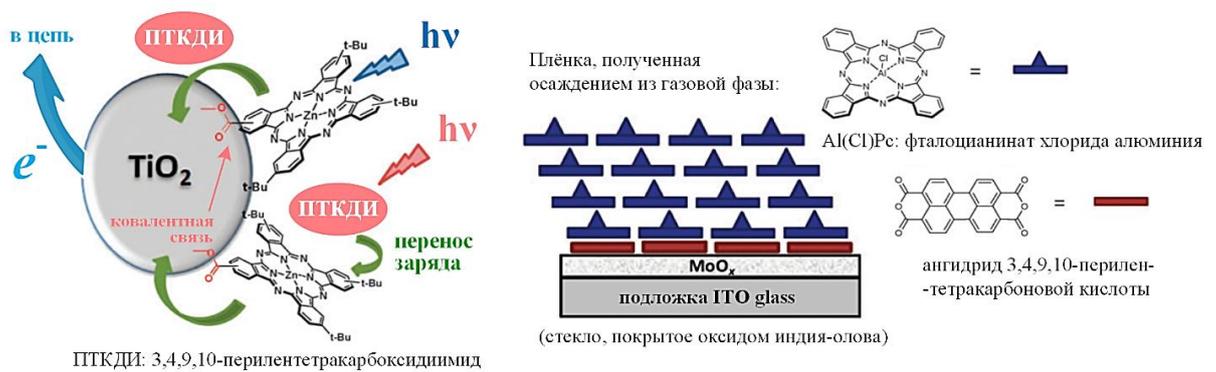


Рисунок 1.25. Примеры гибридных функциональных материалов с Pcs [186].

Закрепление Pcs на поверхности носителя обычно происходит за счёт ковалентного или нековалентного взаимодействия [188, 189]. При нековалентном связывании используется потенциал ароматической системы фталоцианинов, позволяющий им удерживаться на таких подложках, как графен и углеродные нанотрубки (УНТ) за счёт π - π -взаимодействия (Рисунок 1.26).

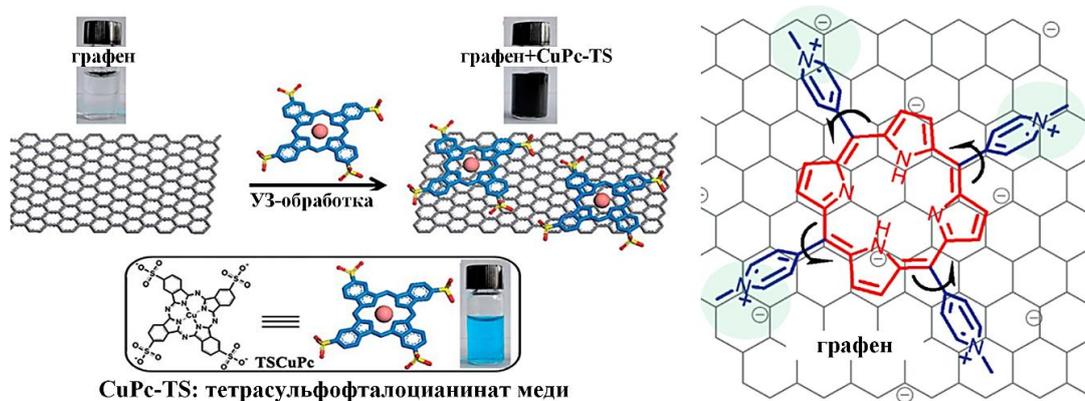


Рисунок 1.26. Нековалентное π - π -взаимодействие МГЦ с графеном [190-192].

Эффективность удерживания макроциклических молекул на графеновых поверхностях увеличивается, если в их структуру введены, например, положительно заряженные функциональные группы, способные к электростатическому взаимодействию с электроноизбыточными (несущими частично отрицательный заряд) структурами углеродных материалов данного типа [190, 191].

Для ковалентного связывания (Рисунок 1.27) применяют производные фталоцианинов, содержащие реакционноспособные функциональные группы, способные при определённых условиях вступать во взаимодействие как с углеродными материалами, так и с оксидными подложками (TiO_2 , SiO_2 и др.) [186, 188, 193].

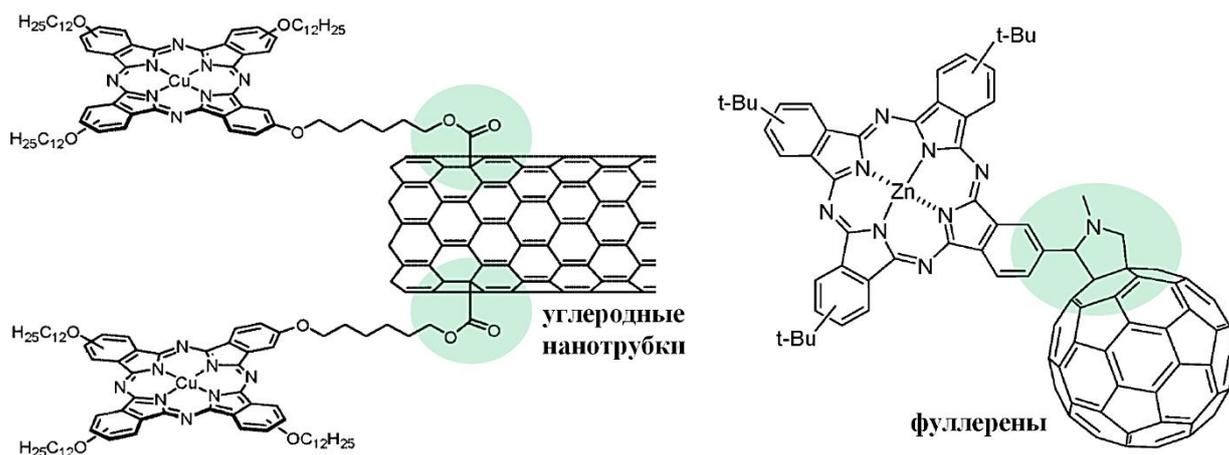


Рисунок 1.27. Ковалентное связывание Pcs с углеродными подложками [186, 188].

Как правило основным назначением фталоцианинов в подобных гибридных системах является поглощение световой энергии и эффективный перенос заряда к звену, преобразующему его в электроток [194]. В этой связи молекулы используемых в фотовольтаических материалах фталоцианиновых фотосенсибилизаторов обычно являются ассиметрично замещёнными для обеспечения переноса заряда от электронодонорных фрагментов к акцепторным (Рисунок 1.28).

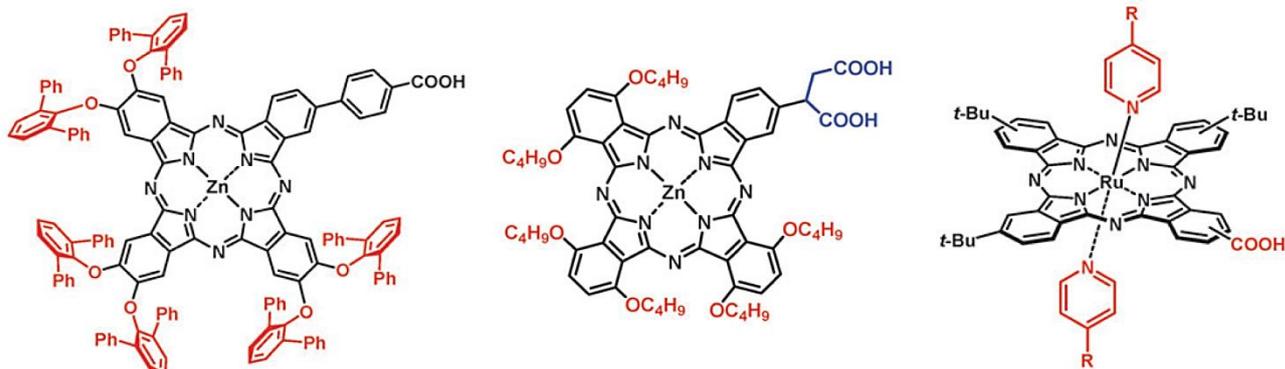


Рисунок 1.28. Примеры асимметрично замещённых Pcs-фотосенсибилизаторов [186].

В ряду фталоцианинов наибольшее значение для данной области применения имеют производные ZnPc, обладающие необходимыми фотофизическими свойствами (большим временем жизни возбуждённых состояний [28]), заметной растворимостью [25] и высокой стабильностью. Также, ввиду высокой доступности и уникальной устойчивости, в опытных образцах преобразующих солнечную энергию устройств часто используется фталоцианинат меди [188].

Подобные гибридные системы также могут быть использованы в качестве сенсорных [119, 195-196] и электрокаталитических [197, 198] материалов.

1.4. Основные выводы из обзора литературы

Фталоцианины – класс фотоактивных соединений, уникальные физико-химические свойства которых обуславливают их широкое применение в традиционных областях и для создания высокотехнологичных функциональных материалов.

Незамещённые фталоцианины и их металлокомплексы имеют сравнительно простую технологию и являются продуктами многотоннажного промышленного синтеза, однако структура их молекул и особенности формирования кристаллов ответственны за чрезвычайно низкую растворимость в большинстве сред, высокую гидрофобность и очень слабое специфическое

взаимодействие с окружающей средой. Это проявляется в трудности диспергирования Pcs в полярных системах (из-за отсутствия смачивания) и флокуляции их частиц в неполярных.

Таким образом существует необходимость разработки подходов к модифицированию базовой структуры Pcs с введением в молекулу или на поверхность образованных им частиц разных функциональных (особенно, гидрофильных) фрагментов.

Наиболее привлекательным подходом для реализации в промышленности является постсинтетическая обработка фталоцианинов, изменяющая свойства поверхности их частиц без особых структурных изменений внутри молекул. Нет сведений, что имеющий большую гибкость метод обработки поверхности замещёнными солями арилдиазония, хорошо зарекомендовавший себя при модифицировании частиц углеродных материалов, может быть применён для обработки частиц фталоцианинов.

Изменение поверхностных свойств Pcs также может быть достигнуто нехимическими подходами: например, применением поверхностно-активных веществ или инкапсулированием в полимерные оболочки с требуемыми функциональными группами. Каждый из указанных методов применяется в зависимости от назначения модифицированных продуктов. Сравнительного анализа эффективности различных подходов на примере единых образцов и в единых условиях их использования в литературе не представлено.

Наиболее доступным, стабильным и хорошо изученным представителем класса фталоцианинов является CuPc. Его различные кристаллические модификации и структурные производные используются в подавляющем большинстве областей применения Pcs, в промышленных масштабах – в основном, в качестве пигментов и красителей. В технологии получения новых каталитических и сенсорных материалов часто применяют производные CoPc, а при создании фотовольтаических систем – производные ZnPc.

Перспективным является направление применения фталоцианинов в составе высокоэффективных смазочных материалов, а также получение композиционных покрытий с улучшенными триботехническими характеристиками за счёт введения в их состав Pcs, способных к термотропному мезоморфизму на границе раздела фаз. Технология получения таких покрытий подразумевает применение стабильных суспензий фталоцианинов в водных растворах электролитов. Получение таких суспензий возможно на основе модифицированных по поверхности частиц Pcs, а анализ их стабильности – на основе информации об электрокинетических свойствах.

Таким образом, на основе анализа литературных данных для выполнения **в настоящей работе были сформулированы 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.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Получение и модифицирование фталоцианинатов металлов

2.1.1. Получение и характеристика исходных фталоцианинов

Основным объектом исследования являлся фталоцианинат меди (CuPc) β -модификации (Р.В.15:3) производства «ПАО «Пигмент» (г. Тамбов). Фталоцианинат цинка (ZnPc) предоставлен профессором Е.А. Лукьянцом (ГНЦ «НИОПИК»), фталоцианинат марганца (MnPc) и фталоцианинат хлорида галлия (GaClPc) являлись коммерческими продуктами Sigma-Aldrich. Фталоцианинаты кобальта (CoPc), олова (SnPc) и свинца (PbPc) синтезировали по следующей основной методике [199-201]: растёртую в ступке смесь фталонитрила (**1.7**) и хлорида металла в мольном соотношении 4:1 загружали в колбу с высоким дефлегматором, нагревали в токе аргона до температуры 230-240°C и выдерживали 4-5 часов; после охлаждения реакционную массу измельчали в ступке, последовательно промывали в экстракторе Сокслета петролейным эфиром, ацетоном и этанолом для удаления примесей; продукт сушили в вакууме до постоянной массы; выход MPc составлял 50-60%. Основные характеристики исследованных MPc представлены в Таблице 2.1.

Таблица 2.1. Основные характеристики исследованных MPc.

MPc	Мол. масса, г/моль	Положение основных полос поглощения
CuPc	576	740 нм (Q); 376 нм; суспензия (вода-EtOH)
ZnPc	578	670 нм (Q); 343 нм; ДМФА
CoPc	571	663 нм (Q); 326 нм; ДМФА
MnPc	567	715 нм (Q); 350 нм ДМФА
SnPc	631	690 нм (Q); 348 нм; 275 нм; ДМФА
PbPc	720	700 нм (Q); 275 нм; ДМФА
(GaCl)Pc	648	678 нм (Q); 360 нм; ДМФА

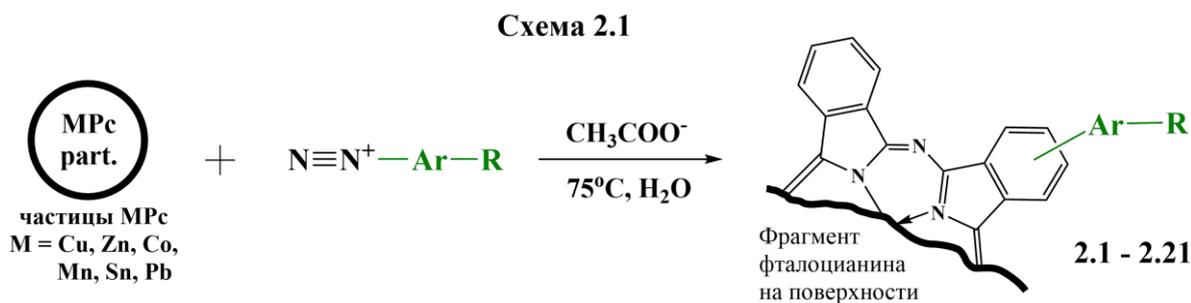
Электронные спектры поглощения (ЭСП) горячих растворов МРс в ДМФА (для CuРс – в водно-спиртовой суспензии) в видимой и УФ областях были получены на приборах Varian Cary-100 и Shimadzu UV-1800; ИК-спектры МРс в вазелиновом масле или в пресс-таблетках KBr – на приборе Shimadzu IRAffinity-1.

Анализ частиц в образцах порошков CuРс проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе JEOL JEM-1011 при степени увеличения 100x - 600000x и ускоряющем напряжении 40-100 кВ. Для подготовки пробы образец суспензии CuРс в воде распыляли (при ультразвуковом воздействии) на медную сетку, напылённую углеродом.

Удельную поверхность порошков CuРс определяли методом адсорбции N₂ при 77 К на приборе Micromeritics ASAP 2020. Результаты анализа обрабатывались по уравнению БЭТ.

2.1.2. Модифицирование фталоцианинов солями арилдиазония

Гетерофазное химическое модифицирование частиц МРс в водных суспензиях проводили при взаимодействии с замещёнными солями арилдиазония в условиях арилирования по Гомбергу-Бахману (Схема 2.1) при варьировании типа заместителя и доли загружаемого в реактор модифицирующего агента (*w*, в мас.% или *N_m*, в мол. долях). Модифицирующий агент получали диазотированием соответствующего ароматического амина.



Расшифровка обозначений модифицированных пигментов **2.1-2.21** с указанием строения вводимых функциональных групп приведена в Таблице 2.2.

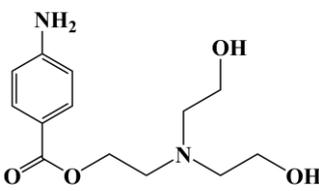
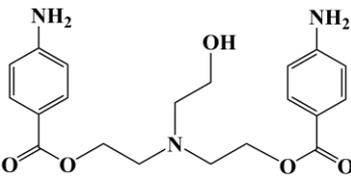
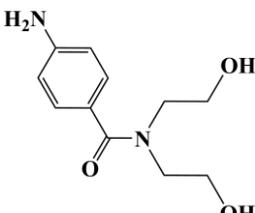
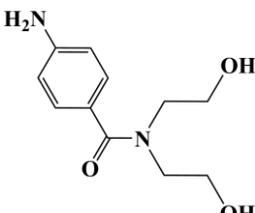
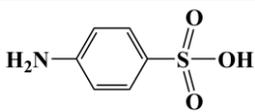
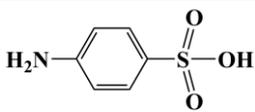
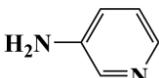
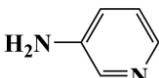
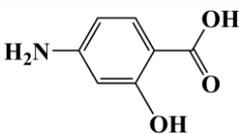
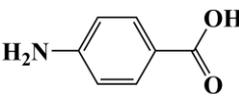
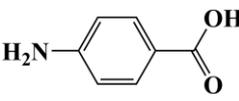
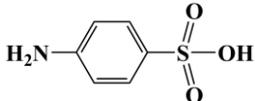
Общий метод получения модифицирующих агентов – замещённых солей арилдиазония. В охлаждённый до 0-5°C раствор амина (n моль) и соляной кислоты ($3.0n$ моль) в воде по каплям добавляли холодный водный раствор NaNO_2 ($1.2n$ моль), выдерживали массу 30 мин, после чего нейтрализовали избыток диазотирующего агента добавлением $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$. Количество исходных реагентов рассчитывали для получения от 0.5 до 100.0 мас.% соли диазония относительно массы обрабатываемого МРс.

Общий метод обработки поверхности МРс модифицирующими агентами. В стакан бисерной мельницы вносили 10 г МРс, $3n$ моль $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и 140 см^3 стеклянных шаров диаметром ~ 3 мм. Добавляли воду с расчётом на её суммарное количество после внесения всех реагентов – 150 г. Перемешивали суспензию со скоростью $150\text{-}200 \text{ мин}^{-1}$ в течение 15 мин при 20-25°C, затем по каплям добавляли раствор n моль модифицирующего агента. Увеличивали температуру до 75°C и выдерживали 2 ч. Пенообразование, вызванное выделением N_2 , устраняли добавлением 1-3 мл изопропилового или изоамилового спирта. Охлаждённую до комнатной температуры суспензию фильтровали под вакуумом, промывали пасту МРс водой и очищали от примесей ацетоном в экстракторе Сокслета. Очищенный МРс сушили до постоянной массы при 50°C и измельчали в мельнице ножевого типа в течение 45 сек, получая продукт с выходом 90-95%. Образцы ZnPc , SnPc и PbPc ввиду недостаточных количеств для обработки в бисерной мельнице подвергались модифицированию в колбе при неизменности прочих условий.

Точные соотношения реагентов для получения модифицированных МРс представлены в Приложении 1.

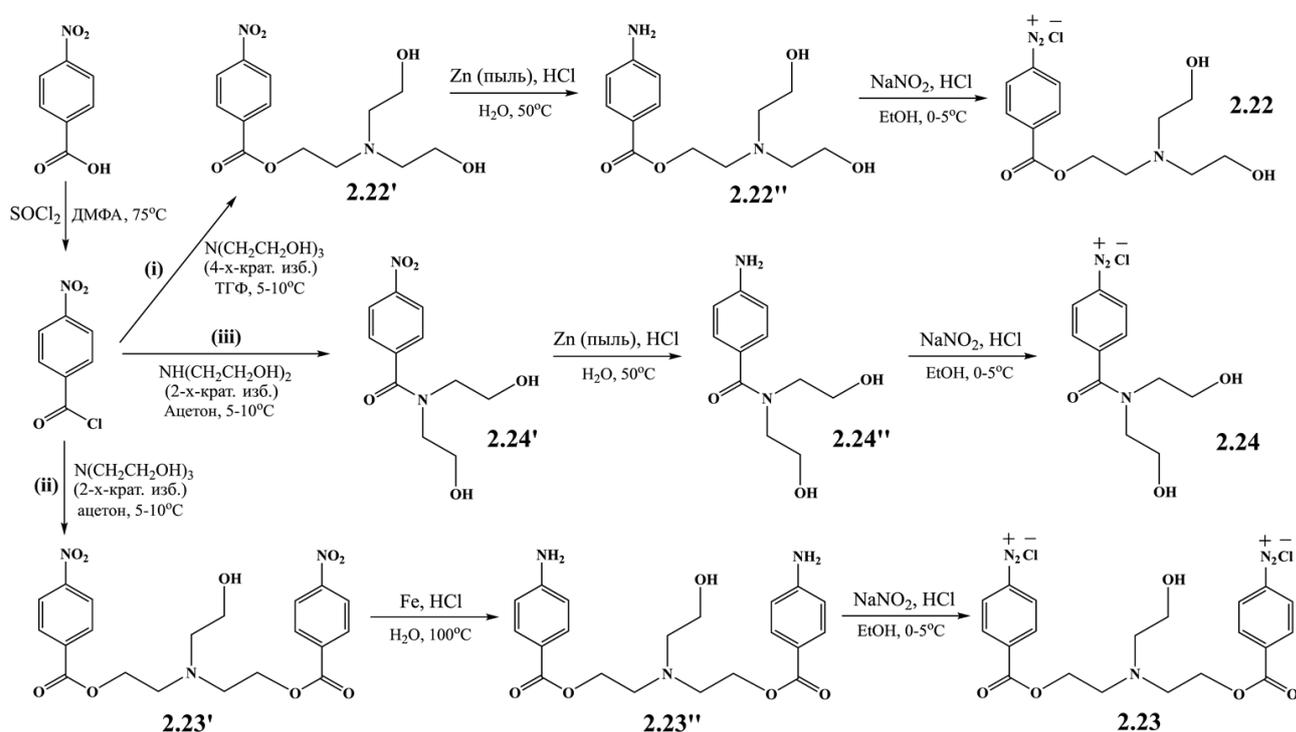
Большинство модификаторов (4-аминобензойная, сульфаниловая, 3-аминосалициловая кислоты и 3-аминопиридин) являлись коммерческими продуктами и не подвергались доочистке перед диазотированием.

Таблица 2.2. Обозначения и описание модифицированных МРСs.

№	условное обозначение	модифицирующий агент		
		исходный амин	w, мас. %	N _m , мол. доли
2.1	CuPc-OH(1)-3		3.0	0.05
2.2	CuPc-OH(2)-3		3.0	0.04
2.3	CuPc-OH(3)-3		3.0	0.06
2.4	CuPc-OH(3)-50		50.0	1.00
2.5	CuPc-SO ₃ H-0.5		0.5	0.01
2.6	CuPc-SO ₃ H-3		3.0	0.08
2.7	CuPc-N-3		3.0	0.12
2.8	CuPc-N-25		25.0	1.00
2.9	CuPc-COOH/OH-3		3.0	0.09
2.10	CuPc-COOH-0.5		0.5	0.02
2.11	CuPc-COOH-1.5		1.5	0.05
2.12	CuPc-COOH-3		3.0	0.09
2.13	CuPc-COOH-6		6.0	0.19
2.14	CuPc-COOH-10		10.0	0.31
2.15	CuPc-COOH-30		30.0	0.94
2.16	CuPc-COOH-100		100.0	3.12
2.17	ZnPc-COOH-3		3.0	0.09
2.18	SnPc-COOH-3		3.0	0.10
2.19	PbPc-COOH-3		3.0	0.12
2.20	CoPc-COOH-3		3.0	0.09
2.21	CoPc-SO ₃ H-10		10.0	0.26

Модифицирующие агенты, содержащие разветвлённые гидроксиэтильные фрагменты (2.22-2.24), были синтезированы на основе производных 4-нитробензойной кислоты по Схеме 2.2, включавшей следующие основные стадии: получение хлорангидрида 4-нитробензойной кислоты для последующего ацилирования ди-/триэтанолamina, восстановление нитрогруппы в полученном амиде/эфире до аминогруппы, диазотирование ариламина. Контроль полноты протекания реакций осуществляли тонкослойной хроматографией на пластинах «Silufol UV-254».

Схема 2.2



Для нитросоединений 2.22'-2.24' и аминов 2.22''-2.24'', диазотированием которых получены модификаторы для пигментов, были зарегистрированы спектры ЯМР ^1H в ДМСО- d_6 на приборе Bruker Avance TM-300 с рабочей частотой 300 МГц. В качестве стандарта использовались сигналы остаточных протонов растворителя (2.5 м.д.). Масс-спектры получены на приборе LKB-2000 с системой прямого ввода образца и энергией ионизирующих электронов 70 эВ.

Получение хлорангидрида 4-нитробензойной кислоты $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{NCl}$. Смесь 3.0 г (18.0 ммоль) 4-нитробензойной кислоты, 4.9 г (41.3 ммоль) SOCl_2 и 0.5 мл ДМФА перемешивали при кипении в течение 2 ч. Избыток SOCl_2 отгоняли при

пониженном давлении, остаток перекристаллизовывали из н-гексана. Получали 3,27 г (98%) продукта в виде светло-жёлтых кристаллов с т. пл. 75-77°C (лит. т. пл. 75°C [202]).

(i) *Получение хлорида 4-((2-(бис(2-гидроксиэтил)амино)этоксикарбонил)-фенилдиазония* $C_{13}H_{18}N_3O_4Cl$ (**2.22**). В охлаждённый до 5°C раствор 10.7 г (71.9 ммоль) триэаноламина в 200 мл ТГФ в течение 1 ч при перемешивании прикапывали раствор 3.3 г (17.6 ммоль) хлорангидрида 4-нитробензойной кислоты в 100 мл ТГФ, поддерживая температуру не выше 10 °C. Далее реакционную массу отфильтровывали от гидрохлорида триэаноламина (3.1 г), фильтрат упаривали при пониженном давлении, получая 2.7 г (51%) нитросоединения **2.22'** в виде жёлтого масла. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 8.34 (д; J = 8.8 Гц; 2H; H-Ar), 8.19 (д; J = 8.8 Гц; 2H; H-Ar), 4.37 (т; J = 5.9 Гц; 2H; CH₂OC(O)Ph), 3.44 (т; J = 6.3 Гц; 4H; 2CH₂OH), 2.92 (т; J = 5.9 Гц; 2H; CH₂N), 2.64 (т; J = 6.2 Гц; 4H; 2CH₂NR). Масс-спектр m/z (I, %): 267 [M-CH₂OH]⁺ (99), 194 [O₂N-C₆H₄-COOC₂H₄]⁺ (100), 150 [O₂N-C₆H₄-CO]⁺ (42), 118 [CH₂N(C₂H₄OH)₂]⁺ (60), 45 [C₂H₄OH]⁺ (37). К 2.6 г (8.8 ммоль) нитросоединения **2.22'** добавляли 1.3 г (24.9 ммоль) NH₄Cl, 50 мл воды, 5.3 г (82.2 ммоль) цинковой пыли и при перемешивании прикапывали конц. соляную кислоту до уровня pH ~ 3. Массу перемешивали при 50°C в течение 2 ч, поддерживая уровень pH ~ 3-4, нейтрализовали добавлением Na₂CO₃ и отфильтровывали осадок. Продукт восстановления из фильтрата экстрагировали этилацетатом (3 x 15 мл). Экстракт упаривали при пониженном давлении, получая 0.80 г (89%) амина **2.22''** в виде жёлтого масла. Вычислено, %: C 58.19, H 7.51, N 10.44. Найдено, %: C 58.23, H 7.48, N 10.50. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 7.62 (д; J = 8.8 Гц; 2H; H-Ar), 6.55 (д; J = 8.6 Гц; 2H; H-Ar), 5.95 (с; 2H; NH₂), 4.19 (т; J = 5.9 Гц; 2H; CH₂OC(O)Ar), 3.43 (т; J = 6.3 Гц; 4H; CH₂OH), 2.83 (т; J = 6.0 Гц; 2H; CH₂N), 2.62 (т; J = 6.2 Гц; 4H; CH₂NR). Масс-спектр m/z (I, %): 237 [M-CH₂OH]⁺ (14), 164 [H₂N-C₆H₄-COOC₂H₄]⁺ (25), 120 [H₂N-C₆H₄-CO]⁺ (100), 45 [C₂H₄OH]⁺ (56).
Необходимое для проведения модифицирования МРС количество амина **2.22''**

растворяли в этиловом спирте и диазотировали по основной методике с получением соли арилдиазония **2.22**.

(ii) Получение хлорида 4,4'-((((2-гидроксиэтил)азанедирил)бис(этан-2,1-дил))бис-(окси))-бис(карбонил)) дифенилдиазония $C_{20}H_{21}N_5O_5Cl_2$ (**2.23**). В охлаждённый до 5 °С раствор 6.2 г (42.0 ммоль) триэтанолamina в 50 мл ацетона прикапывали в течение 1 часа раствор 3.8 г (21.0 ммоль) хлорангидрида 4-нитробензойной кислоты в 20 мл ацетона, поддерживая температуру не выше 10 °С. Далее реакционную массу отфильтровывали от гидрохлорида триэтанолamina, фильтрат упаривали при пониженном давлении, образующийся осадок перекристаллизовывали из этилового спирта. Получали 1.6 г (22%) нитросоединения **2.23'** в виде кристаллов жёлтого цвета. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 8.22 (д; J = 8.5 Гц; 4H; H-Ar), 8.06 (д; J = 8.4 Гц; 4H; H-Ar), 4.37 (т; J = 5.6 Гц; 4H; 2CH₂OC(O)Ph), 3.49 (т; J = 6.4 Гц; 2H; CH₂OH), 2.97 (т; J = 5.6 Гц; 4H; 2CH₂N), 2.71 (т; J = 6.3 Гц; 1.5H; CH₂NR₂), 2.65 (т; J = 6.2 Гц; 0.5H; CH₂N). Масс-спектр m/z (I, %): 416 [M-CH₂OH]⁺ (31), 267 [O₂N-C₆H₄-COOC₂H₄-N(C₂H₄OH)-CH₂]⁺ (50), 194 [O₂N-C₆H₄-COOC₂H₄]⁺ (100), 150 [O₂N-C₆H₄-CO]⁺ (46). 1.5 г (4.5 ммоль) нитросоединения **2.23'** небольшими порциями вносили в 50 мл кипящей воды в присутствии 6.0 г (103.9 ммоль) железных стружек, предварительно активированных конц. HCl, и выдерживали в течение 2 часов. Затем добавляли 0.1 г (0.9 ммоль) Na₂CO₃, охлаждали массу до 0-5 °С, отстаивали без перемешивания и декантировали водный слой. Продукт экстрагировали кипящим изопропиловым спиртом (3 × 10 мл × 15 мин). Собранные фракции упаривали при пониженном давлении, получая 0.6 г (17%) амина **2.23''** в виде масла светло-жёлтого цвета. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 7.68 (уш. с; 4H; H-Ar), 6.45-6.70 (м; 4H; o-H-Ar), 6.06 (уш. с; 4H; 2NH₂), 5.43 (уш. с; 1H; OH), 4.58 (уш. с; 4H; 2CH₂OC(O)Ar), 3.84 (уш. с; 2H; CH₂OH), 3.68 (уш. с; 4H, 2CH₂N), 3.40 (уш. с; 2H, CH₂NR₂). Масс-спектр m/z (I, %): 356 [M-CH₂OH]⁺ (3), 250 [H₂N-C₆H₄-COOC₂H₄-N(C₂H₄O)-CH₂]⁺ (4), 164 [H₂N-C₆H₄-COOC₂H₄]⁺ (28), 120 [H₂N-C₆H₄-CO]⁺ (100), 45 [C₂H₄OH]⁺ (10). Необходимое для проведения

модифицирования МРС количество амина **2.23''** растворяли в этиловом спирте и диазотировали по основной методике с получением соли арилдиазония **2.23**.

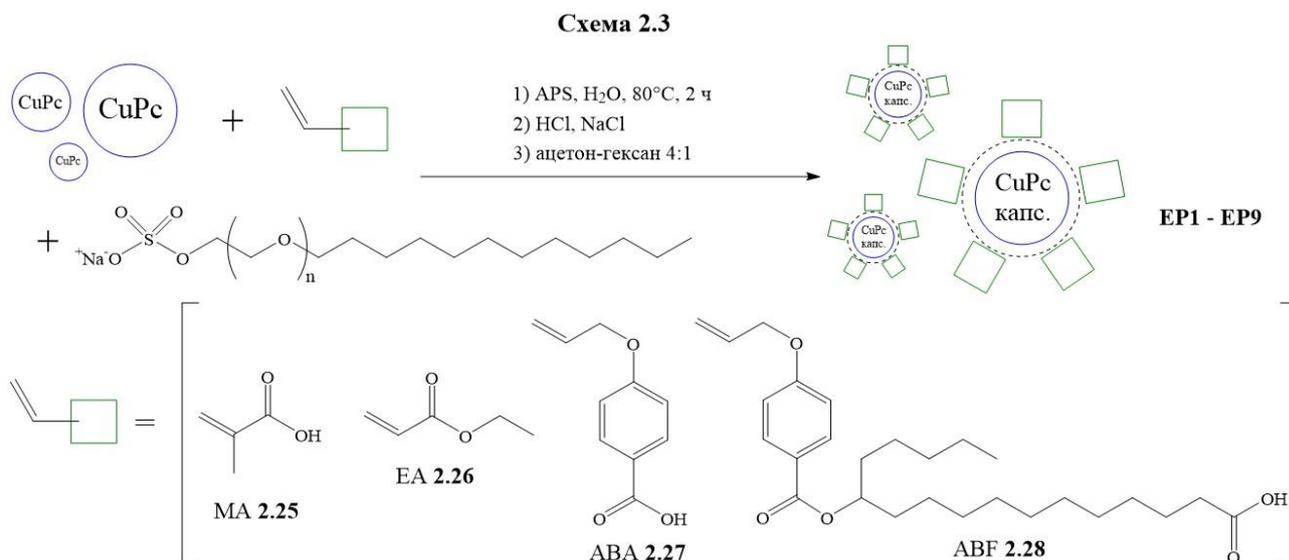
(iii) Получение хлорида 4-(бис(2-гидроксиэтил)карбамоил) фенилдиазония $C_{11}H_{14}N_3O_3Cl$ (**2.24**). В охлажденный до 5 °С раствор 5.7 г (53.9 ммоль) диэтанолamina в 200 мл ацетона в течение 1 ч прикапывали при перемешивании раствор 5.0 г (26.9 ммоль) хлорангидрида 4-нитробензойной кислоты в 50 мл ацетона, поддерживая температуру не выше 10 °С. Далее реакционную массу отфильтровывали от гидрохлорида диэтанолamina, фильтрат упаривали при пониженном давлении, к остатку добавляли воду, выпавший осадок отфильтровывали, фильтрат упаривали при пониженном давлении, получая 4.6 г (68%) нитросоединения **2.24'** в виде кристаллов жёлтого цвета. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 8.27 (д; J = 8.4 Гц; 2H; H-Ar), 7.66 (д; J = 8.4 Гц; 2H; H-Ar), 3.64 (т; J = 5.4 Гц; 2H; $\underline{CH_2OH}$), 3.54 (т; J = 6.0 Гц; 2H; $\underline{CH_2OH}$), 3.44 (т; J = 5.8 Гц; 2H; CH_2), 3.26 (т; J = 5.8 Гц; 2H; CH_2). Масс-спектр m/z (I, %): 223 [$M-CH_2OH$] $^+$ (33), 194 [$O_2N-C_6H_4-CON(CH_2)_2$] $^+$ (37), 150 [$O_2N-C_6H_4-CO$] $^+$ (100), 104 [$N(C_2H_4OH)_2$] $^+$ (66). К 4.0 г (15.7 ммоль) нитросоединения **2.24'** добавляли 1.0 г (18.7 ммоль) NH_4Cl , 65 мл воды, 5.0 г (78.4 ммоль) цинковой пыли и при перемешивании прикапывали конц. HCl до уровня pH ~ 3. Массу перемешивали при 50 °С в течение 2 ч, поддерживая уровень pH ~ 3-4, нейтрализовали добавлением Na_2CO_3 и отфильтровывали осадок. Водный раствор упаривали при пониженном давлении, к остатку добавляли ацетон, отфильтровывали выпавший осадок, фильтрат упаривали при пониженном давлении, получая 3.2 г (90%) амина **2.24''** в виде масла. Вычислено, %: С 58.91, Н 7.19, N 12.49. Найдено, %: С 58.86, Н 7.25, N 12.40. 1H ЯМР (300 МГц, ДМСО- d_6) δ , м.д.: 7.14 (д; J = 8.1 Гц; 2H, H-Ar), 6.54 (д; J = 8.2 Гц; 2H; H-Ar), 5.37 (с; 2H; NH_2), 3.54 (т; J = 6.1 Гц; 4H; $\underline{CH_2OH}$), 3.44 (т; J = 6.2 Гц; 4H; CH_2). Масс-спектр m/z (I, %): 224 [M] $^+$ (3), 193 [$M-CH_2OH$] $^+$ (5), 180 [$H_2N-C_6H_4-CONC_2H_4OH$] $^+$ (4), 120 [$H_2N-C_6H_4-CO$] $^+$ (100). Необходимое для проведения модифицирования МРС количество амина **2.24''**

растворяли в этиловом спирте и диазотировали по основной методике с получением соли арилдиазония **2.24**.

2.1.3. Модифицирование фталоцианинов инкапсулированием в полимерные оболочки и с применением ПАВ

На основе CuPc получена серия образцов пигментов (**EP1-EP9**), частицы которых внедрены в гидрофильные полимерные плёнки (капсулы) на основе ряда мономеров: метакриловой кислоты (**MA**, **2.25**), этилакрилата (**EA**, **2.26**), аллилоксибензойной кислоты (**ABA**, **2.27**) и её производного (**ABF**, **2.28**).

Процесс инкапсулирования проводили при эмульсионной полимеризации мономеров в водной среде и в присутствии частиц CuPc (Схема 2.3). В качестве эмульгатора для мономеров и смачивателя для гидрофобных частиц пигмента выступал лауретсульфат натрия (SLES), в качестве инициатора полимеризации – персульфат аммония (APS). В Таблице 2.6 приведены обозначения полученных образцов, соотношение мономеров, использованных для инкапсулирования частиц CuPc, а также некоторые примечания по синтезу.



Общая методика проведения инкапсулирования частиц CuPc. Суспензию пигмента получали диспергированием CuPc совместно с мономером (или их смесью) в водном растворе эмульгатора (SLES, 2.5 мас.%) с помощью бисерной

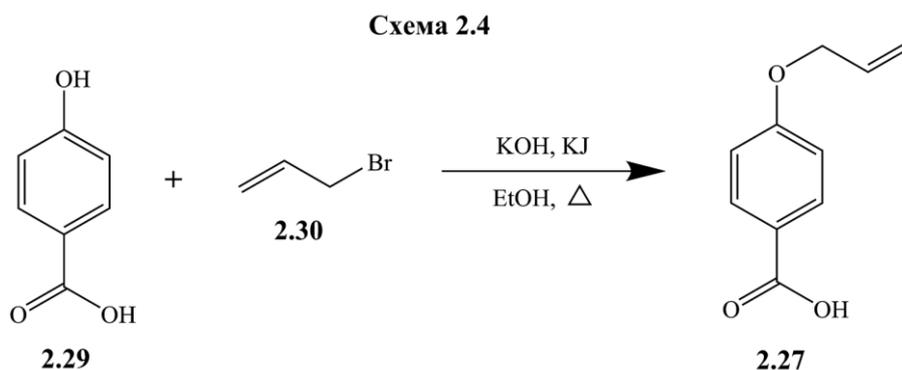
мельницы (1 ч, $d_{ш} = 3$ мм, 150 мин^{-1}). Далее переносили суспензию в колбу и нагревали до $80 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем вводили водный раствор инициатора (APS, 2.0% от массы мономеров) и интенсивно перемешивали 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляли конц. соляную кислоту до pH 2, NaCl (5.0% от массы смеси), трёхкратный избыток осадителя (смеси ацетон-гексан, 4:1 по объёму) и переносили в делительную воронку. Через 2 ч верхний слой, содержащий пигмент, отфильтровывали под вакуумом и промывали осадок дистиллированной водой и изопропиловым спиртом, после чего очищали экстракцией этиловым спиртом в аппарате Сокслета в течение 10 ч, высушивали при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ и измельчали в мельнице ножевого типа в течение 45 сек, получая продукт с выходом более 95%.

Таблица 2.6. Образцы инкапсулированных CuPc и составы смесей мономеров.

Обозн.	Соотношение (мас.) мономеров		$\frac{m(\text{мономеров})}{m(\text{CuPc})}, \%$	Примечания
EP1	MA	1.0	10	---
	EA	4.0		
EP2	MA	1.0	50	---
	EA	4.0		
EP3	MA	1.0	50	---
	EA	1.0		
EP4	MA	2.3	100	---
	EA	1.0		
EP5	MA		200	---
EP6	MA	1.0	50	Использовали модифицированный CuPc-COON-30 (Раздел 2.1.2); продукт не подвергали сушке, получали в виде 2.5 мас.% водной суспензии.
	EA	1.0		
EP7	MA	1.0	50	Полимеризацию проводили в бисерной мельнице. Продукт не подвергали сушке, получали в виде 2.0 мас.% водной суспензии.
	EA	1.0		
EP8	ABA *		50	* 4-аллилоксибензойная кислота
EP9	ABF **		50	** мономер на основе 4-аллилоксибензойной и 12-гидроксистеариновой кислот

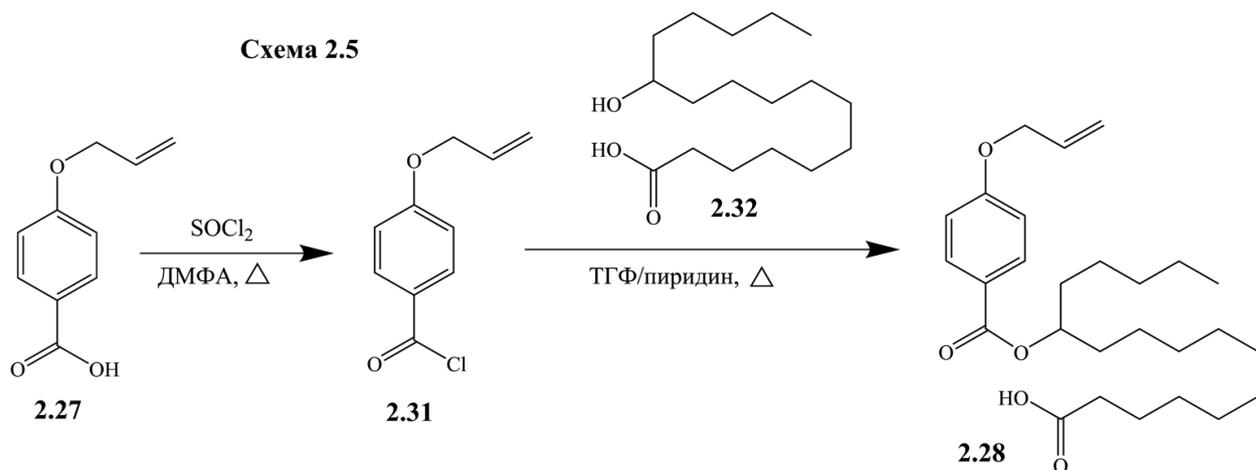
Мономеры МА и ЕА являлись коммерческими продуктами Sigma-Aldrich; мономеры АВА и АВФ были синтезированы на основе коммерческой 4-гидроксибензойной кислоты (схемы 2.4-2.5).

Получение 4-аллилоксибензойной кислоты (АВА) 2.27, $C_{10}H_{10}O_3$, Схема 2.4. Смесь 0.10 моль 4-гидроксибензойной кислоты **2.29**, 0.24 моль KOH, 0.60 моль KJ в 150 мл этилового спирта перемешивали 2 ч при 25°C, затем вносили 0.1 моль аллилбромид **2.30** и кипятили в течение 24 ч. Растворитель упаривали при пониженном давлении, остаток растворяли в воде, добавляли конц. соляную кислоту до pH 2, выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом и перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход **2.27** 90%, $T_{пл.}$ 165°C (лит. [203] 164-165°C).



Получение 12-((4-(аллилокси)бензоил)окси)гептадекановой кислоты (АВФ) 2.28, $C_{27}H_{42}O_5$, Схема 2.5. Смесь 0.02 моль 4-аллилоксибензойной кислоты **2.27**, 0.04 моль хлористого тионила и 1-2 капли ДМФА кипятили ($\sim 76^\circ\text{C}$) в течение 2 ч. Избыток SOCl_2 упаривали при пониженном давлении, остаток растворяли в смеси ТГФ и пиридина (9:1 об.), добавляли 0.02 моль 12-гидроксистеариновой кислоты **2.32** и перемешивали при кипении 6 ч. После охлаждения до комнатной температуры массу выливали в воду, выпавший осадок отфильтровывали и промывали этиловым спиртом и петролейным эфиром. Выход **2.28** 60%, $T_{пл.}$ 71°C. ^1H ЯМР (300 МГц, $\text{DMSO-}d_6$) δ , м.д.: 10.34 (уш. с; 1H; C(O)OH), 7.73 (д; 2H; H-Ar), 6.79 (д; 2H; H-Ar), 6.11 (м; 1H; $\text{HC}=\text{CH}_2$), 5.44-5.30 (м; 2H; $\text{HC}=\text{CH}_2$), 4.71 (д; 2H; CH_2OAr), 4.35 (м; 1H; $\text{CH(O)(CH}_2\text{)CH}_2$), 2.19 (т; 2H;

$\underline{\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}}$, 1.75 (м; 4H; $\text{CH}(\text{O})(\underline{\text{CH}_2})_2$), 1.48 (м; 2H; $\underline{\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OH}}$), 1.30-1.25 (м; 20H; $\text{CH}_3(\underline{\text{CH}_2})_3\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_2(\underline{\text{CH}_2})_7$), 0.82 (м; 3H; $\text{CH}_2\underline{\text{CH}_3}$).



Для сравнения был подготовлен образец S1, содержащий CuPc, модифицированный ПАВ (лауретсульфата натрия) без добавления мономеров, по следующей методике: 5.0 мас.% суспензию необработанного CuPc в 2.5 мас.% водном растворе ПАВ перемешивали в бисерной мельнице при комнатной температуре в течение 1 часа.

2.2. Методы анализа модифицированных фталоцианинов

2.2.1. Анализ электрокинетических свойств фталоцианинов

Электрокинетические свойства (ζ -потенциал, средний гидродинамический размер частиц) исходных и модифицированных пигментов исследовали, в зависимости от ряда сравниваемых образцов, для их 0.0025-0.1 мас.% суспензий в дистиллированной воде в присутствии электролита (0.1 М NaCl или KCl) методом динамического светорассеяния (ДСР). Приготовление суспензий осуществляли при механическом диспергировании (10000 мин^{-1} , ИКА Т-25 Ultra Turrax) с последующей ультразвуковой обработкой (УЗДН-А, 1 мин, 22 кГц, 130 Вт).

При сравнении образцов водных суспензий обработанных пигментов с исходным сильно гидрофобным материалом, в качестве смачивателя

использовали минимальные добавки изопропилового спирта (до 0.5 мас.%). При необходимости перед диспергированием пигмента производили регулирование показателя pH среды добавлением 0.1 М растворов NaOH или HCl.

Анализ проводили на приборе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). ζ -потенциал определяли в процессе электрофореза дисперсии в U-образной капиллярной кювете при пропускании излучения He-Ne лазера с углом детектирования 13°. Распределение по размерам частиц образцов определяли аналогично, но с углом детектирования 173°. Температура образцов составляла $20 \pm 0.1^\circ\text{C}$.

В ряде случаев модифицирования пигментов происходило образование стойких трудноразделимых водных суспензий (например, для образцов инкапсулированных CuPc EP6 и EP7, а также для суспензии S1, содержащей ПАВ), которые подвергали анализу и сравнению отдельно от прочих образцов данной серии.

Во всех случаях образцами сравнения служили водные суспензии немодифицированного пигмента, полученные в аналогичных для каждой серии условиях.

2.2.2. Анализ седиментационной устойчивости фталоцианинов

Сравнение коллоидной стабильности водных суспензий необработанных и модифицированных пигментов проводили при оценке скорости седиментации их частиц во времени.

Для подготовки образца к навеске 0.1 г (с точностью до 0.02 г) МРс добавляли 10.0 мл изопропилового спирта, перемешивали на магнитной мешалке при 50°C в течение 40 мин и далее подвергали ультразвуковой обработке в течение 15 мин (при выходной мощности УЗ-ванны 50 Вт). Полученную спиртовую суспензию количественно (с помощью дистиллированной воды) переносили в мерный цилиндр объемом 250 мл и при непрерывном

перемешивании разбавляли дистиллированной водой до объёма 200 мл. Протекание процесса седиментации регистрировали с помощью фотосъёмки.

В ряде случаев по мере седиментации частиц измеряли оптическую плотность суспензий пигментов, подвергавшихся центрифугированию. Приготовление суспензий осуществляли аналогично вышеописанной методике. Во время центрифугирования при 3000 мин^{-1} каждые 5-60 мин (в зависимости от наблюдаемой скорости осаждения) отбирали по 1.0 мл пробы верхнего слоя суспензии, разбавляли её дистиллированной водой в 20 раз и регистрировали значение оптической плотности (D , абс. ед.) в кювете с $l = 1 \text{ см}$ (в кювете сравнения – H_2O) в диапазоне длин волн 315-750 нм на фотометре КФК-2 (мод. УХЛ 4.2). По полученным данным (Приложение 2) была построена зависимость оптической плотности (Q -полосы) от времени центрифугирования $D_{max} = f(\tau)$.

На основании информации об оптической плотности суспензий CuPc, обработанных разным количеством модифицирующего агента (Раздел 2.1.2), оценивали эффективность проведения такой обработки.

2.2.3. Анализ введённых функциональных групп на поверхности пигментов

Для серии фталоцианинатов меди **2.10-2.16**, модифицированных различным количеством арилдиазониевого модификатора на основе АБК (Таблица 2.2, Раздел 2.1.2), была проведена количественная оценка закреплённых карбоксифенильных групп. Анализ был основан на нейтрализации раствора основания кислыми группами CuPc, взятого в недостатке, с последующим титрованием остатка основания раствором кислоты. Содержание кислых групп определяли по разнице объёмов титранта, израсходованного на анализ необработанного и модифицированного образцов.

Опробован ряд подходов к анализу, включающий титрование в водной и неводной средах с индикаторным и потенциометрическим детектированием

точки эквивалентности, а также выполнение анализа в суспензиях пигмента и после отделения твёрдой фазы центрифугированием.

При анализе интенсивно окрашенных водных суспензий фталоцианинов применяли метод потенциометрического титрования с рабочим стеклянным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения на приборе «Иономер универсальный ЭВ-74». Данный подход также использовали при анализе окрашенных фугатов после разделения фаз суспензий Рсc центрифугированием.

Анализ в неводной среде как правило проводили после центрифугирования образцов суспензий. В данном случае фугаты были бесцветными, что позволяло применять индикаторное определение точки эквивалентности.

Во всех вариантах анализа температура образцов составляла $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Описания использованных методик титрования приведены ниже.

Способ 1. Титрование низкоконцентрированной водной суспензии CuPc без разделения фаз. Путём перемешивания на магнитной мешалке вводили 0.3 г (с точностью до 0.0002 г) CuPc в 10.0 мл 0.1М раствора NaOH в воде. Для облегчения диспергирования необработанного пигмента во все сравниваемые образцы добавляли 0.5-1.0 мл изопропилового спирта. После перемешивания суспензий в течение 30 мин проводили их ультразвуковую обработку в течение 15 мин (при выходной мощности УЗ-ванны 50 Вт). Потенциометрическое титрование суспензий проводили 0.1М раствором соляной кислоты в воде, регистрируя зависимость значения разности потенциалов (ΔE , мВ) от объёма добавляемого титранта. Точку эквивалентности (т.э.) определяли анализом дифференциальной кривой титрования в координатах $(\Delta E/\Delta V) = f(V)$ как максимум при $V_{\text{т.э.}}$.

Способ 2. Титрование фугата после разделения концентрированной спиртовой суспензии CuPc. Путём перемешивания на магнитной мешалке

вводили 2.0 г (с точностью до 0.002 г) CuPc в 20.0 мл 0.1М ($K=1.6400$) раствора¹ NaOH в этиловом спирте. После перемешивания суспензии в течение 30 мин проводили ультразвуковую обработку в течение 15 мин (при выходной мощности УЗ-ванны 50 Вт) и далее центрифугирование при 2500-3000 мин⁻¹ от 30 мин до 2 часов. Отбирали из верхнего слоя 10.0 мл фугата и разбавляли 20.0 мл этилового спирта. Потенциометрическое титрование суспензий проводили 0.1М раствором соляной кислоты в воде, регистрируя зависимость значения разности потенциалов (ΔE , мВ) от объёма добавляемого титранта. Точку эквивалентности (т.э.) определяли анализом дифференциальной кривой титрования в координатах $(\Delta E/\Delta V) = f(V)$ как максимум при $V_{т.э.}$ (с учётом исходного объёма добавленного раствора NaOH).

Способ 3. Анализ в неводной среде. Образцы для анализа готовили перемешиванием на магнитной мешалке 2.0 г (с точностью 0.002 г) CuPc в 20.0 мл *o*-ксилола с введением 2.0 г (с точностью 0.0002 г) 10.0 мас.% раствора морфолина в *o*-ксилоле. После перемешивания в течение 1 ч суспензию центрифугировали 30 мин при 3000 мин⁻¹. Отобранную из верхнего слоя аликвоту фугата (10.0 мл) разбавляли 10.0 мл смеси *o*-ксилола и уксусной кислоты (4:1 об.) и титровали 0.1М ($K=1.0014$) раствором² HClO₄ в уксусной кислоте в присутствии индикатора (0.2 мас.% уксуснокислого раствора основного фиолетового К) до изменения окраски от фиолетовой к жёлтой. Найденное значение $V_{т.э.}$ пересчитывали на исходный объём добавленного амина. Проверочное потенциометрическое титрование проводилось аналогично вышеописанным методикам.

Первичные результаты титриметрического анализа представлены в Приложении 3.

¹ раствор готовили перемешиванием NaOH в этиловом спирте (95%) при 50°C в течение 2 ч; после охлаждения и фильтрования раствор переносили в мерную колбу и корректировали его объём; титр раствора (K) определяли по возогнанной бензойной кислоте в присутствии индикатора (1 мас.% раствор фенолфталеина в EtOH).

² раствор готовили смешиванием в мерной колбе хлорной кислоты (65%), уксусной кислоты и уксусного ангидрида (в количестве, необходимом для нейтрализации воды, содержащейся в исходном растворе HClO₄); после корректирования объёма раствора его титр (K) определяли по дифенилгуанидину в смеси *o*-ксилол-уксусная кислота (4:1 об.) и в присутствии индикатора (0,2 мас.% уксуснокислого раствора основного фиолетового К).

2.2.4. Анализ технических характеристик пигментов

В данном разделе описаны стандартные методы анализа технических характеристик пигментов, позволяющие косвенно судить о степени дисперсности и химической природе поверхности их частиц. Перед проведением испытаний данной группы образцы исследуемых пигментов высушивали в течение 2 ч при 70 °С, охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры и просеивали через сито 500 мкм для разрушения крупных агломератов. Необходимую для проведения анализа посуду обезжировали спиртом или ацетоном и высушивали в течение 2 ч при 100 °С.

2.2.4.1. Определение насыпного объёма и кажущейся плотности

Анализ выполняли по стандартной методике [204].

Навеску 1.0 г (с точностью до 0.01 г) образца количественно переносили в мерный цилиндр объёмом 25 см³ с помощью воронки, закреплённой на расстоянии 20 мм от верхнего края стенок цилиндра, без продавливания, встряхивания или иных механических воздействий. Затем осторожно выравнивали поверхность образца шпателем и фиксировали объём пигмента по мерной шкале цилиндра.

Насыпной объём ($V_{\text{нас}}$) определяли по формуле:

$$V_{\text{нас}} = \frac{V'}{m_1 - m_0}, \quad (2.1)$$

где: V' – объём пигмента (см³), m_0 , m_1 – массы пустого и заполненного цилиндров соответственно (г).

После определения насыпного объёма цилиндр встряхивали в течение 1 мин для уплотнения образца, фиксируя значение уплотнённого объёма по мерной шкале. Встряхивание прекращали, когда расхождение между последними значениями V не превышало 0.2 см³.

Кажущуюся плотность ($\rho_{\text{каж}}$) пигмента определяли по формуле:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_1 - m_0}{V''}, \quad (2.2)$$

где: V'' – объем пигмента после уплотнения (см^3), m_0 , m_1 – массы пустого и заполненного цилиндров соответственно (г).

Количество параллельных опытов при проведении каждого анализа составляло не менее 2-х.

2.2.4.2. Определение маслоёмкости

Анализ выполняли по стандартной методике [205].

Навеску 1.0 г (с точностью до 0.01 г) образца помещали в фарфоровую чашку. Добавляли из бюретки 4-5 капель рафинированного отбеленного льняного масла и тщательно перемешивали стеклянной палочкой. Периодическое добавление масла и интенсивное перемешивание продолжали до получения однородной пасты пигмента, которая не должна была давать трещин, крошиться или растекаться.

Маслоёмкость 100 г пигмента (X) определяли по формуле:

$$X = \frac{0.93 \cdot V_M}{m} \cdot 100, \quad (2.3)$$

где: V_M – объем израсходованного масла (см^3), m – масса образца (г), 0,93 – плотность масла.

Количество параллельных опытов при проведении анализа составляло не менее 2-х.

2.3. Применение модифицированных фталоцианинов в гетерогенных системах

2.3.1. Использование фталоцианинов в качестве пигментов

2.3.1.1. Получение краски для печати

Использовали простую типовую рецептуру [206] пигментной краски для печати на бумаге, включающую компоненты, указанные в Таблице 2.3.

Таблица 2.3. Состав краски для печати.

Компонент	Содержание, мас.%
фталоцианинат меди (исходный/модифицированный)	3
глицерин, х.ч.	20
неионогенное ПАВ (Triton X-114)	1
вода дистиллированная	76

Поставщики компонентов: глицерин (х.ч.) – АО «Экос-1»; Triton X-114 (99%) – Fisher Chemicals.

После введения образца CuPc в смесь глицерина и водного раствора ПАВ компоненты гомогенизировали при интенсивном перемешивании в бисерной мельнице (200 мин^{-1} , $d_{\text{ш}} = 3 \text{ мм}$) при комнатной температуре в течение 2 ч.

Получено 4 образца краски на основе:

- необработанного CuPc в присутствии ПАВ;
- модифицированного CuPc-COON-30 (**2.15**) в присутствии ПАВ;
- необработанного CuPc в отсутствии ПАВ;
- модифицированного CuPc-COON-30 (**2.15**) в отсутствии ПАВ.

Оценивали устойчивость частиц CuPc к седиментации в среде красок, а также возможность закрашивания бумаги (при нанесении краски кистью).

2.3.1.2. Получение сухой строительной краски

Сухие краски предназначены для получения покрытий, эксплуатируемых внутри помещений. Предварительно гомогенизированную смесь сухих компонентов (пигменты, наполнители, плёнкообразователи и т.д.) непосредственно перед использованием разбавляют водой или низкоконтрированным раствором кислоты.

Получение образцов красок на основе необработанного и модифицированного пигментов осуществляли в соответствии с типовой рецептурой [207], состав которой представлен в Таблице 2.4.

Таблица 2.4. Состав сухой пигментированной краски.

Компоненты	Содержание, мас.%
поливиниловый спирт (ПВС)	14.1
дихромат калия, $K_2Cr_2O_7$	1.3
диоксид титана, TiO_2	13.1
фталоцианинат меди (необработанный/CuPc-COOH-30)	1.0
бентонитовая глина	70.5

Поставщики компонентов: ПВС (99%), $K_2Cr_2O_7$ (ч.д.а), бентонитовая глина (для пищ. производст) – «РусХим»; TiO_2 (промышленный образец из Сумского месторождения, Украина) – «Оливеста».

Смешивание компонентов производили в бисерной мельнице ($d_{ш} = 3$ мм, 150-200 мин⁻¹) при комнатной температуре в течение 2 ч.

Перед использованием краску разбавляли водным раствором (4 мас.%) ортофосфорной кислоты в соотношении 1:10.

Испытание красящей способности проводили нанесением красок без шпатлёвки на нейтральные или слабощелочные строительные подложки (керамика, дерево).

2.3.1.3. Получение вододисперсионной краски

Образцы вододисперсионной краски, содержащие необработанный либо модифицированный CuPc, были подготовлены по рецептуре [208] на основе смеси мономерных этилакрилата и метилакрилата в качестве плёнкообразователей и пигментной пасты, составы которых приведены в Таблице 2.5.

Таблица 2.5. Рецептура вододисперсионной краски.

Компоненты пигментной пасты:	Содержание, мас.%
фталоцианинат меди (необработанный/CuPc-COON-30)	4.0
диоксид титана	70.2
альгинат натрия (10 мас.% раствор в воде)	24.8
гексаметафосфат натрия (20 мас.% раствор в воде)	0.5
триэтаноламин	0.5
Компоненты латекса:	Содержание, мас.%
этилакрилат	50.0
метилакрилат	50.0

Поставщики компонентов: альгинат натрия (99%), гексаметафосфат натрия (99%) и триэтаноламин (ч) – «РусХим»; TiO₂ (промышленный образец из Сумского месторождения, Украина) – «Оливеста»; этилакрилат (99%), метилакрилат (99%) – Sigma-Aldrich.

Растворы альгината и гексаметафосфата натрия, триэтаноламин, пигмент и наполнитель смешивали и гомогенизировали в бисерной мельнице ($d_{ш} = 3$ мм, 150-200 мин⁻¹) при комнатной температуре в течение 2 ч, получая пигментную пасту, которую далее в несколько приёмов и при интенсивном перемешивании вводили в латекс (соотношение пигментная паста-латекс составляло 1-5 по массе).

Испытание красящей способности проводили нанесением красок на подложки из необработанной древесины.

2.3.1.4. Окрашивание ткани

Метод окрашивания образцов ткани (хлопка) с применением модифицированного фталоцианината меди был разработан на основе методики [209] и включал предварительную обработку ткани хитозаном (для придания поверхности катионных свойств) и окрашивание CuPc-COOH-30 (**2.15**), содержащим анионные группы. Для сравнения проводили окрашивание ткани необработанным пигментом.

Предварительную обработку образцов хлопковой ткани проводили в 2 мас.% растворе хитозана в разбавленной уксусной кислоте (1 мас.%, pH ~ 4) в течение 30 мин при температуре 50°C. Обработанные образцы ткани отжимали для удаления основного количества влаги и сушили при 80°C (5 мин) и далее при 150°C (5 мин). Для удаления несорбированного хитозана образцы промывали в дистиллированной воде в течение 10 мин при температуре 50°C, затем сушили на воздухе до постоянной массы.

Окрашивание хлопка проводили при соотношении масс ткани и суспензии пигмента 1:30, содержание пигмента (CuPc необработанный / CuPc-COOH-30) в суспензии соответствовало 4% от массы окрашиваемого материала. Суспензию пигмента получали при ультразвуковом воздействии (УЗДН-А, 1 мин, 22 кГц, 130 Вт).

Для проведения окрашивания образец ткани (~ 2 г) погружали в суспензию CuPc при комнатной температуре, затем увеличивали температуру до 60°C и выдерживали 1 ч, после чего проводили фиксацию окраски в водном растворе адгезива (крахмал, 2 г/л) в течение 15 мин при температуре 80 °C и на воздухе в течение 3 мин при 150 °C.

2.3.2. Адсорбция фталоцианината цинка из растворов на различных подложках

Исследовали процесс адсорбции фталоцианинатов цинка, в том числе модифицированного карбоксифенильными фрагментами **2.17** (Раздел 2.1.2), из истинных и коллоидных растворов в тетрагидрофуране (ТГФ) и *N*-метилпирролидоне (NMP) на различных подложках.

В качестве субстратов для осаждения ZnPc были использованы: графит марок С-1 ($S_{уд.} = 12.7 \text{ м}^2/\text{г}$) и ГК-3 ($S_{уд.} = 9.1 \text{ м}^2/\text{г}$); многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) марки «Таунит-М» ($S_{уд.} \geq 300 \text{ м}^2/\text{г}$; $d \leq 8 \text{ нм}$; $l > 200 \text{ нм}$) и MgO ($S_{уд.} = 6.2 \text{ м}^2/\text{г}$).

Во всех случаях адсорбция происходила при механическом диспергировании навески субстрата в растворах ZnPc при 20°C в течение 2 ч с последующей ультразвуковой обработкой (35 кГц, 5 мин) и выдержкой перед анализом в течение 24 ч.

Количество осаждённого на твёрдой фазе ZnPc определялось спектрофотометрически по изменению оптической плотности и соответственно концентрации раствора. Оптическую плотность (D , абс.ед.) растворов измеряли на приборе Shimadzu UV-1800 при длине волны излучения, соответствующей максимуму поглощения ZnPc в используемых растворителях – 670 нм (Q -полоса для ZnPc и ZnPc-COOH-3 (**2.17**) в ТГФ – 666-668 нм, в NMP – 669 нм).

Исследование образцов исходных и модифицированных адсорбцией ZnPc субстратов проводилось методом ИК-спектроскопии в пресс-таблетках KBr (0.8 мг образца / 200 мг KBr) на приборе Shimadzu IRAffinity-1.

2.3.3. Введение фталоцианинов в композиционные покрытия

Для получения композиционных покрытий с матрицей из сплава никель-фосфор использовали растворы, составы которых представлены в Таблице 2.7.

Дисперсную фазу (исходный и модифицированные фталоцианинаты меди, порошки модифицированных образцов графита (ГК-3, С-1), многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ)) вводили в раствор при механическом перемешивании с последующей ультразвуковой обработкой в течение 30 минут (при частоте 38 кГц и мощности 20 Вт). Концентрация дисперсной фазы в суспензии варьировалась в диапазоне 0.01 – 2.00 г/л.

Полученные покрытия толщиной 30 ± 3 мкм подвергали термической обработке на воздухе при температуре 350-400°C в течение 1 ч.

Ni-P покрытия, содержащие в качестве дисперсной фазы добавки модифицированных карбоксифенильными фрагментами CuPc или углеродных материалов, были получены из раствора I; покрытия, содержащие инкапсулированные в полимеры частицы CuPc, а также модифицированные гидроксипропиловыми фрагментами CuPc, были получены из раствора II.

Таблица 2.7. Состав растворов и условия для нанесения покрытий

Компонент раствора	Концентрация компонента (моль/л) в растворе №	
	I	II
NiSO ₄	0.12	0.12
NaH ₂ PO ₂	0.37	0.37
NH ₂ CH ₂ COOH	0.13	0.39
CH ₂ (COOH) ₂	0.18	-
CuSO ₄	0.005	0.005
H ₂ SO ₄	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
NaH ₂ PO ₄		0.10
Na ₂ HPO ₄		0.10
Na ₂ B ₄ O ₇		0.04 – 0.05
Pb(CH ₃ COO) ₂	10 ⁻⁵	10 ⁻⁵
Условия нанесения покрытий:		
pH	6.5	8.0
Температура, °C	80	80
Плотность загрузки, дм ² /л	1.0-1.5	1.0-1.5

Оценка содержания CuPc в покрытиях была проведена методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии по излучению меди в покрытии, полученном из раствора I в отсутствие CuSO₄.

На полученных образцах композиционных покрытий определяли трибофизические характеристики покрытий до и после термообработки по интенсивности износа (в некоторых случаях коэффициенту износа), сопротивлению износу и коэффициенту трения.

На абразиметре Табера для линейного истирания проводили испытания на износ покрытий в условиях сухого трения (в качестве контртела использовали стержни из стали Ст.45 $d = 6$ мм) со средней скоростью 60 циклов/мин, при нагрузке 10.80 Н (0.38 МПа), длине рабочего хода 25.4 мм, пути трения до 2000 м. Износ пары трения во всех случаях оценивали гравиметрическим методом, а интенсивность износа пересчитывали в единицы толщины по формуле:

$$W = \Delta m / \rho S L, \quad (2.4)$$

где: Δm – потеря массы образца, кг; ρ – плотность сплава, кг/м³; S – геометрическая площадь контакта, м²; L – путь трения, м.

Сопротивление износу (WR) или износостойкость оценивали как величину, обратную интенсивности изнашивания $WR = (1/W)$.

Абразивный износ покрытий определяли на ротационном приборе Taber Elcometer 5135. Интенсивность износа оценивали по потере массы образца после 100 циклов истирания абразивным кругом Н-18 при нагрузке 500 г и скорости вращения 60 мин⁻¹. Коэффициент износа за 1000 циклов истирания определяли по формуле:

$$\gamma = \Delta m \cdot 1000 / \tau, \quad (2.5)$$

где: γ – коэффициент износа; Δm – потеря массы образца, мг; τ – количество циклов в испытании.

Коэффициент трения ($K_{тр}$) определяли по ТУ 4271-001-29034600-2004 на машине трения МГУ-01. Схема узла трения: торец вращающегося ролика ($d = 6$ мм) и неподвижного диска ($d = 40$ мм) с закреплённым образцом. Испытания проводились при варьировании прижимной нагрузки в течение, как правило, 60 мин. Момент трения (M_d) и осевую нагрузку (F_H) регистрировали с помощью тензодатчиков. Коэффициент трения рассчитывали по формуле:

$$K_{тр} = (F_d/F_H) \cdot (R_0/R_k), \quad (2.6)$$

где: F_d – нагрузка, передаваемая штифту через блок трения (Н); F_H – прижимная нагрузка образца (Н); R_k – радиус пятна контакта ролика и неподвижного образца (мм); R_0 – расстояние от центра образца до штифта блока трения ($R_0 = 17.5$ мм).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Модифицирование поверхности солями арилдиазония

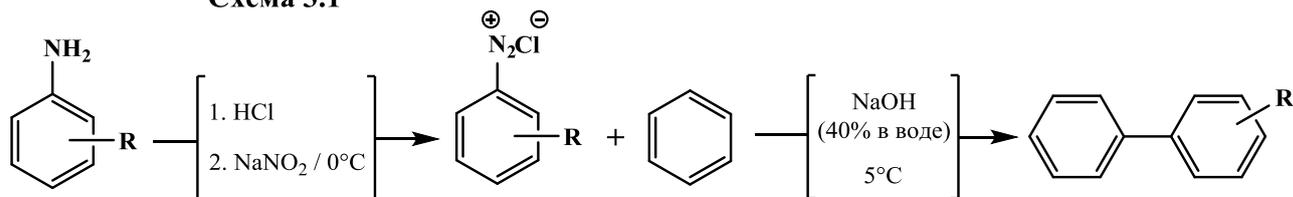
3.1.1. Описание подхода

Как было отмечено ранее (Раздел 1.2.2), структура молекулы фталоцианинов (в частности, наличие реакционноспособных ароматических фрагментов на периферии) обеспечивает большую вариативность её химического модифицирования. В то же время, перспективным подходом к улучшению свойств пигментов является реакция с солями арилдиазония, позволяющая закреплять на поверхности их частиц требуемые функциональные группы (Рисунок 1.12). Как было показано на примере подобной обработки углеродных материалов [20, 21, 54], происходит взаимодействие ароматических фрагментов (и/или функциональных групп), расположенных на поверхности частиц, с замещёнными солями арилдиазония. При этом ароматический ион диазония может реагировать несколькими способами [54]:

- в реакции с нуклеофильным ароматическим (как правило) атомом углерода с образованием азосвязи;
- с элиминированием молекулы азота и образованием арильного катиона, далее реагирующего различными путями;
- с отщеплением N_2 в присутствии ионов переходных металлов с образованием арильного радикала, далее реагирующего различными путями;
- при наличии в реакционной системе соответствующего агента, возможно восстановление катиона диазония до арилгидразина.

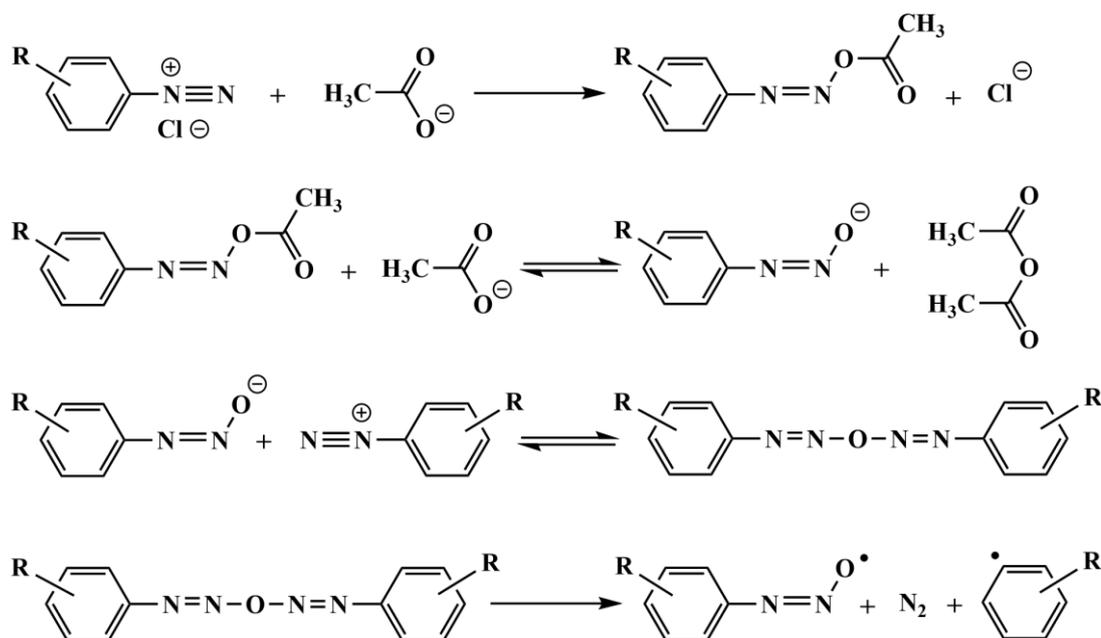
В случае обработки органических пигментов солью арилдиазония образование связи между двумя ароматическими структурами наиболее просто осуществляется в условиях реакции Гомберга-Бахмана-Хея (ГБХ): арилирования ароматического соединения солью диазония, в том числе в двухфазной системе, содержащей раствор основания, Схема 3.1.

Схема 3.1



Роль основания в данном процессе сводится к образованию с солью диазония интермедиатов, способных к разложению на арильные радикалы. Известно [210], что использование в качестве основания ацетат-иона приводит к образованию нескольких диазо-интермедиатов, невысокая скорость разложения которых позволяет проводить реакцию достаточно селективно. Механизм реакции в данном случае иллюстрируется Схемой 3.2.

Схема 3.2



Согласно [210] ацетат-ион (AcO^-) взаимодействует с арилдиазониевым катионом, образуя ацетат арилдиазония (Ar-N=N-O-Ac), реагирующий с избытком ионов AcO^- с образованием арилдиазотат-аниона (Ar-N=N-O^-). Данный анион вместе с исходным диазониевым катионом формируют нестабильный диазо-ангидрид (Ar-N=N-O-N=N-Ar), разложение которого ведёт к образованию арилдиазотат- и арил-радикалов, взаимодействующих с ареном с получением целевого биарила.

Ввиду ограниченной растворимости пигментов, их обработку солями арилдиазония проводили в водных суспензиях (Раздел 2.1.2). При этом для увеличения доли поверхности частиц, доступной для реагирования процесс сопровождался истиранием материала в бисерной мельнице.

Ряд предварительных исследований также позволил установить требуемый температурный режим процесса и его длительность: смешивание компонентов (пигмента, растворов соли диазония и вспомогательных веществ) производили при комнатной (25°C) или пониженной (10-15°C) температуре для исключения быстрого разложения арилдиазония; медленный нагрев (0.5-1.0 °/мин) реакционной массы до 75°C и последующая выдержка (2 ч) обеспечивали максимально полное протекание целевой реакции (что показано на основании анализа характеристик обработанных пигментов). Как правило, при 50-60°C наблюдалось интенсивное пенообразование (в следствие выделения азота), для устранения которого использовали минимальные добавки изопропилового или изоамилового спирта.

Известно, что побочными продуктами реакции ГБХ являются линейные полиарилы и диарил-азосоединения, окрашивающие реакционную массу [210]. Очистку модифицированных пигментов после фильтрования и промывания водой от примесей проводили экстракцией этиловым (изопропиловым) спиртом или ацетоном не менее 5 ч в аппарате Сокслета до полного обесцвечивания экстракта. В ЭСП (Рисунок 3.1) экстракта наблюдалось характерное

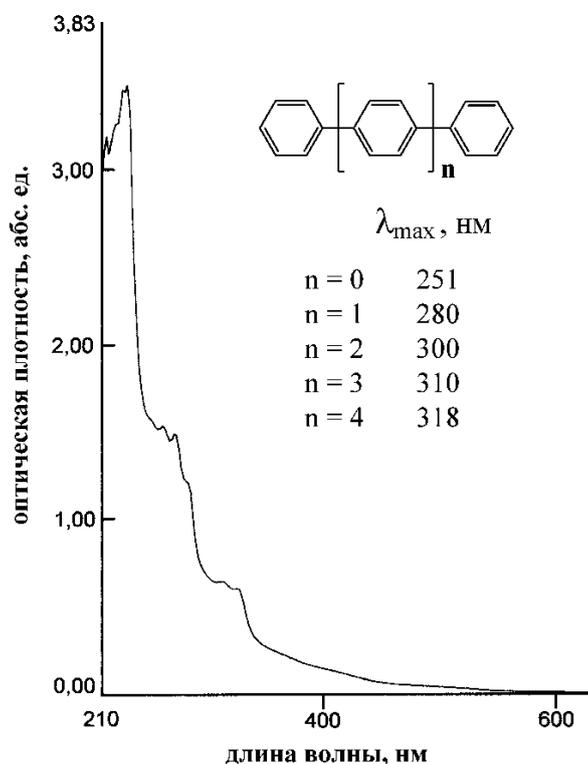


Рисунок 3.1. ЭСП раствора побочных продуктов модифицирования пигмента и литературные данные по поглощению ряда линейных полиарилы [22].

для низкомолекулярных ароматических соединений (типа бифенилов) поглощение в УФ-области спектра.

Таким образом, процесс модифицирования поверхности частиц пигментов включает следующие основные стадии (Рисунок 3.2): 1) катализируемое ацетат-ионом образование из солей арилдиазония арильных радикалов; 2) механическую активацию поверхности (в условиях интенсивного диспергирования материала) за счёт образования большого количества наночастиц пигмента с избытком поверхностной энергии; 3) арилирование находящихся на поверхности частиц пигмента ароматических фрагментов.

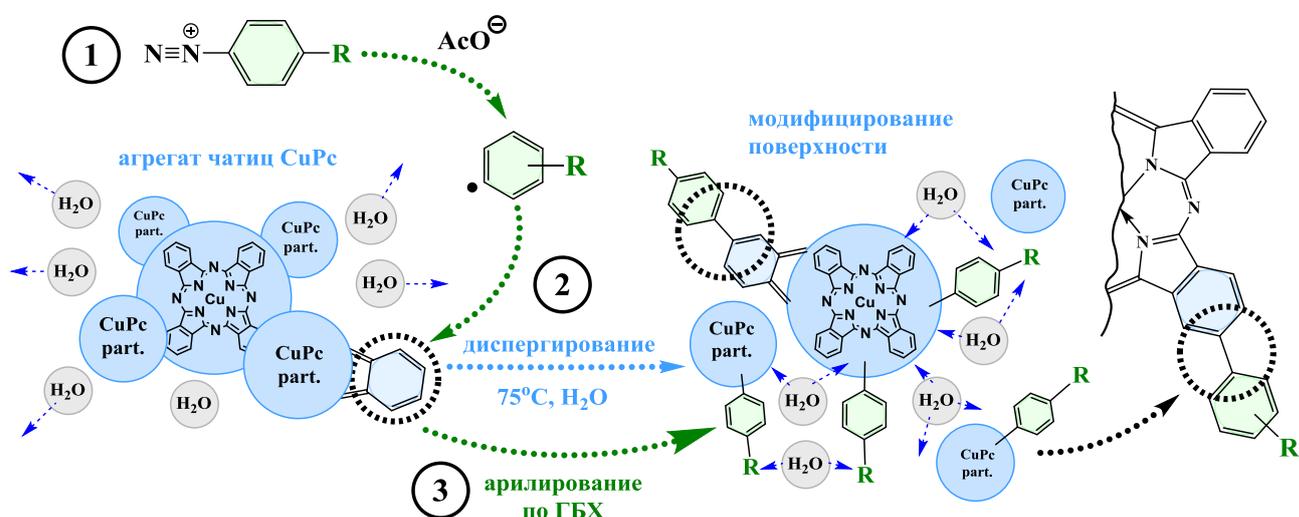


Рисунок 3.2. Основные этапы проведения химического модифицирования пигментов солями арилдиазония (на примере обработки частиц CuPc).

В Приложении 4 представлена принципиальная технологическая схема процесса модифицирования поверхности пигментов солями арилдиазония.

3.1.2. Проведение обработки поверхности фталоцианинов

Существенным препятствием для эффективного использования фталоцианиновых пигментов является их практически полная гидрофобность (обусловленная особенностями их природы и кристаллической структуры, Раздел 1.1.3), поэтому в данной работе основное внимание уделено

модифицированию поверхности МРс гидрофильными функциональными группами, в том числе способными к ионизации в водной среде.

Для этой цели были выбраны коммерчески доступные ароматические амины (Таблица 2.2): 4-аминобензойная (АБК), сульфаниловая (САК) и 3-аминосалициловая (АСК) кислоты, 3-аминопиридин. Также на основе 4-нитробензойной кислоты были синтезированы (Раздел 2.1.2) ариламины, содержащие гидрофильные гидроксиэтильные фрагменты. Получение модифицирующих агентов на основе ариламинов проводили по классической методике diazotирования.

Количество вводимого в реакцию модифицирующего агента варьировалось в широких пределах: $w = 0.5 - 100$ % от массы обрабатываемого пигмента ($N_m = 0.1 - 1.0$ – в мольных долях). Однако, в гетерофазных условиях процесса максимально возможную степень модифицирования определяла величина внешней поверхности частиц пигмента. Например, анализ ЭСП суспензий CuPc, обработанных разным количеством модификатора на основе аминобензойной кислоты (Рисунок 3.3), показал, что при $w > 3$ мас. % интенсивность поглощения света материалом (соответственно, интенсивность окраски) изменяется незначительно. Данное значение не является, по-видимому, пределом реакционной способности поверхности пигмента, о чем свидетельствуют результаты анализа содержания привитых функциональных групп, а также исследования электрокинетических свойств суспензий модифицированных CuPc (Раздел 3.1.3).

Учитывая минимальный вклад вводимого модификатора в изменение общего химического состава и кристаллической структуры CuPc, модифицирование оказывает, по-видимому, незначительное влияние на характеристики пигмента в твёрдом виде. Так, микрофотографии, полученные с помощью ПЭМ (Рисунок 3.4), демонстрируют примерно одинаковый размер первичных частиц и их агрегатов для исходного пигмента и CuPc, модифицированного гидроксиэтильными фрагментами (CuPc-ОН(3)-3, **2.3**).

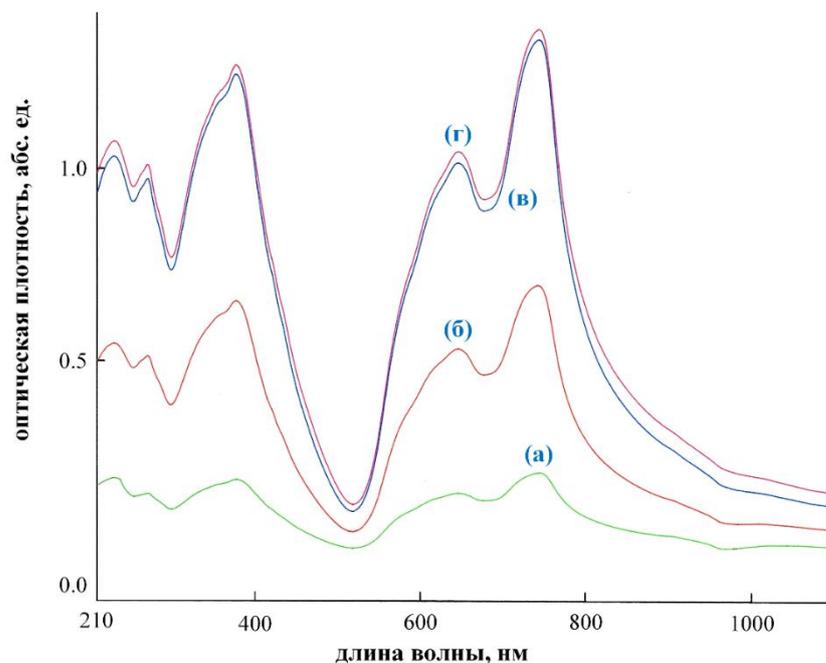


Рисунок 3.3. ЭСП водно-спиртовых (10:1 об.) суспензий: а) немодифицированного CuPc; CuPc, обработанного разным количеством модификатора на основе АБК: б) 0.5 мас. %, в) 1.5 мас. %, г) 2.5 мас. %.

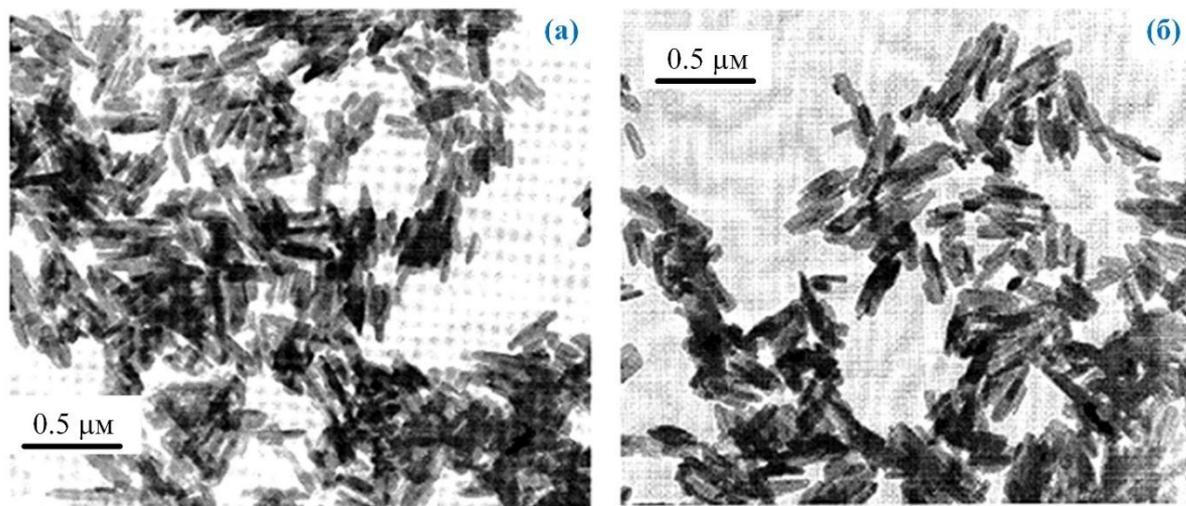


Рисунок 3.4. Снимки ПЭМ для: а) необработанного CuPc, $d = 77 \pm 20$ нм, $l = 150-400$ нм; б) для модифицированного CuPc-ОН(3)-3, $d = 79 \pm 20$ нм, $l = 130-400$ нм.

Этот вывод подтверждают и результаты определения величин удельной поверхности модифицированных CuPc методом адсорбции азота из газовой фазы (с обработкой результатов по уравнению Брунауэра-Эммета-Теллера, БЭТ, Таблица 3.1): различия в значениях $S_{уд}$ для данных образцов носят скорее случайный характер.

Тем не менее, константа C в уравнении БЭТ (формула 3.1) определяется энергией адсорбции в первом адсорбционном слое, характеризуя таким образом природу сорбента и характер его взаимодействия с адсорбатом. Поэтому можно предположить, что различия в значениях C для модифицированных CuPc указывают на изменение химической природы поверхности обработанных частиц.

$$\frac{p/p_s}{a \cdot (1 - p/p_s)} = \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot \left(\frac{p}{p_s}\right) + \frac{1}{a_m \cdot C}, \quad (3.1)$$

где: p/p_s – отношение давления в системе к давлению насыщенного пара; a – величина адсорбции; a_m – ёмкость монослоя; C – отношение константы адсорбционного равновесия в первом слое и константы конденсации адсорбата в последующих слоях.

Таблица 3.1. Удельная поверхность порошков CuPc, определённая методом адсорбции N₂ из газовой фазы с обработкой результатов по уравнению БЭТ.

Образец пигмента	Количество модификатора w , мас.% / N_m , мольн. д.	$S_{уд.}$, м ² /г	C
немодифицированный CuPc	-----	57.3	40.6
CuPc-SO ₃ H-3 (2.6)	3.0 / 0.08	57.8	65.1
CuPc-COOH-3 (2.12)	3.0 / 0.09	44.8	50.8
CuPc-OH(3)-3 (2.3)	3.0 / 0.06	40.8	56.9

С другой стороны, введение новых функциональных групп при модифицировании поверхности пигмента очевидно должно изменять характер взаимодействия его частиц между собой, предотвращая их необратимую агрегацию и «слёживание» при хранении, и с компонентами среды, улучшая смачиваемость. Данные предположения подтверждаются результатами анализа технических характеристик пигментов **2.1-2.3**, модифицированных гидроксипропиловыми фрагментами (Рисунок 3.5). Об увеличении степени дисперсности пигмента при модифицировании свидетельствует рост насыпного объёма (до трёх раз) и уменьшение кажущейся плотности (до двух раз) обработанных материалов в сравнении с исходным CuPc. Маслоёмкость модифицированного пигмента увеличивается до 40%, что говорит о росте доли

поверхности, способной к взаимодействию с дисперсионной средой (за счёт введённых гидроксиэтильных фрагментов).

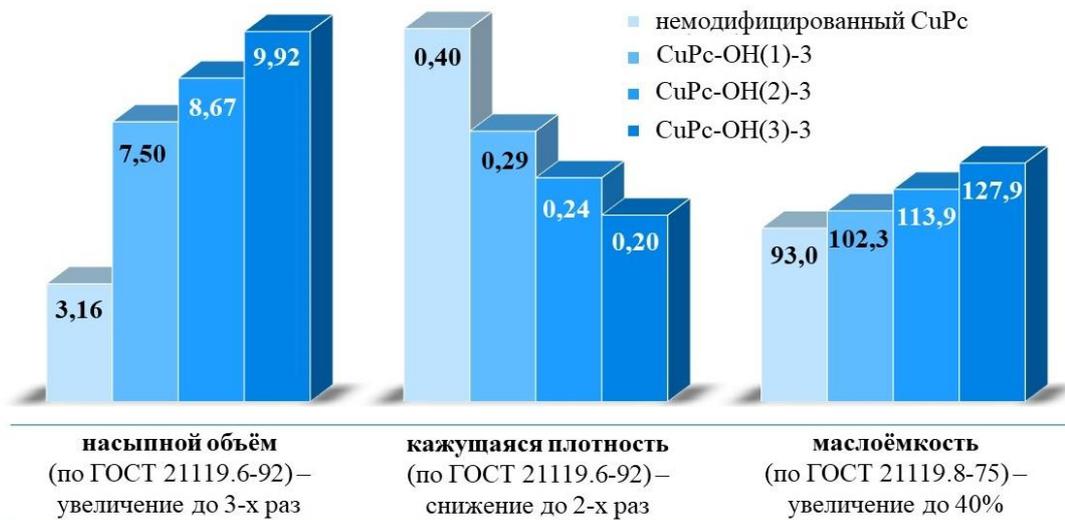


Рисунок 3.5. Изменение технических характеристик порошков пигментов на примере CuPcs, модифицированных гидроксиэтильными фрагментами (2.1 – 2.3).

3.1.3. Анализ водных суспензий модифицированных фталоцианинов

Значительные различия в поведении исходного и модифицированных пигментов установлены при анализе физико-химических свойств их водных суспензий.

Метод динамического светорассеяния (ДСР) позволяет определить средний размер частиц в дисперсных системах на основе анализа флуктуации интенсивности рассеянного под определённым углом лазерного излучения, обусловленной тепловым движением частиц. Результатами измерения являются значения среднего гидродинамического диаметра частиц и их агрегатов (эквивалентный диаметру условной сферы, d_h), а также индекс полидисперсности частиц (ИП).

В Таблице 3.2 представлены результаты анализа методом ДСР водных (с незначительной добавкой спирта – см. Раздел 2.2.1) суспензий CuPc, модифицированных различными функциональными группами.

Таблица 3.2. Средний размер (эквивалентный диаметр) частиц в водных суспензиях, модифицированных CuPc, определённый методом ДСР.

Образец пигмента	Количество модификатора w , мас.% / N_m , мольн. д.	d_z , нм
немодифицированный CuPc	-----	500 ± 130
CuPc-SO ₃ H-3 (2.6)	3.0 / 0.08	240 ± 80
CuPc-COOH-3 (2.12)	3.0 / 0.09	290 ± 90
CuPc-OH(1)-3 (2.1)	3.0 / 0.05	270 ± 90
CuPc-OH(3)-3 (2.3)	3.0 / 0.08	260 ± 80

Для модифицированных пигментов наблюдается существенное уменьшение среднего размера частиц, что закономерно сопровождается значительным увеличением седиментационной устойчивости их водных суспензий (Рисунок 3.6). Принципиально важно, что при этом не

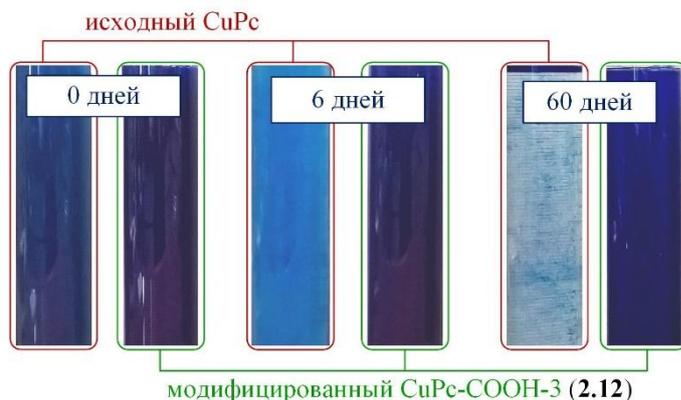


Рисунок 3.6. Седиментация частиц в водно-спиртовых (40:1 об.) суспензиях фталоцианинатов меди: исходного и модифицированного (CuPc-COOH-3, 2.12). Представлены вырезки фотографий цилиндров с суспензиями по высоте слоя.

происходит растворения частиц модифицированных CuPc, что подтверждает возможность разделения суспензий центрифугированием и отсутствие окраски фугата. На Рисунке 3.7 представлен график зависимости оптической плотности водных суспензий CuPc при длине волны максимального поглощения от времени центрифугирования.

При одном и том же времени центрифугирования оптическая плотность суспензий модифицированных пигментов существенно выше, чем у исходного CuPc, а скорость их осаждения ниже. Стоит отметить, что при увеличении количества вводимых функциональных групп (особенно, карбокси- и сульфогенильных), время центрифугирования суспензий таких пигментов

значительно увеличивается (часы и десятки часов, при скорости вращения ротора 3500 мин^{-1}).

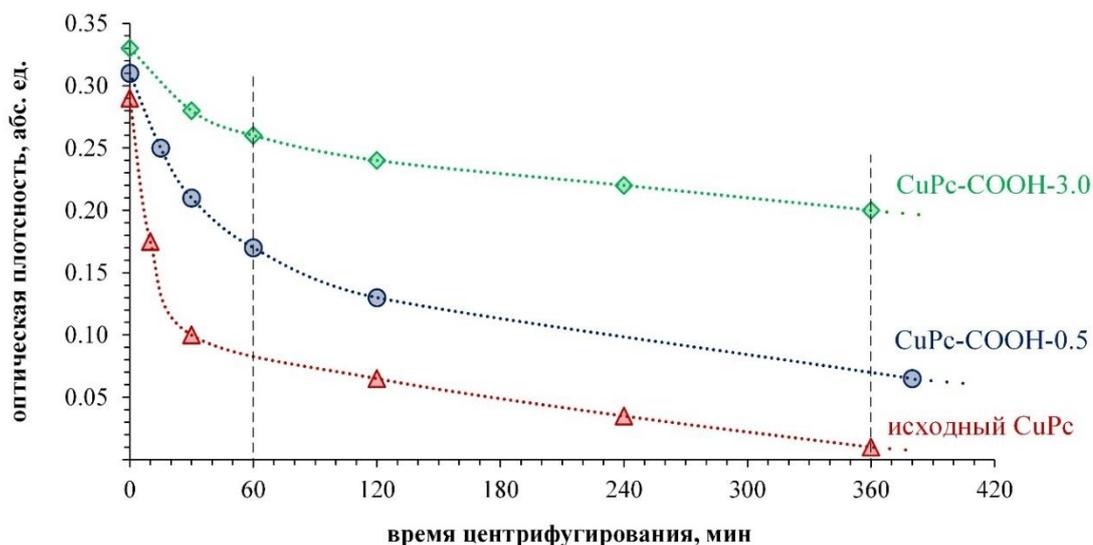


Рисунок 3.7. Зависимость оптической плотности водно-спиртовых (40:1 об.) суспензий CuPc от времени их центрифугирования (3500 мин^{-1}) для исходного и модифицированных пигментов (образцы с карбоксифенильными фрагментами, **2.10** и **2.12**).

Очевидно, что снижение размера агрегатов частиц в водных суспензиях пигментов, модифицированных ионогенными группами, связано с увеличением заряда их поверхности и возникновением электростатического отталкивания. Для понимания влияния строения молекул на эффективность такой стабилизации были проведены исследования электрокинетических свойств (методом ДСР в условиях электрофореза) суспензий фталоцианинатов различных металлов, в том числе после химического модифицирования.

Результаты данных исследований (Таблица 3.3) позволили установить отсутствие чёткой зависимости электрокинетического (ζ -) потенциала частиц от природы координированного иона металла в кислой среде. При $\text{pH} < 3$ значения ζ для частиц различных МРс близки и составляют $+15 \pm 5 \text{ мВ}$ (при $\text{pH} \sim 2.0$), что говорит о преимущественной адсорбции на их поверхности катионов из раствора (водорода, натрия), а также о протонировании мезоатомов азота молекул МРс, находящихся вблизи поверхности частиц. Показатель pH изоэлектрической точки (pH(I)) для комплексов Mn, Sn, Pb и Co составил 3.4-3.8, для CuPc и ZnPc

– около 5.0, для (GaCl)Pc – 6.4. С ростом pH поверхность частиц MPcs перезаряжается: знак ζ изменяется на отрицательный, и при pH ~ 8 значения ζ -потенциала стабилизируются на уровне $(-15) \div (-20)$ мВ, оставаясь тем не менее недостаточными для обеспечения электростатического фактора устойчивости суспензий [211].

Таблица 3.3. Зависимость ζ -потенциала 0.1 мас.% суспензий необработанных и модифицированных карбоксифенильными группами фталоцианинатов металлов в 0.1М растворе NaCl от показателя pH.

MPc (необр.)	ζ , мВ, при pH:			pH(I) ($\zeta = 0$)	MPc (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 (2.12)	-40.0	2.8
ZnPc	+9.8	-17.5	-22.8	4.8	ZnPc-COOH-3 (2.17)	-38.2	3.0
CoPc	+14.0	-15.8	-20.0	3.8	CoPc-COOH-3 (2.20)	-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 (2.18)	-21.0	3.4
PbPc	+15.7	-14.0	-16.9	3.7	PbPc-COOH-3 (2.19)	-19.5	3.8

Важной характеристикой для анализа физико-химических свойств молекул является, при прочих равных условиях, зарядовое состояние её атомов. Результаты расчётов зарядовых состояний атомов d -элементов, входящих в состав исследованных MPc, приведены в работах [212, 213]. Согласно этим данным заряд центрального атома (z_M) изменяется в диапазоне $0.78|e| - 1.8|e|$, уменьшаясь в ряду $MnPc > CoPc > CuPc \approx ZnPc$, что соответствует ряду Ирвинга-Уильямса [214], используемого для анализа устойчивости координационных соединений [215]. В то же время, по нашим экспериментальным данным pH(I) увеличивается в ряду $MnPc < CoPc < CuPc \approx ZnPc$. Анализируя эти два ряда, можно заключить, что при уменьшении эффективного z_M показатель pH(I) увеличивается и при $z_M \rightarrow 0$, т.е. отсутствии заряженных центров молекулы, pH(I) стремится к 7 (Рисунок 3.8).

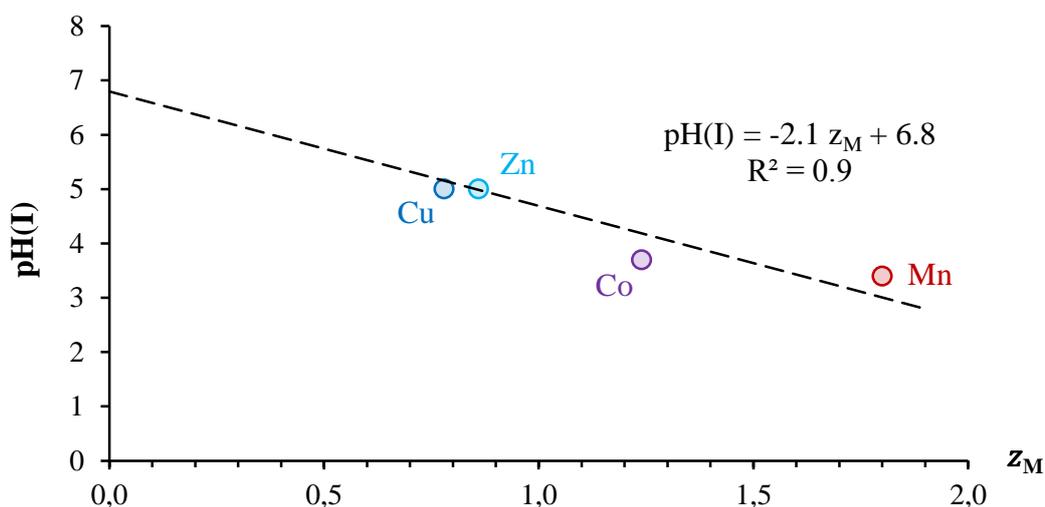


Рисунок 3.8. Корреляционная зависимость между pH изоэлектрической точки 0.1 мас.% суспензий фталоцианинатов металлов в 0.1М растворе NaCl и эффективным зарядом атома металла в молекулах МРс.

Эту закономерность можно наблюдать (Таблица 3.3) для комплексов *p*-элементов – (GaCl)Pc, SnPc и PbPc. Экстраординированный атом хлора понижает, по-видимому, z_M атома Ga до близких к нулю значений. Для данного комплекса это приводит к экспериментально наблюдаемому показателю $pH(I)$ на уровне 6.4. При отсутствии экстраординированных лигандов для SnPc и PbPc положение изоэлектрических точек вновь наблюдается в кислой области значений pH (~ 3.7).

Различия в поведении комплексов *d*- и *p*-элементов наблюдались также и для модифицированных МРс (Таблица 3.3). Полученные значения $pH(I)$ для 0.005 мас.% суспензий составили для модифицированных карбоксифенильными группами фталоцианинатов свинца 3.8, олова – 3.4, кобальта – 3.2, цинка – 3.0, меди – 2.8. При этом изменение значений $pH(I)$ при варьировании центрального иона металла происходит в довольно узком интервале. Вероятно, в данном случае эффективный заряд поверхности частиц и величины $pH(I)$ обусловлены преимущественно не адсорбцией ионов среды (например, OH^-) на активных центрах, а диссоциацией поверхностных карбоксильных групп ($-COOH \xrightarrow{OH^-} -COO^-$). В щелочной среде ($pH > 8$) значения ζ -потенциала частиц МРс смещались в отрицательную область при переходе от комплексов

p-элементов (-21 мВ для SnPc) к комплексам *d*-элементов (-40 мВ для CuPc), что, скорее всего, говорит о большем количестве закреплённых функциональных групп в последних.

Различные значения величин электрокинетического потенциала модифицированных MPc обуславливают разную седиментационную устойчивость их водных суспензий (Рисунок 3.9). Так для CuPc, ZnPc и CoPc введение ионогенных функциональных групп кислой природы обеспечивает необходимый для электростатической стабилизации суспензий уровень $|\zeta| > 35$ мВ. Однако проведение такого модифицирования оказывается недостаточным для получения стабильных суспензий комплексов Sn и Pb.

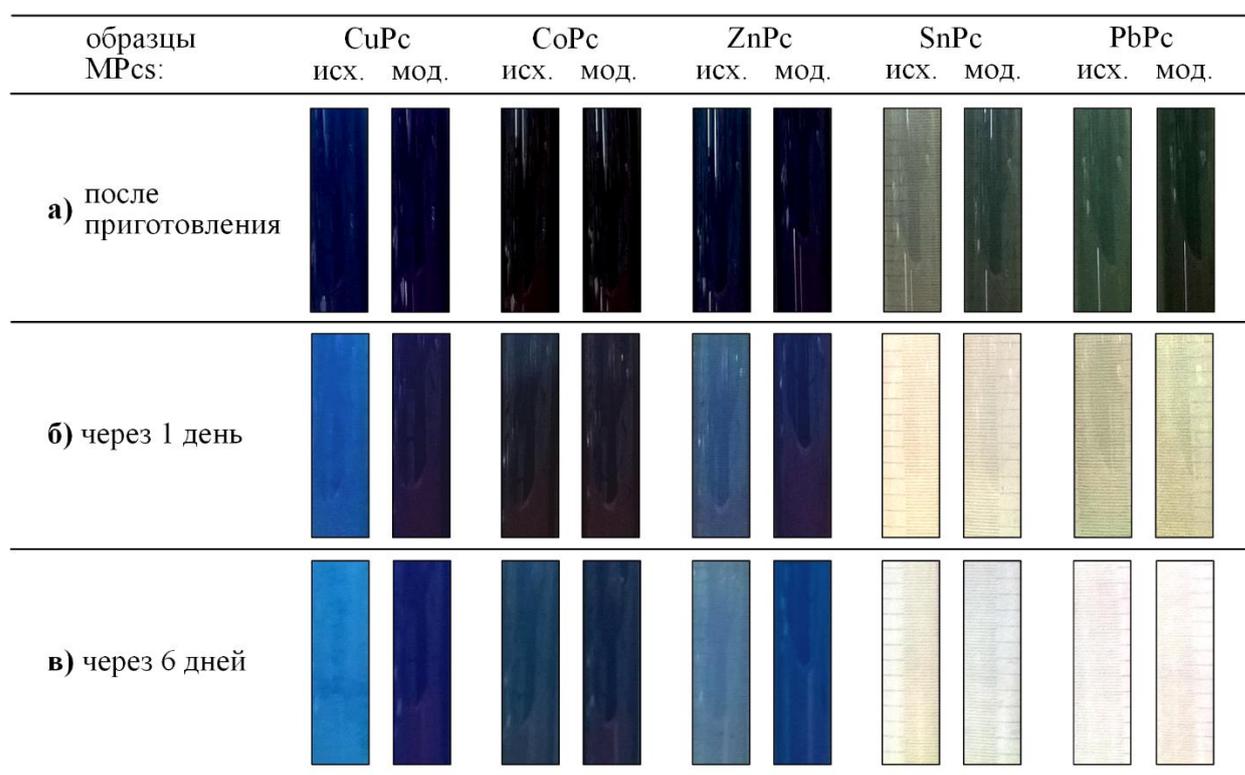


Рисунок 3.9. Сравнение седиментационной устойчивости водных суспензий необработанных и модифицированных карбоксифенильными группами MPcs (образцы 2.12, 2.17 – 2.20). Приведены фрагменты фотографий цилиндров с суспензиями.

Данный факт обусловлен, вероятно, не только их более высокой молекулярной массой (631 для SnPc и 720 для PbPc против 576 для CuPc), но и различиями в электронном строении центральных ионов металлов, приводящими к изменению взаимного расположения молекул фталоцианинатов

в кристаллах: ионы Cu, Zn и Co координируются в плоскости макроцикла, ионы Sn и Pb имеют внеплоскостную координацию [7, 35]. Как следствие, происходит изменение реакционной способности поверхности частиц МРс и количества закрепляемых при модифицировании групп.

В Таблице 3.4 приведены результаты определения ζ -потенциала суспензий CuPc, модифицированных различными функциональными группами.

Таблица 3.4. Электрокинетические свойства суспензий модифицированных CuPc в 0.1 М растворе NaCl, измеренные при различных рН.

Образец пигмента	Количество модификатора <i>w</i> , мас.% / <i>N_m</i> , мольн. д.	ζ , мВ при рН:			рН(I)
		2.1	6.0	8.0	
исходный CuPc	-----	+11	-19	-24	5.0
CuPc-N-25 (2.8)	25.0 / 1.00	+26	-8	-13	5.4
CuPc-N-3 (2.7)	3.0 / 0.12	+13	-11	-15	5.0
CuPc-OH(1)-3 (2.1)	3.0 / 0.05	+23	-15	-26	5.2
CuPc-OH(3)-3 (2.3)	3.0 / 0.06	+11	-16	-23	5.0
CuPc-COOH-3 (2.12)	3.0 / 0.09	+9	-38	-40	2.8
CuPc-SO ₃ H-0.5 (2.5)	0.5 / 0.01	-8	-25	-35	0.0
CuPc-SO ₃ H-3 (2.6)	3.0 / 0.08	-34	-37	-40	---

Карбоксифенильные и сульфифенильные группы, закреплённые на поверхности частиц модифицированных CuPc, имеют анионный характер, поэтому наибольшее абсолютное значение ζ -потенциала в данном случае ожидаемо наблюдается в области рН > 7 и соответствует по величине характеристике устойчивых водных коллоидов ($|\zeta|$ более 35 мВ). При этом группы $-C_6H_4SO_3H$ имеют более «кислую» природу, поэтому при рН ~ 2 наблюдается сильный сдвиг в отрицательную область ζ -потенциалов в сравнение со значениями, определёнными для CuPc с группами $-C_6H_4COOH$.

Введение функциональных групп с катионным характером (β -пиридил-), напротив, приводит к сдвигу значений ζ -потенциала в положительную область, особенно в кислой среде, где данные группы способны протонироваться.

Увеличение количества таких функциональных фрагментов в образце (от CuPc-N-3 к CuPc-N-25) ожидаемо приводит к росту положительного заряда частиц при $\text{pH} \sim 2$.

Неионогенные гидроксилсодержащие фрагменты не оказывают существенного значения на величину ζ -потенциала и, скорее всего, не могут обеспечить электростатическую стабилизацию водных дисперсий пигментов. Это подтверждают значения ζ , практически равные для образцов немодифицированного и гидроксилсодержащих CuPc. Заметный сдвиг в положительную область ζ -потенциалов, наблюдаемый для CuPc с группами $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ при $\text{pH} \sim 2$, объясняется наличием основного атома азота в заместителе, протонирующегося в кислой среде.

Положение изоэлектрической точки (pH(I) в Таблице 3.4) для водных суспензий исходного и модифицированных пигментов изменяется симбатно способности к ионизации закреплённых на поверхности функциональных групп. Так в ряду CuPc-OH(1), CuPc, CuPc-COOH и CuPc-SO₃H значение pH(I) закономерно смещается в кислую область: 5.2, 5.0, 2.8, 0. Такое изменение коррелирует с уменьшением pK_a в ряду соединений: триэтанолламин (7.7) > бензойная кислота (4.2) > бензолсульфокислота (2.6) [216], которые могут выступать в качестве моделей введённых при модифицировании поверхности MPc функциональных групп.

Несмотря на то, что неионогенные гидроксилсодержащие фрагменты не обеспечивают электростатическую стабилизацию суспензий пигментов, данные фрагменты способны к образованию водородных связей с молекулами среды, а их громоздкое строение может обеспечить структурно-механический фактор устойчивости. Данное утверждение подтверждено, на наш взгляд, увеличением оптической плотности суспензий CuPc **2.1–2.3**, модифицированных гидроксиэтильными фрагментами (Рисунок 3.10), и увеличением их седиментационной устойчивости.

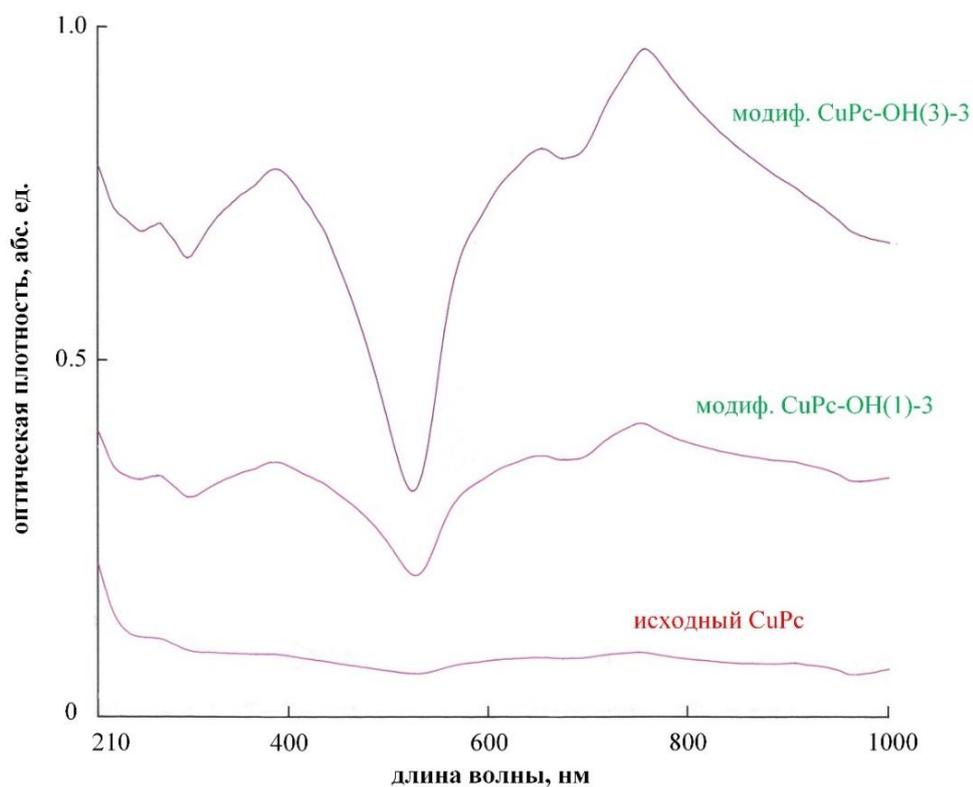


Рисунок 3.10. ЭСП водно-спиртовых (40:1 об.) суспензий необработанного пигмента и CuPc 2.1 - 2.3, модифицированных гидроксилсодержащими фрагментами.

3.1.4. Анализ содержания закреплённых функциональных групп

Анализ содержания функциональных групп, введённых на поверхность частиц пигментов, важен как для определения эффективности метода diazonиевой обработки при варьировании условий проведения процесса, так и для характеристики конечного продукта.

Было показано, что обработка частиц CuPc модификаторами на основе АБК и САК, приносящими «кислые» группы, оказывается наиболее результативной для увеличения эффективного заряда поверхности частиц пигмента и, как следствие, для уменьшения размеров их агрегатов и увеличения стабильности водных суспензий. При этом в ряде случаев проведения обработки существовала трудность выделения пигментов, модифицированных сульфобензильными фрагментами, из-за образования чрезвычайно стойких коллоидов. В этой связи более удобными для выделения и анализа являются

фталоцианиновые пигменты, модифицированные карбоксифенильными фрагментами.

Следует учесть, что вводимые на поверхность частиц функциональные группы очень незначительно изменяют общий химический состав пигмента. Это существенно ограничивает диапазон возможных методов их анализа.

Частицы пигмента с закреплёнными на их поверхности карбоксифенильными фрагментами являются твёрдой слабой кислотой. Поэтому для определения таких функциональных групп возможно применение методов, разработанных для анализа кислотных катализаторов. При этом анализ может быть проведён различными способами [217], из которых выделяют наиболее универсальные: титрование водными растворами, аминное титрование, сорбция-десорбция оснований из газовой фазы. Так как последний метод имеет недостаточно высокую чувствительность, требует применения высоких температур и специального оборудования, нами были исследованы первые два метода.

Анализ с использованием водных растворов основан на титровании кислотой водного раствора щелочи после обработки им образца твёрдой кислоты. Первоначально методика анализа включала (*Способ 1* из Раздела 2.2.3) титрование раствором соляной кислоты небольших количеств пигмента (менее 0.5 г) в суспензии водного раствора NaOH после нейтрализации части щелочи кислотными группами образца. Детектирование точки эквивалентности производилось потенциометрически. Было установлено, что ввиду незначительного содержания карбоксифенильных групп в модифицированных пигментах, точность метода была не достаточной для качественного разрешения кривых титрования. В большой мере на качество анализа влияло присутствие в водном растворе щелочи карбонат-ионов, а также частиц твёрдой фазы пигмента.

Для нивелирования данных проблем методика анализа была скорректирована (*Способ 2* из Раздела 2.2.3). Нейтрализация кислых групп пигмента проводилась неводным (спиртовым) раствором щелочи, после чего суспензия подвергалась центрифугированию, а аликвота полученного фугата – титрованию раствором HCl аналогично *Способу 1*. Для увеличения точности анализа навеска исследуемого пигмента была увеличена до 2.0 г. Полученные данным способом дифференциальные кривые титрования ряда фталоцианиновых пигментов, обработанных различным количеством модификатора на основе АБК, представлены на Рисунке 3.11.

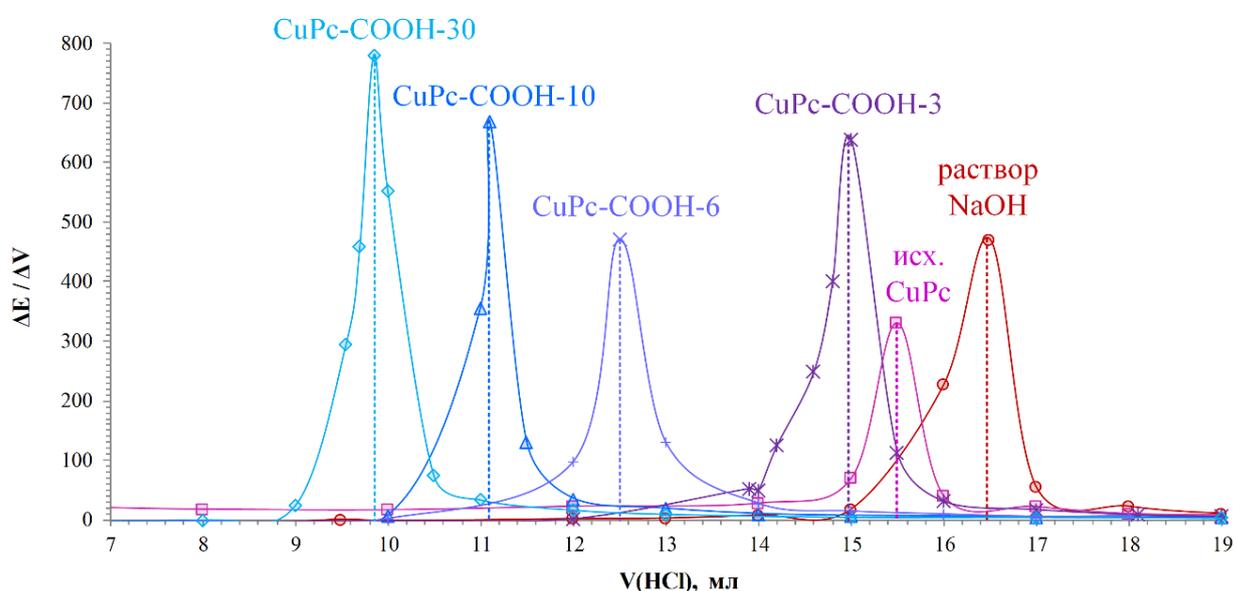


Рисунок 3.11. Дифференциальные кривые потенциметрического титрования образцов CuPc, содержащих различное количество карбоксифенильных групп.

Как и ожидалось, частичная нейтрализация щелочи кислотными группами модифицированных CuPc, приводила к снижению объёма титранта, необходимого для её титрования. Несмотря на то, что *Способ 2* метода титрования обеспечивал получение приемлемых результатов для сравнения модифицированных пигментов с разным содержанием карбоксифенильных групп, он не обладал достаточной сходимостью результатов параллельных испытаний.

Причиной отказа от данного способа анализа также послужили методические трудности, связанные с высокой устойчивостью спиртовых щелочных суспензий анализируемых CuPc, для разделения которых требовалось длительное центрифугирование даже при небольшом содержании карбоксигрупп в образце.

Было предположено, что проведение анализа в неводной среде с использованием менее сильного основания (менее склонного к неспецифической адсорбции) для взаимодействия с кислотными группами пигмента, позволит существенно увеличить точность и воспроизводимость результатов.

Впервые метод титрования аминами был предложен в работе [218] и заключался в обработке кислотных центров твёрдого образца, диспергированного в бензоле в присутствии индикатора – *n-N,N*-диметиламиноазобензола, *n*-бутиламином. Изменение окраски индикатора, сорбированного твёрдой фазой, при титровании позволяло установить титр амина и рассчитать содержание кислотных групп. Также известно, что для анализа можно использовать и другие амины, например, бензиламин, а в качестве среды – *n*-гептан, четырёххлористый углерод, изооктан и др. [217, 219].

В итоге разработанная и применённая в данной работе методика аминного титрования (*Способ 3* из Раздела 2.2.3) включала взаимодействие кислотных групп пигмента с морфолином в среде *o*-ксилола. Такие суспензии перед титрованием быстро и полностью разделялись центрифугированием с получением прозрачного бесцветного фугата, аликвоту которого, после разбавления *o*-ксилолом с добавкой уксусной кислоты (для увеличения точности анализа), титровали раствором хлорной кислоты. Точку эквивалентности детектировали по изменению окраски индикатора (основного фиолетового К) или потенциометрически (при этом среднее расхождение между этими двумя вариантами не превышало 5%). На Рисунке 3.12 представлены примеры полученных дифференциальных кривых аминного титрования.

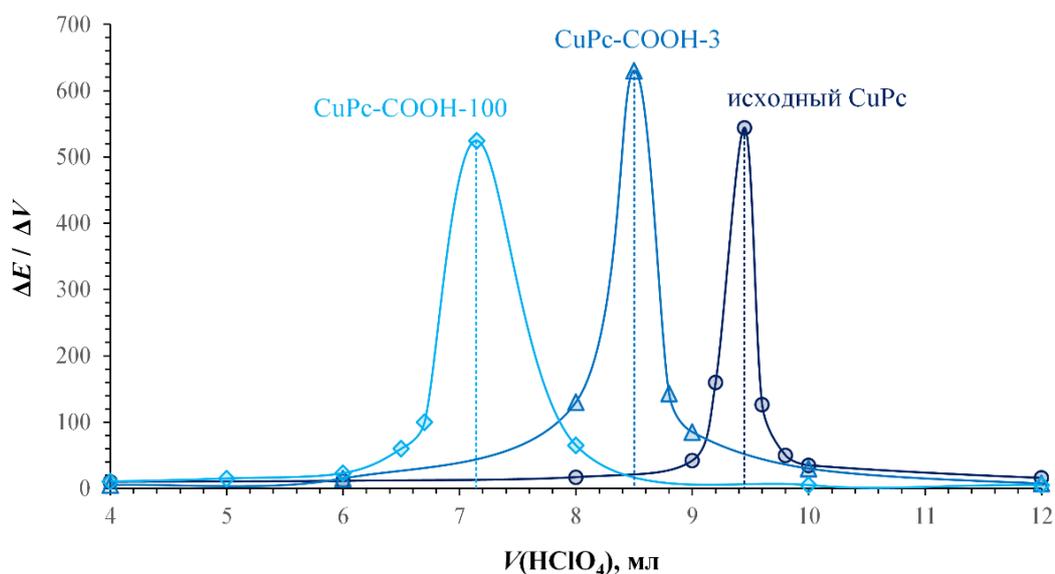


Рисунок 3.12. Примеры дифференциальных кривых потенциметрического аминного титрования образцов CuPc, содержащих разное количество карбоксифенильных групп.

С учётом доступности, точности и воспроизводимости метод аминного титрования был выбран для анализа содержания карбоксигрупп в модифицированных пигментах. По полученным данным методом результатов было рассчитано удельное содержание карбоксильных групп в образцах CuPc по формулам 3.2 – 3.3.

$$G(\text{COOH}) = \frac{\Delta V \cdot 10^{-3} \cdot c \cdot K \cdot M(\text{COOH})}{G(\text{CuPc})}, \quad \left[\frac{\text{г}(\text{COOH})}{\text{г}(\text{CuPc})} \right] \quad (3.2)$$

$$N(\text{COOH}) = \frac{\Delta V \cdot 10^{-3} \cdot c \cdot K \cdot M(\text{CuPc})}{G(\text{CuPc})}, \quad \left[\frac{\text{моль}(\text{COOH})}{\text{моль}(\text{CuPc})} \right] \quad (3.3)$$

где: ΔV - разница объёмов титранта, израсходованных на анализ немодифицированного и карбоксилированного CuPc, мл; c и K – соответственно концентрация (в моль/л) и поправочный коэффициент раствора титранта; $M(\text{COOH})$ – молярная масса карбоксильной группы, г/моль; $M(\text{CuPc})$ – молярная масса фталоцианината меди, г/моль; $t(\text{CuPc})$ – масса анализируемого образца пигмента, г.

Результаты расчётов для серии CuPc, содержащих различное количество карбоксифенильных групп, представлены в Таблице 3.5. Динамика изменения количества введённых на поверхность частиц пигмента функциональных групп в зависимости от соотношения модифицирующий агент – CuPc представлена на Рисунке 3.13.

Таблица 3.5. Расчётное содержание карбоксильных групп в образцах модифицированных CuPc по результатам аминного титрования.

Образец пигмента	Количество модификатора w , мас.% / N_m , мольн. д.	G , $\frac{\text{г (COOH)}}{\text{г (CuPc)}}$	N , $\frac{\text{моль (COOH)}}{\text{моль (CuPc)}}$
CuPc-COOH-1.5 (2.11)	1.5 / 0.05	0.003	0.032
CuPc-COOH-3 (2.12)	3.0 / 0.09	0.004	0.046
CuPc-COOH-6 (2.13)	6.0 / 0.19	0.007	0.093
CuPc-COOH-10 (2.14)	10.0 / 0.31	0.009	0.115
CuPc-COOH-30 (2.15)	30.0 / 0.94	0.013	0.171
CuPc-COOH-100 (2.16)	100.0 / 3.12	0.016	0.201

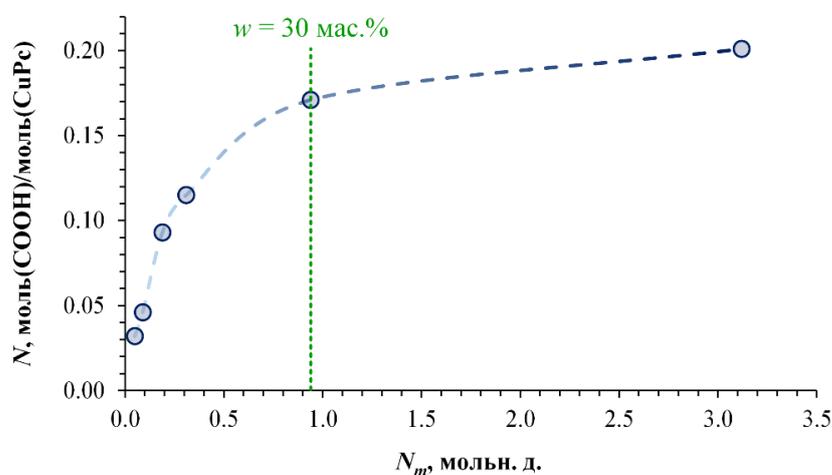


Рисунок 3.13. Зависимость количества закрепленных функциональных групп (N) от мольного соотношения модификатор–пигмент (N_m).

Согласно результатам наиболее сильное изменение количества функциональных групп в продукте происходит при введении в реактор до 30 мас.% (эквимольно с CuPc) карбоксилата 4-бензолдиазония. Дальнейшее увеличение количества модифицирующего агента не оказывает значительного влияния на увеличение содержания карбоксильных групп на поверхности частиц пигмента.

Рост числа способных к ионизации в водной среде карбоксильных групп на поверхности частиц CuPc приводит к увеличению эффективного заряда их поверхности и сил электростатического отталкивания между ними. Для суспензий исследованных пигментов в 0.1М водном растворе KCl (pH ~ 11) при

увеличении числа карбоксифенильных групп в 6 раз, происходит уменьшение среднего размера частиц до 10 раз (Таблица 3.6).

Таблица 3.6. ζ -потенциал частиц CuPc и средний диаметр их агрегатов в суспензиях 0.1M водного раствора KCl (pH ~ 11), полученные методом ДСР.

Образец пигмента	Количество модификатора w , мас.% / N_m , мольн. д.	ζ , мВ	d_z , нм
исходный CuPc	-----	-24.5	2950
CuPc-COON-0.5 (2.10)	0.5 / 0.02	-26.9	2500
CuPc-COON-1.5 (2.11)	1.5 / 0.05	-34.5	1890
CuPc-COON-3 (2.12)	3.0 / 0.09	-35.9	940
CuPc-COON-10 (2.14)	10.0 / 0.31	-42.7	270
CuPc-COON-30 (2.15)	30.0 / 0.94	-44.3	265
CuPc-COON-100 (2.10)	100.0 / 3.12	-45.2	220

Можно отметить, что при диазониевой обработке CuPc уже 1.5–3.0 мас.% модификатора абсолютное значение ζ -потенциала суспензий продукта составляет более 35 мВ, обеспечивая высокий уровень электростатической стабилизации частиц пигмента. Данные результаты хорошо согласуются со сделанными ранее выводами (Рисунок 3.3), основанными на анализе ЭСП суспензий модифицированных CuPc. При достижении $w = 10$ мас. % дальнейшее увеличение количества вводимого в реакцию модификатора не приводит к значительному росту заряда поверхности и уменьшению размера частиц в суспензиях (Рисунок 3.14).

Для данных суспензий на Рисунке 3.15

представлено, как меняется характер распределения частиц CuPc по размерам в зависимости от количества вводимого в реакцию модификатора. Суспензия

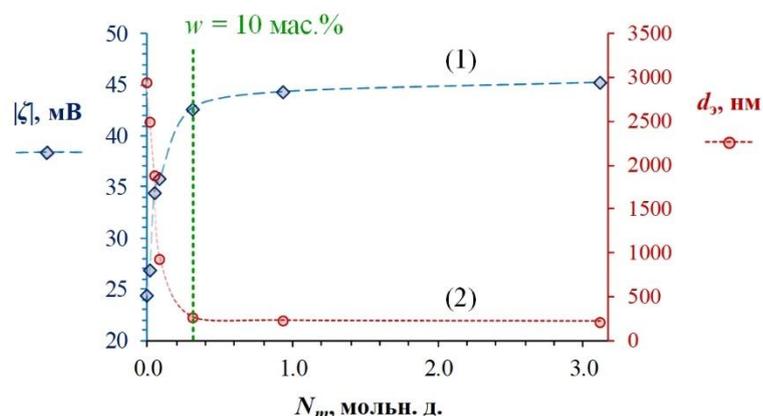


Рисунок 3.14. Зависимости величин ζ -потенциала (1) и среднего диаметра (2) частиц CuPc, модифицированных карбоксифенильными группами, в суспензиях 0.1M раствора KCl от мольного соотношения модификатор-пигмент.

немодифицированного CuPc образована частицами микронного размера и крупными агрегатами с размером около 30 мкм. Такая система разрушается уже в ходе анализа, внося погрешность в результаты. Это справедливо и для пигментов, обработанных небольшим количеством модифицирующего агента, также содержащих частицы размером более 10 мкм. С увеличением количества введённого модификатора бимодальное распределение частиц по размерам переходит в мономодальное с исчезновением крупных агрегатов частиц, а средний размер оставшихся стабилизируется на уровне 250 нм. В образцах CuPc с высоким содержанием карбоксифенильных групп практически не наблюдается седиментации частиц.

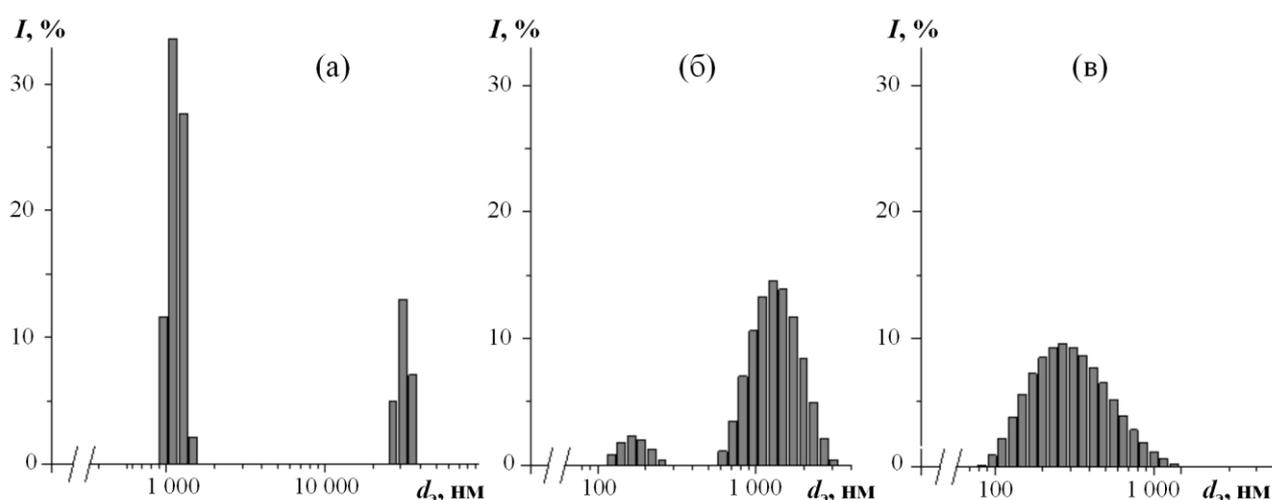


Рисунок 3.15. Гистограммы распределения частиц по размерам, полученные в ходе анализа методом ДСР водных (0.1М раствор KCl, pH ~ 11) суспензий CuPc при различном количестве введённого модификатора w : а) немодифицированный; б) 3 мас.%; в) 30 мас.%.

Качественно присутствие карбоксигрупп в обработанном пигменте можно обнаружить лишь при большой доле введённого модификатора. Например, в ИК-спектрах (Рисунок 3.16), зарегистрированных для немодифицированного пигмента и CuPc, модифицированного введением 3-х-кратного мольного избытка ($w = 100$ мас.%) соли диазония, отмечено существенное отличие в области $1720-1680 \text{ см}^{-1}$, что соответствует [220] характеристическому поглощению функционального фрагмента Ar-COOH.

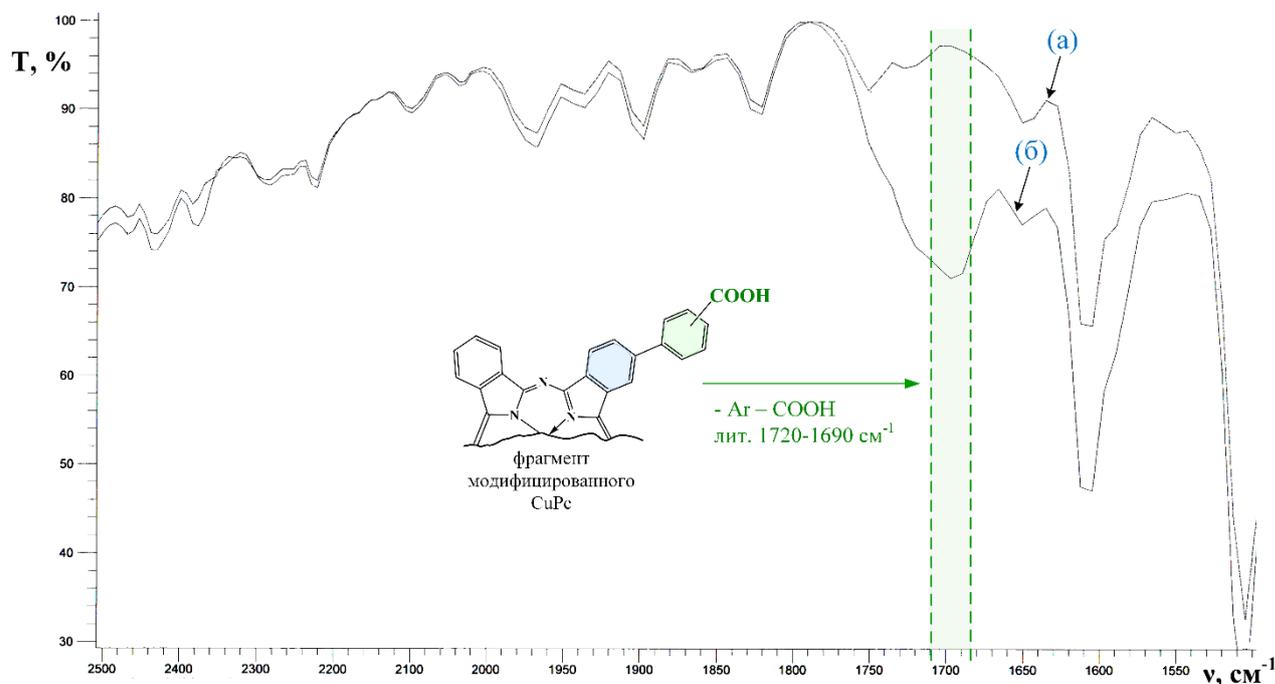


Рисунок 3.16. ИК-спектры для: а) исходного CuPc; б) модифицированного карбоксифенильными группами CuPc-COOH-100 (2.16).

3.1.5. Апробация метода модифицирования на пигментах других химических классов

Как отмечалось в Разделе 1.2.2, метод модифицирования поверхности солями диазония, хорошо зарекомендовавший себя при обработке углеродных материалов, потенциально может быть применён и для ряда органических пигментов, поверхность частиц которых также образованы молекулами с ароматическими структурами. Эффективность такого подхода при обработке фталоцианиновых пигментов доказана результатами настоящей работы в Разделах 3.1.2–3.1.3. Также в нашей лаборатории, в том числе при выполнении магистерской диссертации Тимшиной И.В. [221], была предпринята попытка применить разработанный метод для модифицирования ряда органических пигментов, структура и наименования которых приведены на Рисунке 3.17.

Выбор пигментов для проведения модифицирования солями арилдиазония был обусловлен следующими критериями: 1) большое промышленное значение пигмента; 2) достаточное количество ароматических фрагментов в молекуле,

доступных для арилирования; 3) потенциальная устойчивость пигментов к условиям обработки.

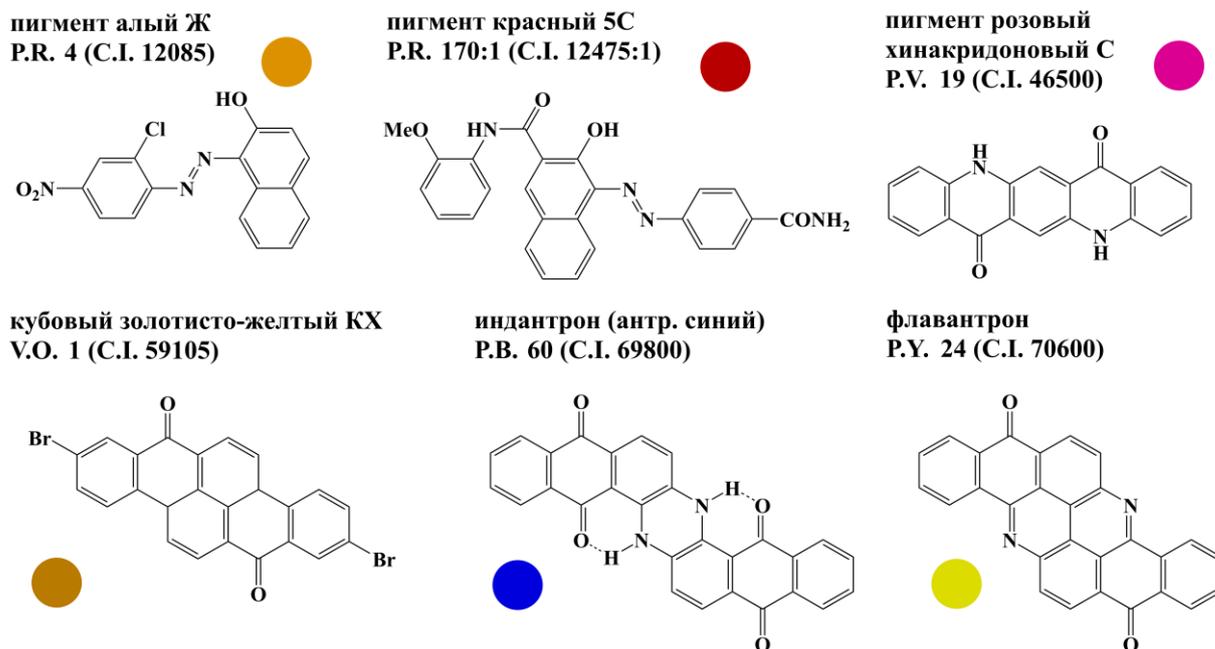


Рисунок 3.17. Структура, наименование и примерный цвет исследованных пигментов.

Исходя из данных требования для апробации метода модифицирования были выбраны: два азопигмента P.R.4 и P.R.170:1 (предоставлены ПАО «Пигмент»), акридиновый пигмент P.V. 19 устойчивой γ -модификации (получен в лаборатории) и ряд полициклохиноновых пигментов V.O.1, P.B.60 и P.Y.24 (предоставлены «Ассоциация «Цемесс»).

Модифицирование проводили аналогично разработанной для фталоцианиновых пигментов методике и с использованием солей диазония *n*-аминобензойной и сульфаниловой кислот при соотношении компонентов $w = 10\text{--}60$ мас.% ($N_m = 0.2\text{--}1.0$ мольн. д.). Для анализа полученных продуктов также применяли вышеописанные методы (ДСР, аминное титрование и др.).

В Таблице 3.7 представлены наиболее значимые результаты определения среднего размера частиц и электрокинетического потенциала в водных суспензиях (0.1 М раствор KCl, pH ~ 11) исходных и обработанных пигментов. Для сравнения в таблице приведены результаты, полученные для фталоцианинового пигмента.

Таблица 3.7. ζ -потенциал, средний размер и индекс полидисперсности (ИП) частиц пигментов в водных суспензиях (0.1 М раствор KCl, pH ~ 11), полученные методом ДСР.

Образец	ζ , мВ	d_3 , нм	ИП	Образец	ζ , мВ	d_3 , нм	ИП
P.V.19 (исходный)	-19.5	1170	0.58	CuPc (исходный)	-24.5	2955	0.63
P.V.19-COОН-10 ($N_m = 0.17$)	-20.5	1105	0.42	CuPc-COОН-10 ($N_m = 0.31$)	-42.7	270	0.25
P.V.19-COОН-60 ($N_m = 1.00$)	-27.7	910	0.34	CuPc-COОН-30 ($N_m = 0.94$)	-44.3	265	0.15
P.V.19-SO ₃ H-30 ($N_m = 0.42$)	-36.4	630	0.33	CuPc-SO ₃ H-3 ($N_m = 0.08$)	-40.0	240	0.26
P.B.60 (исходный)	---	2450	0.55	V.O.1 (исходный)	---	4155	0.91
P.B.60-SO ₃ H-30 ($N_m = 0.60$)	---	340	0.27	V.O.1-COОН-40 ($N_m = 1.00$)	---	1495	0.28
P.Y.24 (исходный)	---	2005	0.46	P.R.170:1 (исходный)	---	2240	0.38
P.Y.24-COОН-45 ($N_m = 1.00$)	---	1625	0.25	P.R.170:1-COОН-30 ($N_m = 0.72$)	---	2110	0.32
P.Y.24-SO ₃ H-30 ($N_m = 0.56$)	---	470	0.19				

Практически для всех модифицированных пигментов наблюдалось уменьшение среднего размера частиц и индекса полидисперсности (увеличение однородности) в водных суспензиях. Установлено, что для исследованных пигментов процесс модифицирования поверхности оказывается не так эффективен, как для CuPc. Даже при введении больших (вплоть до эквимольного) количеств модификаторов средний размер частиц пигментов в суспензиях остаётся достаточно большим (несмотря на существенное увеличение ζ -потенциала, как показано на примере P.V.19). При этом отмечена тенденция увеличения эффективности модифицирования при расширении ароматической системы молекул пигментов: от низкомолекулярных азосоединений до полициклических структур.

Во многих случаях обработка азопигментов (особенно пигмента P.R.4) приводила к разрушению их кристаллической структуры с появлением заметной

растворимости в водных и спиртовых растворах. В то же время, обработкой полициклических пигментов солью диазония из сульфаниловой кислоты достигается получение чрезвычайно стабильных водных суспензий (Рисунок 3.18).



Рисунок 3.18. Сохранение устойчивости водных суспензий ряда модифицированных пигментов в течение года после приготовления.

С другой стороны, меньшая (в сравнении с фталоцианинами) прочность кристаллической структуры выбранных пигментов в условиях диспергирования, вероятно, увеличивает потенциал для введения большего количества функциональных групп (в следствие увеличения доступной для реагирования поверхности). Так, число карбоксильных групп, определённое методом аминного титрования (аналогично *Способу 3* из Раздела 2.2.3), в модифицированных хинакридоновых пигментах существенно выше по сравнению с образцами CuPc, модифицированных в тех же условиях (Таблица 3.8).

Таблица 3.8. Содержание карбоксильных групп в образцах модифицированных P.V.19 и CuPc по результатам аминного титрования.

Образец пигмента:	P.V.19-COОН ($N_m = 0.2$)	P.V.19-COОН ($N_m = 1.0$)	CuPc-COОН-6 ($N_m = 0.2$)	CuPc-COОН-30 ($N_m = 1.0$)
$G, \frac{\text{г (COOH)}}{\text{г (пигмента)}}$	0.029	0.031	0.007	0.013
$N, \frac{\text{моль (COOH)}}{\text{моль (пигмента)}}$	0.201	0.218	0.093	0.171

В целом можно утверждать, что метод diazonиевой обработки поверхности оказывается эффективным для модифицирования устойчивых к термомеханической обработке пигментов, молекулы которых обладают развитой ароматической системой, но оказывается непригодным для неустойчивых низкомолекулярных азопигментов.

3.2. Модифицирование фталоцианинов инкапсулированием в полимерные оболочки и с применением ПАВ

Процесс инкапсулирования пигментов, в том числе фталоцианиновых, в полимерные оболочки достаточно хорошо описан в литературе (см. Раздел 1.2.3) и зарекомендовал себя как эффективный способ модифицирования физико-химических свойств поверхности.

Для сравнения с исследуемым методом diazonиевой обработки было проведено инкапсулирование необработанных гидрофобных частиц CuPc и модифицированных карбоксифенильными группами частиц CuPc-COOH-30 (2.15) в гидрофильные полимерные оболочки на основе мономеров: метакриловой кислоты (МА), этилакрилата (ЕА), 4-аллилоксибензойной кислоты (АВА, 3.27) и 12-((4-(аллилокси)бензоил)-окси)гептадекановой кислоты (АВF, 3.28). Схема проведения процесса, соотношения компонентов и методики их синтеза представлены в Разделе 2.1.3.

Первоначально для установления оптимального состава оболочки было исследовано влияние соотношения мономеров МА и ЕА на растворимость получаемых полимеров в воде. Полиметакриловая кислота (РМА) хорошо растворяется в воде и, таким образом, не может удерживаться на поверхности частиц пигмента. Добавка ЕА значительно уменьшает водорастворимость сополимера при одновременном снижении гидрофильности плёнки на его основе. Удовлетворительный компромисс между растворимостью и гидрофильностью наблюдался для сополимера на основе смеси МА и ЕА в соотношении 1:1 по массе.

Для образцов инкапсулированных в МА/ЕА-сополимер CuPc было проведено определение среднего размера частиц в водных суспензиях методом ДСР (Раздел 2.2.1). Данные результаты представлены в Таблице 3.9.

Таблица 3.9. Средние размеры (d_s) частиц CuPc, модифицированных инкапсулированием в полимерные плёнки на основе МА, ЕА, АВА, АВФ, в водных суспензиях при различных рН. Обозначения образцов соответствуют Таблице 2.6 (см. Раздел 2.1.3).

	МА / ЕА (мас. д.)	d , нм			МА / ЕА (мас. д.)	d , нм (рН ~ 8.0)	
		рН ~ 7.0	рН ~ 11.0			мономер:	рН ~ 7.0
CuPc	-----	2 965	720	EP6 *	1 / 1		198
EP1	1 / 4	2 193	637	EP7 **	1 / 1		213
EP2	1 / 4	2 482	806	S1 ***	-----		184
EP3	1 / 1	1 624	315		мономер:	рН ~ 7.0	рН ~ 11.0
EP4	2.3 / 1	1 606	303	EP8	АВА (2.27)	980	310
EP5	1 / 0	2 781	521	EP9	АВФ (2.28)	744	295

* для инкапсулирования использовали CuPc-COOH-30 (2.15);

** полимеризацию проводили в бисерной мельнице;

*** образец CuPc, диспергированного в водном растворе ПАВ (SLES), без инкапсулирования.

В серии EP1–EP5 при сравнении с необработанным CuPc для нейтральных (рН ~ 6.5-7.0) суспензий наименьшие значения среднего диаметра частиц (~ 1.6 мкм) наблюдались для образцов EP3 и EP4. В образцах, содержащих избыточное число гидрофобных фрагментов этилакрилата (EP1, EP2) или водорастворимых фрагментов метакриловой кислоты (EP5) средний размер частиц сохранялся на уровне исходного пигмента (~ 2-3 мкм). В щелочной среде (рН 10.5-11.0), в следствие ионизации звеньев МА и увеличения роли фактора электростатического отталкивания, средний размер частиц снижался для всех образцов. При этом наименьшие значения (d_s , ~ 300 нм) наблюдались для пигментов EP3 и EP4, инкапсулированных в плёнки, содержавшие оптимальное количество способных к ионизации карбоксильных групп, не приводящее при этом к растворимости оболочки.

В основном, проведение процесса с учётом подобранных соотношений компонентов не сопровождалось методическими трудностями. Однако, при инкапсулировании частиц CuPc-COOH-30, модифицированного

карбоксифенильными фрагментами, а также при проведении эмульсионной полимеризации в условиях жёсткого диспергирования (в бисерной мельнице), наблюдалось образование очень устойчивых водных суспензий продукта (образцы EP6 и EP7). Аналогичный результат достигается (образец S1) при использовании традиционного способа гидрофилизации поверхности – за счёт адсорбции ПАВ с высоким значением гидрофильно-липофильного баланса (лауретсульфат натрия, SLES). Образцы таких пигментов не выделялись из суспензий после обработки и подвергались анализу отдельно. Средний размер частиц модифицированных CuPc в таких суспензиях составлял ~ 200 нм.

Образцы пигментов EP8 и EP9 были получены с применением синтезированных на основе 4-гидроксibenзойной кислоты дисперсантов АВА и АВF, содержащих способную к полимеризации (за счёт терминальной двойной связи) гидрофобную часть и способную к ионизации карбоксигруппу, обеспечивающую гидрофильность получаемой в итоге полимерной плёнки. Для данных образцов наблюдалось (Таблица 3.9) уменьшение среднего размера частиц как в нейтральных, так и в щелочных средах (до ~ 1 мкм и ~ 300 нм соответственно), что, может быть объяснено увеличенным содержанием в оболочке частиц карбоксильных (карбоксилатных) звеньев в сравнении с образцами EP3 и EP4, где их число уменьшается при замене половины звеньев мономера МА на звенья ЕА.

Изменение седиментационной устойчивости водных суспензий образцов инкапсулированных CuPc происходило симбатно изменению размера частиц пигментов. В серии EP1–EP5 наиболее стабильными являлись образцы EP3 и EP4 (Рисунок 3.19).

Наиболее устойчивым во времени оказался образец пигмента S1, стабилизированный с помощью ПАВ. Седиментации частиц в такой суспензии не происходило на протяжении месяца, а взвесь наиболее мелкой фракции оставалась стабильной до года.

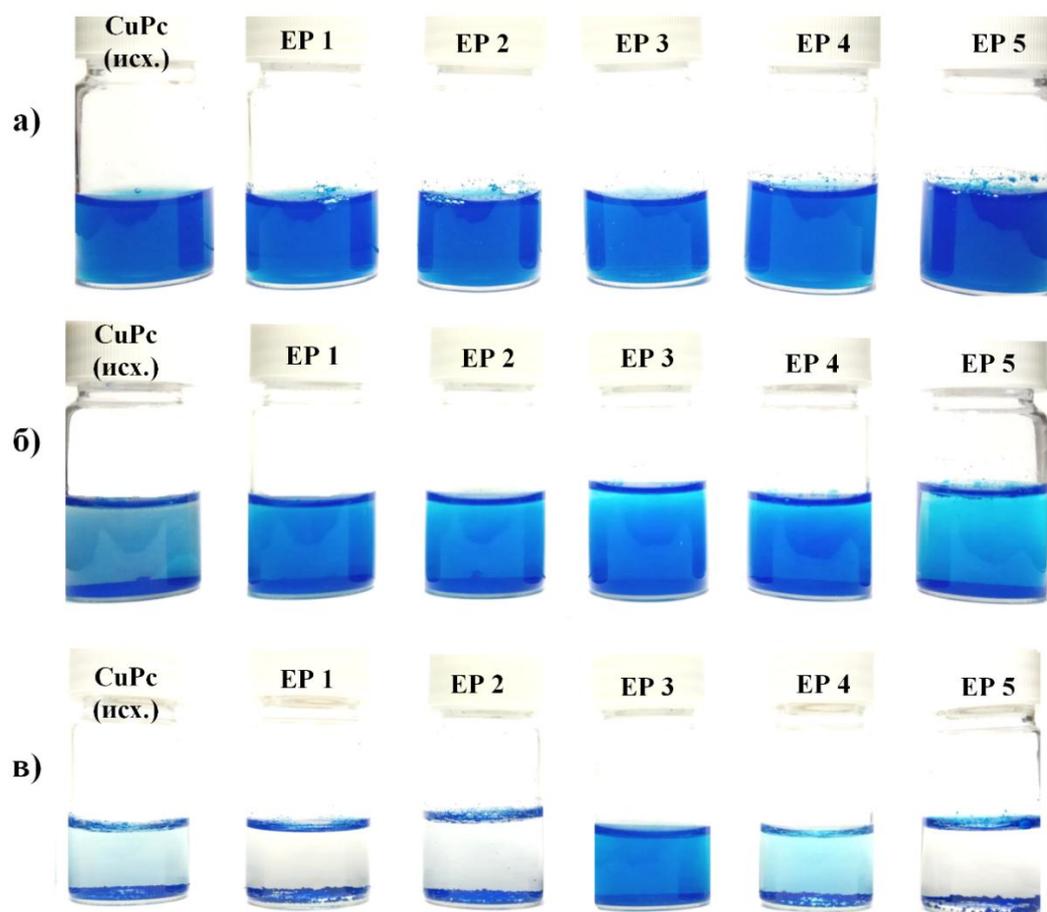


Рисунок 3.19. Фотографии водных суспензий образцов исходного и инкапсулированных CuPc (EP1-EP5), выполненные: а) непосредственно после приготовления; б) через 2 дня после приготовления; в) через 2 недели после приготовления.

Также отмечен рост седиментационной устойчивости водных суспензий инкапсулированных CuPc при увеличении длины «хвоста» в молекулах используемых мономеров, т.е. в ряду МА (EP4) < АВА (EP8) < АВF (EP9), объясняемый влиянием стерического фактора стабилизации.

В целом несмотря на то, что метод инкапсулирования позволяет получать на основе модифицированных пигментов стабильные водные суспензии с достаточно высокодисперсными частицами, с точки зрения трудоёмкости проведения процесса и подбора оптимальных условий он уступает методу обработки пигментов солями арилдиазония, который, кроме того, не требует применения дорогостоящих и токсичных реагентов – мономеров. Хорошие результаты получены при использовании ПАВ для гидрофиллизации поверхности CuPc, однако, как уже отмечалось в Разделе 1.2.3, при этом происходит

нежелательное усложнение рецептуры пигментированной системы, стабильность которой, к тому же, становится сильно зависимой от кислотности среды, температуры и взаимодействия молекул дисперсанта с другими компонентами.

3.3. Применение модифицированных фталоцианинов в гетерогенных системах

3.3.1. Использование фталоцианинов в качестве пигментов

В Разделе 1.3.2 отмечено, что большая часть производимых фталоцианинов используется в качестве пигментов в составе лакокрасочных материалов и чернил для цветной печати. При этом существует тенденция к отказу от использования органических растворителей в данных областях, а гидрофобные частицы Pcs не могут быть эффективно использованы в водной среде. Как было показано в Разделе 3.1.3, модифицированные диазониевой обработкой пигменты могут образовывать стабильные водные суспензии, что определяет перспективность их использования в составе красок.

На основе модифицированного карбоксифенильными группами CuPc-COOH-30 (2.15) были получены образцы типовых красок: сухой строительной, водной эмульсионной, а также чернил для цветной печати (составы рецептур – см. Раздел 2.3.1).

При анализе устойчивости водных красок для цветной печати, полученных по стандартной рецептуре, установлено, что их седиментационная устойчивость значительно увеличивается при использовании модифицированного пигмента, в том числе при отсутствии ПАВ в составе композиции (Рисунок 3.20). Необработанный CuPc образует стабильную суспензию только в присутствии ПАВ, но даже в этом случае не обладает хорошей однородностью.

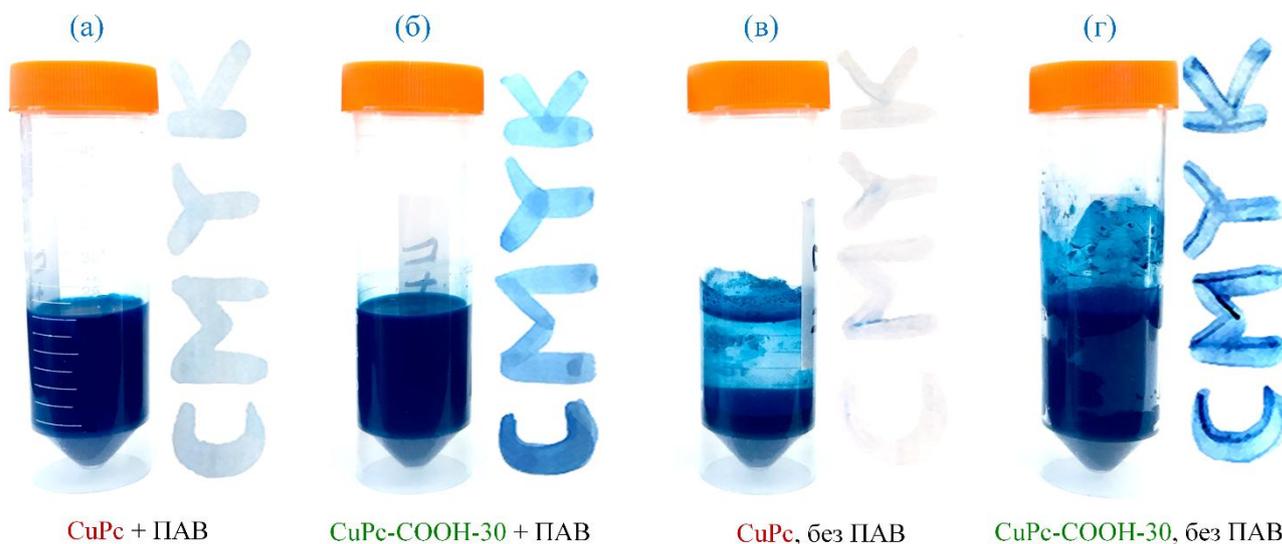


Рисунок 3.20. (а) Образцы водных красок для печати через 30 дней после приготовления и тестовые изображения, полученные с их помощью: а) необработанный пигмент, с ПАВ; б) модифицированный CuPc-COOH-30, с ПАВ; в) необработанный пигмент, без ПАВ; г) модифицированный CuPc-COOH-30, без ПАВ.

Образцы данных красок были нанесены на бумагу с целью получения тестовых изображений. На основе красок, содержащих CuPc-COOH-30, возможно получение ярких изображений, хотя однородность окрашивания для образца без ПАВ существенно снижается. Краски с необработанным пигментом дают либо тусклое изображение (в присутствии ПАВ), либо не дают его вовсе.

Водные краски, полученные на основе эмульсий этилметилакрилатного латекса с модифицированным и исходным пигментами, демонстрировали примерно одинаковый результат покрытия необработанной деревянной поверхности, что, вероятно, объясняется высокой красящей способностью самого латекса, нивелирующей разницу в качестве пигмента (Рисунок 3.21).

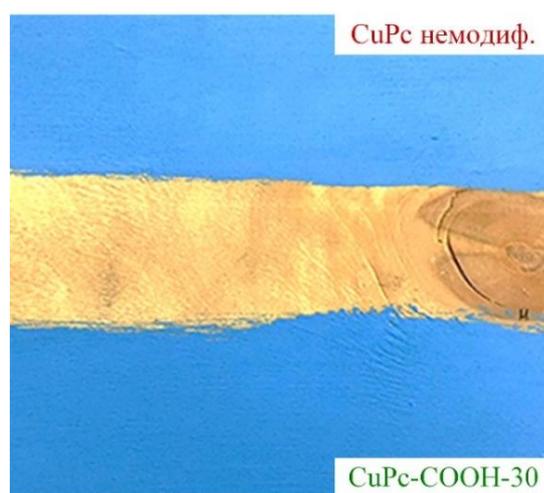


Рисунок 3.21. Окрашивание деревянной поверхности красками на основе латекса, содержащими немодифицированный пигмент (сверху) и CuPc-COOH-30 (снизу).

Однако, вододисперсионная краска на основе немодифицированного CuPc при хранении довольно быстро теряет однородность, в то время как краска с CuPc-COOH-30 оставалась стабильной долгое время (2 месяца наблюдения).

Иная ситуация наблюдается для сухой строительной краски на основе модифицированного CuPc-COOH-30 (не содержащей при этом прочих цветных наполнителей), которая обеспечивает получение более плотной и однородной окраски на керамической поверхности (Рисунок 3.22).



Рисунок 3.22. Окрасивание керамической поверхности сухими строительными красками на основе немодифицированного пигмента (слева) и CuPc-COOH-30 (справа).

Важный результат получен при окрашивании образцов хлопковой ткани (предварительно обработанной хитозаном) с применением исходного и модифицированного CuPc-COOH-30. Последний даёт яркую и достаточно глубокую окраску даже после стирки ткани в горячей воде с применением ПАВ. Немодифицированный CuPc ткань не окрашивает (Рисунок 3.23).

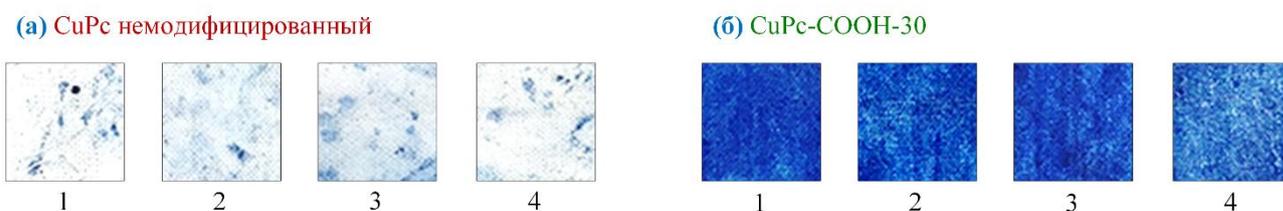


Рисунок 3.23. Образцы хлопка, обработанного хитозаном и окрашенного а) необработанным CuPc, б) модифицированным CuPc-COOH-30.

1 - после окрашивания, 2 - после стирки в холодной воде, 3 - после стирки в горячей воде, 4 - после стирки в горячей воде с применением ПАВ.

В данном случае фиксация модифицированного пигмента в материале обусловлена не столько высокой дисперсностью и однородностью его частиц,

сколько взаимодействием карбоксильных групп CuPc-COOH-30 с функциональными группами хитозана.

Таким образом, можно утверждать, что модифицированный за счёт диазониевой обработки фталоцианинат меди может быть эффективно применён практически во всех отраслях традиционного использования пигментов, в том числе в составе красок на водной основе.

3.3.2. Адсорбция фталоцианината цинка из растворов на различных подложках

Фталоцианины являются объектами многочисленных исследований, цель которых – создание перспективных материалов и технологий (Раздел 1.3). Ряд таких разработок (прежде всего, технологии создания новых типов органических фотовольтаических систем, сенсорных устройств, функциональных покрытий) требует получения гибридных систем, в которых Pcs закрепляются на различных носителях и служат функциональным звеном в получаемом материале.

Наиболее технологически просто протекает закрепление фталоцианинов на подложках при их нековалентном взаимодействии. Такая возможность обеспечивается развитой ароматической системой Pcs, позволяющей им адсорбироваться на таких субстратах, как углеродные материалы за счёт π - π -взаимодействия.

В Разделе 1.3.3 была проанализирована возможность использования фталоцианинов в качестве активного компонента функциональных композиционных покрытий. Известно также, что для получения таких покрытий часто используются добавки микро- и наноразмерных углеродных материалов, неорганических оксидов и т.д. Можно предположить, что гибридные системы на их основе могут быть эффективно использованы в составе износостойких композиционных металлических покрытий.

В нашей работе исследован процесс адсорбции ZnPc из его истинных и коллоидных растворов на поверхность частиц углеродных материалов (графита,

углеродных нанотрубок – УНТ) и оксида магния (см. Раздел 2.3.2). Выбор фталоцианината цинка обусловлен его заметной растворимостью в органических средах и плоской структурой молекулы. Были использованы растворы ZnPc в тетрагидрофуране (ТГФ) и *N*-метилпирролидоне (NMP). Также исследовали адсорбцию фталоцианината цинка, модифицированного карбоксифенильными группами (ZnPc-COОН-3, **2.17**, см. Раздел 2.1.2).

Количество адсорбированного твёрдой фазой ZnPc определялось спектрофотометрически по изменению (уменьшению) оптической плотности (и соответственно концентрации) его раствора при длине волны максимума поглощения (*Q*-полоса для раствора ZnPc в ТГФ – 667 нм, в NMP – 669 нм). Для расчёта концентрации ZnPc в растворах были получены зависимости $D=f(C(\text{ZnPc}))$ (Рисунок 3.24).

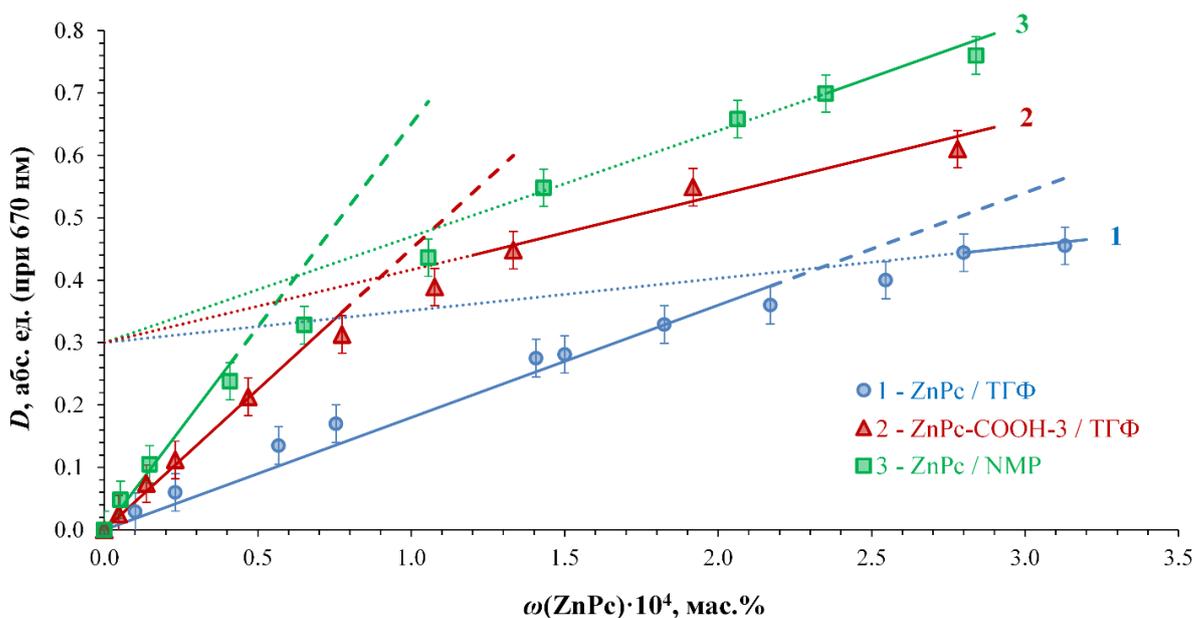
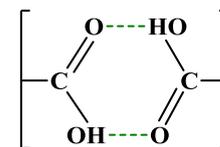


Рисунок 3.24. Концентрационная зависимость оптической плотности растворов ZnPc и ZnPc-COОН-3 в ТГФ (1 и 2 соответственно) и ZnPc в NMP (3).

В растворах молекулы фталоцианинов склонны к агрегированию (см. Раздел 1.1.2), что подтверждается отклонением данных зависимостей от линейного закона Ламберта-Бугера-Бера. С увеличением концентрации ZnPc в растворе данный эффект усиливается, как и при переходе от ТГФ к NMP. Отклонение функции оптической плотности от линейного закона поглощения

также увеличивается при введении в молекулы ZnPc карбоксифенильных фрагментов ввиду их возможного взаимодействия между собой.



Так как определение концентрации по зависимости $D=f(C(\text{ZnPc}))$ справедливо лишь в линейной области, адсорбционное модифицирование субстратов проводилось, в основном, из низкоконтрированных (до $3 \cdot 10^{-4}$ мас.%) растворов ZnPc и ZnPc-COOH-3 в ТГФ. Ввиду существенных различий в величине удельной поверхности субстратов изменение оптической плотности растворов при адсорбции ZnPc в удобном для исследований диапазоне D происходило при разном соотношении сорбент/сорбат. Для сравнения результатов был введён коэффициент избытка сорбента, определяемый как: $\gamma = m(\text{субстрата})/m(\text{ZnPc в растворе, из которого происходило осаждение})$. В этом случае адсорбцию (Γ) оценивали как отношение массы адсорбированного фталоцианината к массе или к единице площади сорбента.

В некоторых случаях для сравнительного анализа также было проведено осаждение ZnPc из концентрированных растворов. Для точной оценки количества адсорбированного ZnPc из концентрированных растворов может быть применён метод, предложенный в работе [222], учитывающий как нелинейный характер зависимости оптической плотности от концентрации, так и индивидуальный для каждого красителя фактор агрегации, рассчитанный по уравнению [223].

В данной работе для характеристики адсорбции было использовано отношение массы адсорбированного фталоцианината к массе сорбента, вычисляемое как относительное изменение D концентрированного раствора, делённое на γ . Эта характеристика также позволяла сравнить результаты адсорбции из разных растворов, так как в области высоких концентраций участки аппроксимирующих прямых отсекают равные значения D на оси ординат. Полученные результаты представлены в Таблицах 3.10 и 3.11.

Таблица 3.10. Результаты анализа адсорбции ZnPc на различные субстраты из низкоконцентрированных растворов.

Раствор: Субстрат:	ZnPc / ТГФ				ZnPc- COOH-3 / ТГФ		
	С-1	ГК-3	MgO	МУНТ	С-1	ГК-3	MgO
γ	209,3	234,2	721,8	2,7	79,2	80,2	735,1
$\Delta D/D^0$ (ZnPc)**	0,81	0,17	0,13	0,50	0,23	0,13	0,11
Γ , г(Рс) / г(сорбента)	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	0,2	$6,1 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3.11. Результаты анализа адсорбции ZnPc на различных субстратах из концентрированных растворов.

Раствор: Субстрат:	ZnPc / ТГФ			ZnPc- COOH-3 / ТГФ			ZnPc / NMP		
	С-1	ГК-3	MgO	С-1	ГК-3	MgO	С-1	ГК-3	MgO
γ	98,8	89,0	2803,4	61,3	199,3	1480,3	241,7	290,8	2275,2
$\Delta D/D^0$ (ZnPc)**	0,80	0,23	0,61	0,68	0,51	0,41	0,03	0,02	0,09

** относительное уменьшение оптической плотности раствора ZnPc в растворе после адсорбции.

На Рисунке 3.25-а приведено сравнение адсорбции ZnPc и ZnPc-СООН-3 из низкоконцентрированных растворов в ТГФ (количество осаждённых фталоцианинатов отнесено к удельной поверхности сорбентов) на различных субстратах.

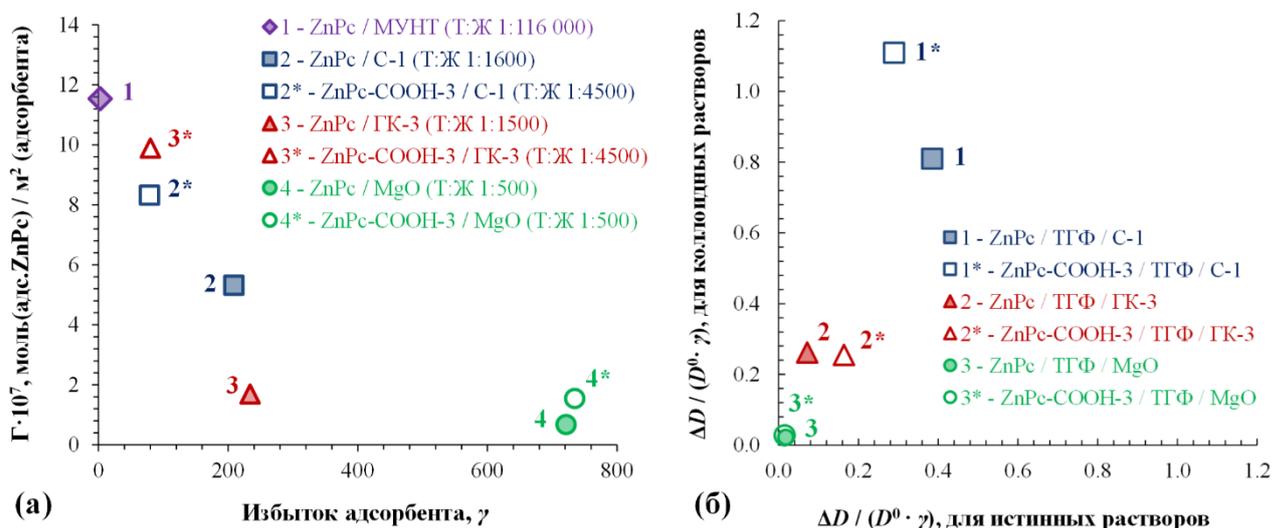


Рисунок 3.25. (а) Сравнение адсорбции ZnPc и ZnPc-СООН-3 из низкоконцентрированных растворов в ТГФ на различных субстратах (в скобках указано соотношение твёрдой и жидкой фаз при адсорбции). (б) Сравнение адсорбции ZnPc из истинных (разбавленных до конц. $2 \cdot 10^{-4}$ мас.% для ZnPc и $1 \cdot 10^{-4}$ мас.% для ZnPc-СООН-3) и коллоидных (конц. $3 \cdot 10^{-4}$ мас.%) растворов.

Во всех случаях модифицированный ZnPc адсорбируется в больших количествах. Максимальной сорбционной ёмкостью обладают углеродные нанотрубки, минимальной – оксид магния. В целом данная зависимость хорошо коррелирует с величинами удельной поверхности адсорбентов (см. Раздел 2.3.2).

Несмотря на то, что графит и MgO имеют близкие значения $S_{уд.}$, последний проявляет значительно меньшую сорбционную способность. Очевидно, что молекулы ZnPc, образованные плоской протяжённой ароматической системой, обладают большим сродством к также плоской π -электронной системе слоёв графита и могут взаимодействовать с ней, в том числе за счёт π - π -стэкинга, чего не происходит при адсорбции на поверхности MgO.

На Рисунке 3.25-б приведено сравнение адсорбции из низкоконцентрированных и концентрированных (коллоидных) растворов ZnPc и ZnPc-COOH-3, содержащих ассоциаты молекул. Для исходного и модифицированного ZnPc наблюдается схожая зависимость: при равном количестве адсорбента в концентрированных растворах оптическая плотность снижается на большую величину, чем в истинных растворах. Вероятно, это связано с тем, что ассоциаты ZnPc представляют собой группы молекул, которые при адсорбции занимают то же количество площади поверхности сорбента, что и индивидуальная молекула, однако их вклад в снижение концентрации ZnPc в растворе и, следовательно, оптической плотности, более значителен.

При осаждении ZnPc из растворов в биполярном NMP наблюдается низкая сорбционная активность всех субстратов. Это может быть связано с иным сольватирующим действием NMP, препятствующим эффективному взаимодействию адсорбентов и фталоцианинатов цинка.

Исследование образцов субстратов с адсорбированным на их поверхности ZnPc проводилось методом ИК-спектроскопии в пресс-таблетках KBr. Для анализа данных были вычислены разностные спектры ($\Delta D=f(\nu)$, ν – волновое число) для образцов углеродных материалов, содержащих и не содержащих адсорбированный ZnPc. Полученные результаты соотносились с ИК-спектром

чистого ZnPc (Рисунок 3.26) на основании аналогичных литературных данных для MPc [224].

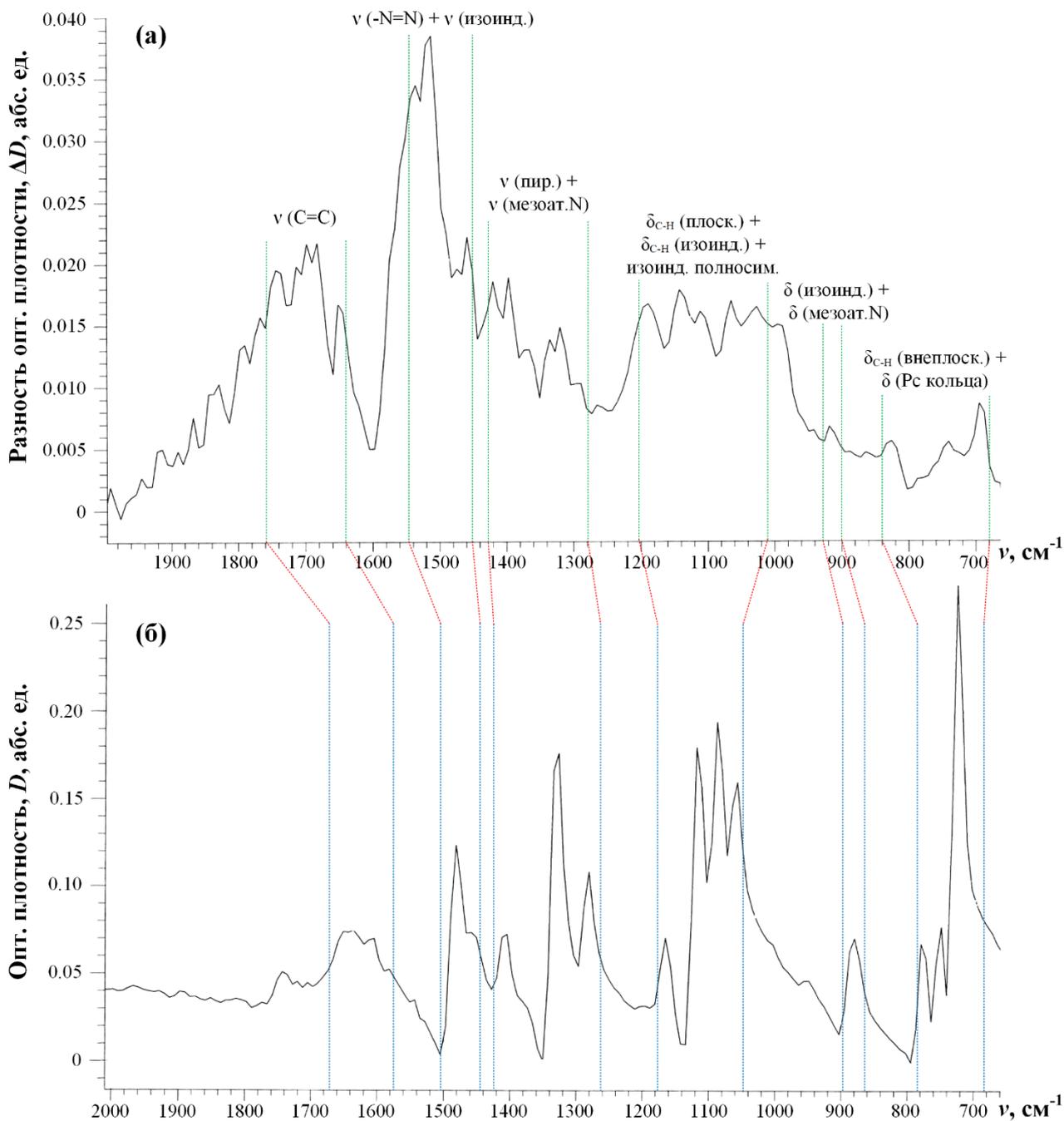


Рисунок 3.26. Разностный ИК-спектр образцов «ГК-3 – ZnPc» и чистого ГК-3 (а), соотнесённый с ИК-спектром образца чистого ZnPc (б). Сокращения в обозначении типа колебаний: «изоинд.» - изоиндольные фрагменты Pc, «пир.» - пиррольные фрагменты Pc, «мезоат.N» - мезоатомы азота макроцикла Pc, «полносим.» - полносимметричные колебания.

Для адсорбированного на поверхности графита ZnPc в разностном спектре (Рисунок 3.26-а) наблюдается сдвиг практически всех полос, характерных для

ИК-спектра чистого ZnPc (Рисунок 3.26-б) преимущественно в область больших волновых чисел. Наиболее интенсивными остаются полосы, отвечающие колебаниям изоиндольных фрагментов молекул ZnPc ($1550\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) и мостиковых (мезо-) атомов азота макроцикла (ок. 1300 см^{-1}). При этом значительно снижается интенсивность поглощения в области, соответствующей внеплоскостным деформационным колебаниям связей макроцикла ($720\text{--}690\text{ см}^{-1}$).

Сдвиг и изменение отношения интенсивностей спектральных полос, очевидно, связаны с различным окружением молекул ZnPc в образцах. Так, в случае образца чистого ZnPc, колебания некоторых связей могут усиливаться за счёт сильного межмолекулярного взаимодействия группы макроциклов в кристалле, чего не происходит при анализе отдельных молекул (и их небольших по размеру ассоциатов), адсорбированных на поверхности графита.

Таким образом, была показана возможность получения нековалентно связанных систем субстрат – фталоцианинат цинка путём адсорбции последнего из истинных или коллоидных растворов. При этом образец модифицированного карбоксифенильными фрагментами ZnPc осаждался на субстраты в больших количествах, чем необработанный образец.

3.3.3. Введение фталоцианинов в композиционные покрытия

В Разделе 1.3.3 было показано, что фталоцианины могут быть использованы в качестве трибологически активного компонента функциональных (износостойких и/или самосмазывающихся) композиционных покрытий (КП) для узлов трения.

Получение качественных КП невозможно без удерживания наночастиц дисперсной фазы (в данном случае – MPc) у поверхности покрываемой детали в течение времени, достаточного для их «зарастивания» слоем кристаллизующегося металла. По этой причине суспензии MPc в растворах для осаждения покрытий, содержащих также электролиты и специальные добавки,

должны быть агрегационно и седиментационно стабильны. Однако, гидрофобные частицы МРс не могут обеспечить получение таких суспензий в отличие от фталоцианинов, модифицированных различными способами. При этом, даже если осаждение покрытия инициируется химически (введением восстановителей для растворённых ионов металла), весь процесс в целом имеет электрохимическую природу, в связи с чем важно знать электрокинетические характеристики водных суспензий дисперсной фазы, подробно исследованные в Разделах 3.1.2 – 3.1.4.

Нами были получены КП в ходе химического восстановления сплава Ni-P (и Ni-Cu-P) из растворов электролитов (составы приведены в Таблице 2.7, см. Раздел 2.3.3), содержащих диспергированные частицы модифицированных CuPc (см. Разделы 2.1.2) или гибридные материалы на основе углеродных материалов и ZnPc (см. Раздел 3.3.2).

Известно, что качество покрытий Ni-P повышается после проведения термической обработки. Так с увеличением температуры отжига от 220 до 380 °C микротвёрдость КП состава Ni-P@графит (использовали графит марки ГК-3) возрастает с 5.9 до 6.8 ГПа. Однако, при температуре более 300 °C несколько увеличивается коэффициент износа покрытия и уменьшается время до появления продуктов коррозии (от 119 ч для 300 °C до 60 ч для 380 °C) [225].

Результаты наших исследований подтвердили, что для КП состава Ni-Cu-P@CuPc (использовали модифицированный CuPc-COON-30, **2.15**) влияние температуры отжига аналогично. Наименьшая интенсивность износа покрытия достигается при термообработке в диапазоне 350–450 °C (Рисунок 3.27, кривая 1). Однако, интенсивность износа трибопары сталь/покрытие резко возрастает после термообработки покрытий при температурах менее 350 и более 400 °C (Рисунок 3.27, кривая 2).

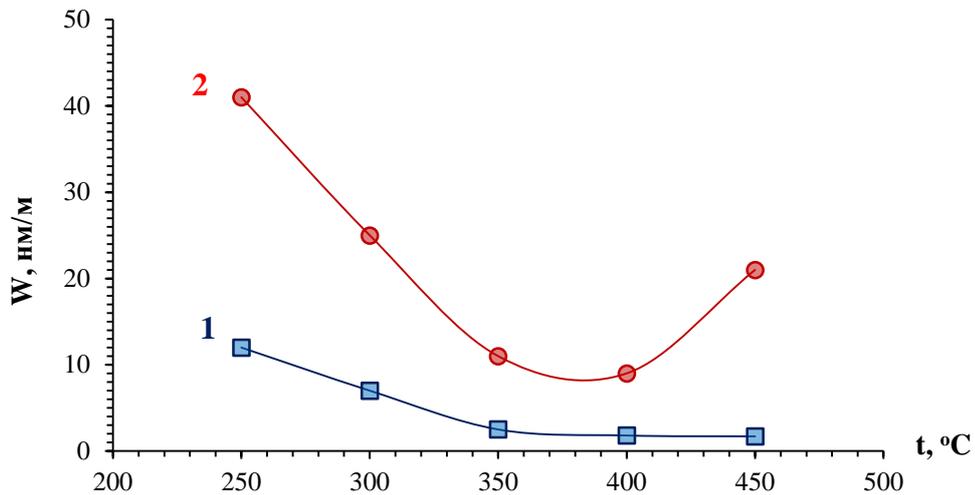


Рисунок 3.27. Зависимость интенсивности износа композиционных покрытий Ni-P@CuPc-COOH-30 (1) и трибоконтакта покрытие Ni-P@CuPc-COOH-30 | сталь 45 (2) от температуры термообработки покрытий в течение 1 ч.

Существенная роль в изменении характеристик КП отводится объёмному содержанию дисперсной фазы, так как превышение порогового значения может привести к нарушению непрерывности металлической матрицы покрытий. В этой связи проанализировано влияние концентрации CuPc в суспензии на величину износостойкости получаемых из них КП (Рисунок 3.28). При концентрации дисперсной фазы в растворе 0.1-0.2 г/л наблюдается максимальная износостойкость покрытий и трибоконтакта.

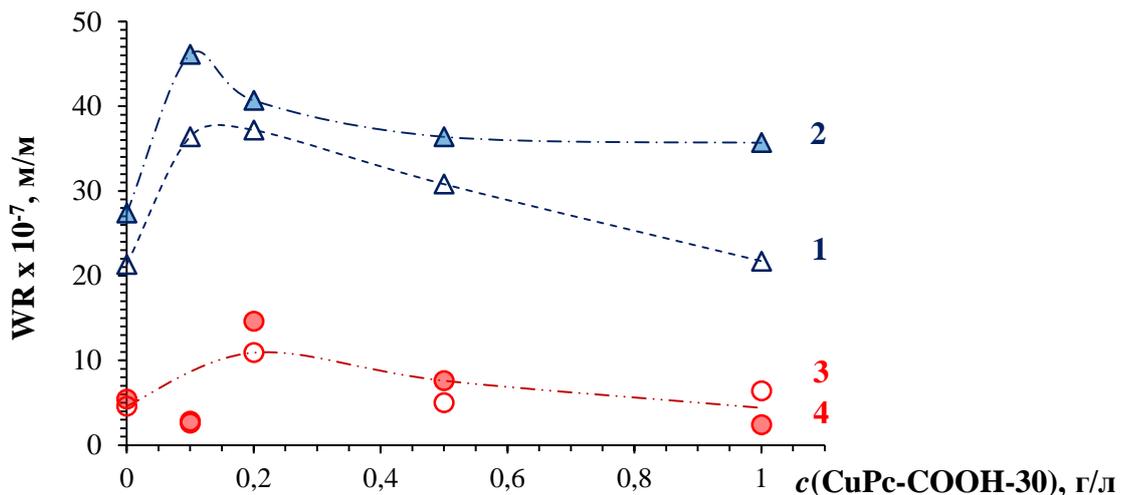


Рисунок 3.28. Зависимость сопротивления износу при длине пути ~ 0 км (кривые 1, 3) и 1 км (кривые 2, 4) композиционных покрытий состава Ni-P@CuPc-COOH-30 (кривые 1, 2) и трибоконтакта покрытие Ni-P@CuPc-COOH-30 | сталь 45 (кривые 3, 4) от концентрации модифицированного карбоксифенильными группами CuPc-COOH-30.

Аналогичная экстремальная концентрационная зависимость получена и для объёмной доли (в %) фталоцианината меди в покрытии (Рисунок 3.29), определённой методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. Уменьшение содержания CuPc в покрытии можно объяснить как вероятным блокированием активной поверхности покрытия, так и агрегацией наночастиц пигмента в суспензии, следствием чего является уменьшение включений дисперсной фазы в металлическую матрицу.

Таким образом, на примере модифицированного карбоксифенильными группами CuPc установлено его оптимальное содержание в суспензии для осаждения КП (0.1–0.2 г/л) и в матрице покрытия (1–3 об.%).

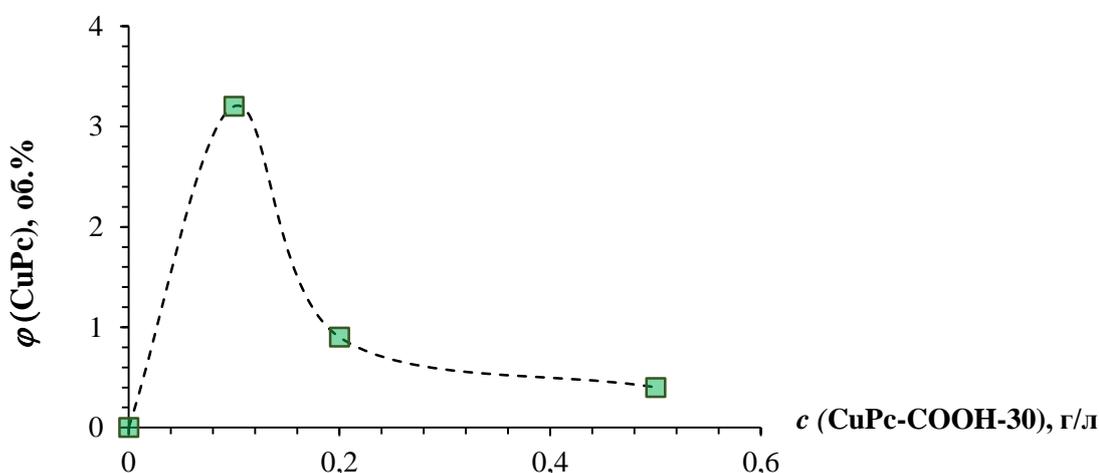


Рисунок 3.29. Зависимость объёмной доли (φ , об%) модифицированного фталоцианината меди (CuPc-COOH-30) в композиционных покрытиях Ni-P@CuPc-COOH-30 от его концентрации в суспензии для осаждения покрытий.

Основные трибофизические характеристики КП, содержащих добавки модифицированных diaзониевой обработкой CuPc, представлены в Таблице 3.12.

Можно отметить значительное снижение величин износа и коэффициента трения для покрытий, содержащих CuPc с карбоксифенильными и гидроксиэтильными группами.

Таблица 3.12. Трибофизические характеристики покрытий (в числителе интенсивность износа (в нм/м) покрытия; трибопары покрытие|сталь 45, а в знаменателе коэффициент трения трибопары) с различными металлическими матрицами и модифицированными диазониевой обработкой CuPc в качестве дисперсной фазы.

Дисперсная фаза и (в скобках) её концентрация (г/л) в растворе:	Металлическая матрица:	
	(Ni-P) _I	(Ni-P) _{II}
без дисперсной фазы	$\frac{2.1; 15}{0.15}$	$\frac{0.8; 30}{0.02}$
CuPc немодифицированный (0.2)	$\frac{4.9; 21}{-}$	$\frac{0.3; 23}{-}$
CuPc-COOH-3, 2.12 (0.2)	$\frac{3.3; 14}{-}$	-
CuPc-COOH-30, 2.15 (0.2)	$\frac{1.7; 9}{0.013}$	-
CuPc-OH(3)-3, 2.3 (0.2)	-	$\frac{\sim 0; 13}{0.011}$

Использование при получении КП образцов инкапсулированных в полимеры частиц CuPc в качестве дисперсной фазы приводит к получению нестираемых покрытий (величина износа ниже предела погрешности гравиметрического метода).

В данном случае эффект от введения дисперсной фазы можно оценить по величине W_{Σ} суммарного износа трибопары (контртела и покрытия): при введении в растворы для осаждения КП образцов инкапсулированных CuPc с наименьшими средними размерами частиц в водных дисперсиях (соответственно, с оптимальным количеством карбоксильных групп в полимерной оболочке) удаётся снизить значение W_{Σ} до 3-х раз по сравнению с покрытиями, полученными из растворов без дисперсной фазы (Таблица 3.13).

Таблица 3.13. Трибофизические характеристики покрытий, полученных из суспензий на основе раствора II и содержащих добавки инкапсулированных в полимерные оболочки CuPc в качестве дисперсной фазы.

Дисперсная фаза:	Коэффициент трения, $k_{тр}$	Интенсивность износа покрытия, $W_{Пк}$, нм/м	Интенсивность износа трибопары, W_{Σ} , нм/м
без дисперсной фазы	0.02	0.8	30
CuPc (немодиф.)	-	0.3	21
EP2	0.03	< 0.05	20
EP3	0.03	< 0.05	11
EP4	0.02	< 0.05	12
EP5	0.02	< 0.05	18

Анализ трибофизических характеристик трибопар и композиционных покрытий с МУНТ и МУНТ-ZnPc (модифицированных за счёт адсорбции ZnPc) показал, что ни одна из этих дисперсных фаз не уменьшает показателей износа, а коэффициент трения при этом увеличивается (Таблица 3.14). Зависимости интенсивности износа подобных композиционных покрытий от концентрации соответствующей дисперсной фазы в суспензии, также свидетельствуют об ухудшении износостойкости при использовании МУНТ и МУНТ-ZnPc.

Таблица 3.14. Трибофизические характеристики композиционных покрытий с МУНТ и МУНТ-ZnPc и трибопары покрытие|сталь 45 в зависимости от концентрации дисперсной фазы в растворе I.

Концентрация дисперсной фазы в суспензии, г/л	Интенсивность износа покрытия ($W_{Пк}$) и трибопары (W_{Σ})			
	МУНТ		МУНТ-ZnPc	
	$W_{Пк}$, нм/м	W_{Σ} , нм/м	$W_{Пк}$, нм/м	W_{Σ} , нм/м
без дисперсной фазы	2.1	15.1	2.1	15.1
0.04	3.8	19.7	3.5	-
0.08	4.3	52.0	3.8	78.0
0.16	9.6	81.0	-	-

Обобщив полученные результаты, можно заключить, что получение композиционных покрытий на основе сплава Ni-P возможно с использованием в качестве дисперсной фазы частиц CuPc, модифицированных diaзониевой обработкой или инкапсулированием в полимерные оболочки.

Частицы с модифицированной поверхностью способны образовывать стабильные водные суспензии за счёт электростатического отталкивания заряженных функциональных групп, что обеспечивает необходимое время их удерживания вблизи покрываемой детали и эффективное зарастивание металлической матрицей.

Такие металлопокрытия, полученные при химическом восстановлении солей никеля в присутствии CuPc, модифицированных карбоксифенильными или гидроксильными фрагментами, обладают низким коэффициентом трения и увеличенной в 2-3 раза износостойкостью.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. Разработан технологичный метод химической обработки поверхности частиц фталоцианиновых пигментов солями арилдиазония в водной среде, основанный на реакции гетерогенного С-арилирования 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, хинакридоновых и полициклохиноновых пигментов. Установлена зависимость между эффективностью модифицирования и молекулярной структурой пигментов.
3. Доказана эффективность разработанного метода модифицирования в сравнении с применяемыми способами гидрофиллизации поверхности частиц – инкапсулированием в полимерные оболочки и с помощью поверхностно-активных веществ.
4. Установлены зависимости электрокинетического потенциала и седиментационной устойчивости модифицированных фталоцианинатов от природы металла в макрогетероцикле и от строения вводимых на поверхность функциональных групп.
5. Показано, что модифицирование фталоцианинов, хинакридонов и полициклохинонов солями арилдиазония, содержащими карбокси- и сульфогенильные группы, 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.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Pc(s)	фталоцианин(ы) (обозначение, как правило, применяется ко всем соединениям данного класса);
MPc(s)	фталоцианинат(ы) металла(ов), M = Cu, Zn, Co и т.д.;
H ₂ Pc	безметалльный фталоцианин;
C.I.	сокр. от Colour Index – международная классификация красителей и пигментов с присвоением каждому из них уникального номера и наименования;
UV/Vis, УФ/вид.	ультрафиолетовая / видимая область (спектра);
ИК	инфракрасная область (спектра);
ЭСП	электронный спектр поглощения;
D	поглощение (оптическая плотность), абс. ед.;
T	пропускание (оптическая прозрачность), %;
λ	длина волны (излучения / поглощения), нм;
ν	волновое число ($\nu = 1/\lambda$), 1/см;
ЯМР ¹ H	спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹ H;
МС	масс-спектрометрия;
ПЭМ	просвечивающая электронная микроскопия;
БЭТ	теория (уравнение, метод) Брунауэра-Эммета-Теллера;
ГБХ	реакция Гомберга-Бахмана-Хея;
w, N_m	количество (в мас.% или мольных долях) соли арилдиазония, вводимой в реакцию ГБХ при обработке пигментов;
АБК, САК, АСК	аминобензойная, сульфаниловая, аминосалициловая кислоты;
ДСР	динамическое светорассеяние (метод анализа);
ζ	электрокинетический (дзета-) потенциал;
ИП	индекс полидисперсности (в методе ДСР);
d_e	диаметр эквивалентной сферы (в методе ДСР);
КП, КЭП	композиционные (электрохимические) покрытия;
УНТ, МУНТ	(многослойные) углеродные нанотрубки;
ДФ	дисперсная фаза;
W	величина (интенсивность) износа (покрытия, контртела трения);
WR	сопротивление износу (характеристика покрытия);
$k_{тр}$	коэффициент трения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Makarov S. G., Kazarin A., Suvorova O. N. Practical applications of phthalocyanines – from dyes and pigments to materials for optical, electronic and photo-electronic devices // *Макрогетероциклы*. 2012. № 5 (3). С. 191-202.
2. Белогорохов И. А. Оптические и электрические свойства полупроводниковых структур на основе молекулярных комплексов фталоцианинов, содержащих ионы лантанидов в качестве комплексообразователя: дис. ... канд. физ.-мат. наук. М., 2009. 150 с.
3. Xie D., Jiang Y., Pan W., Jiang J., Wu Z., Li Y. The characteristics and gas - sensing property of bis[phthalocyaninato] rare earth complexes based charge flow transistor // *Sensors and Actuators B*. 2002. V. 81. P. 210-217.
4. Xie D., Pan W., Jiang Y. D., Li Y. R., Erbium bis[phthalocyaninato] complex LB film gas sensor // *Materials Letters*. 2003. V. 57. P. 2395-2398.
5. Lam M. K., Kwok K. L., Tse S. C., So S. K., Yuan J. B., Leung L. M., Gong M. L. Heterojunction OLEDs fabricated by Eu ternary complexes with conducting secondary ligands // *Optical Materials*. 2006. V. 28. P. 709-713.
6. Красновский А. А., Роджерс М. А., Гальперн М. Г., Кинни М. Е., Лукьянец Е. А. Тушение люминесценции синглетного молекулярного кислорода фталоцианинами и нафталоцианинами // *Биоорганическая химия*. 1990. Т. 16. № 10. С. 1413-1418.
7. Dini D., Hanack M. Physical properties of phthalocyanine-based materials // *The porphyrin handbook*. Netherlands: Elsevier Science, eds.: Kadish K. M., Smith K. M., Guilard R., 2003. V. 17. Ch. 107. P. 1-36.
8. Dini D., Calvete M. J. F., Hanack M. Nonlinear optical materials for the smart filtering of optical radiation // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 13043-13233.
9. Liu L. C., Hu A. T. Synthesis of soluble functional dye phthalocyanines and perylene tetracarboxylic derivatives by microwave irradiation and their

- photoelectric performances // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2003. V. 7 (8). P. 565-571.
10. Beletskaya I. P., Tyurin V. S., Tsivadze A. Yu., Guillard R., Stern C. *Supramolecular Chemistry of Metalloporphyrins* // *Chem. Rev.* 2009. V. 109 (5). P. 1659-1713.
 11. Mroz P., Tegos G., Gali H. Photodynamic therapy with fullerenes // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2007. V. 6 (11). P. 1139-1149.
 12. Zhang X.-F., Xi Q., Zhao J. Fluorescent and triplet state photoactive J-type phthalocyanine nano assemblies: controlled formation and photosensitizing properties // *J. Mater. Chem.* 2010. V. 20 (32). P. 6726-6733.
 13. Базякина Н. Л. *Металлоцены в процессе получения фталоцианиновых каталитических систем: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Нижний Новгород, 2006. 23 с.*
 14. Ахмадуллина А. Г., Ахмадуллин Р. М. О новых разработках и внедрениях в области сероочистки углеводородного сырья // *Химия и технология топлив и масел*. 2008. Т. 44. № 6. С. 3-8.
 15. Шапошников Г. П., Кулинич В. П., Майзлиш В. Е. *Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги*. М.: Красанд, под ред. Койфмана О. И., 2012. 480 с.
 16. Березина Е. В. *Самоорганизация присадок в граничном смазочном слое трибосопряжений машин: дис. ... докт. тех. наук. Иваново, 2007. 458 с.*
 17. Балакирев А. Е. *Синтез и свойства дизамещенных и аннелированных гетероциклическими соединениями фталодинитрилов и фталоцианинов на их основе: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2001. 17 с.*
 18. Erk P., Hengelsberg H. *Phthalocyanine dyes and pigments* // *The porphyrin handbook*. Netherlands: Elsevier Science, eds.: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R. 2003. V. 19. Ch. 119. P. 105-149.

19. Shaohai F., Changsen D., Mingjun Z., Anli T., Xia Z. Preparation and properties of polymer-encapsulated phthalocyanine blue pigment via emulsion polymerization // *Progress in Organic Coatings*. 2012. V. 73 (2-3). P. 149-154.
20. Shakhnovich A. I. Dispersant chemistry gives up its secrets // *European Coatings Journal*. 2006. V. 6. P. 28-35.
21. Mohamed A. A., Salmi Z., Dahoumane S. A., Mekki A., Carbonnier B., Chehim M. M. Functionalization of nanomaterials with aryldiazonium salt // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2015. V. 225. P. 16-36.
22. Желтов А. Я., Перевалов В. П. Основы теории цветности органических соединений: учеб. пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2012. 347 с.
23. Березин Б. Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978. 280 с.
24. Herbst W., Hunger K. *Industrial organic pigments: production, properties, applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2004. 672 p.
25. Ghani F., Kristen J., Riegler H. Solubility properties of unsubstituted metal phthalocyanines in different types of solvents // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. № 57. P. 439-449.
26. Leznoff C. C. *Phthalocyanines, properties and application*. New York: VCH, eds.: Leznoff C. C., Lever A. B. P. 1996. V. 4. 536 p.
27. Nyokong T. Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallophthalocyanines // *Functional phthalocyanine molecular materials*. Berlin: Springer-Verlag, ed. Jiang J. 2010. P. 45-87.
28. Lever A. B. P., Pickens S. R., Minor P. C., Licoccia S., Ramaswamy B. S., Magnell K. Charge-transfer spectra of metallophthalocyanines: correlation with electrode potentials // *J. Am. Chem. Soc.* 1981. V. 103 (23). P. 6800-6806.
29. Furuyama T., Satoh K., Kushiya T., Kobayashi N. Design, synthesis, and properties of phthalocyanine complexes with main-group elements showing main absorption and fluorescence beyond 1000 nm // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136 (2). P. 765-776.

30. Safonova E. A., Martynov A. G., Nefedov S. E., Kirakosyan G. A., Gorbunova Y. G., Tsivadze A. Yu. A molecular chameleon: reversible pH- and cation-induced control of the optical properties of phthalocyanine-based complexes in the visible and near-infrared spectral ranges // *Inorg. Chem.* 2016. V. 55 (5). P. 2450-2459.
31. Vincett P. S., Voigt E. M., Rieckhoff K. E. Phosphorescence and fluorescence of phthalocyanines // *J. Chem. Phys.* 1971. V. 55. P. 4131-4140.
32. Ishii K., Kobayashi N. The photophysical properties of phthalocyanines and related compounds // *The porphyrin handbook*. Netherlands: Elsevier Science, eds.: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., 2003. V. 16. Ch. 102. P. 1-42.
33. Snow A. W. Phthalocyanine aggregation // *The porphyrin handbook*. Netherlands: Elsevier Science, eds.: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., 2003. V. 17. Ch. 109. P. 129-176.
34. Гольдшлегер Н. Ф., Черняк А. В., Лобач А. С., Калашникова И. П., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. Мономеризация краун-содержащих фталоцианинов в микрогетерогенных организованных системах // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51. № 2. С. 160-169.
35. Engel M. K. Single-crystal structures of phthalocyanine complexes and related macrocycles // *The porphyrin handbook*. Netherlands: Elsevier Science, eds.: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., 2003. V. 20. Ch. 122. P. 1-242.
36. Mizuguchi J., Matsumoto S. Molecular distortion and exciton coupling effects in β metal-free phthalocyanine // *J. Phys. Chem. A*. 1999. V. 103 (5). P. 614-616.
37. Ishikawa N. Phthalocyanine-based magnets // *Functional phthalocyanine molecular materials*. Berlin: Springer-Verlag, ed. Jiang J., 2010. P. 211-228.
38. Цивадзе А. Ю., Носикова Л. А., Кудряшова З. А. Жидкокристаллические наноструктуры на основе фталоцианинов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2012. Т. 48. № 2. С. 115-137.

39. Gottfried J. M. Surface chemistry of porphyrins and phthalocyanines // Surface Science Reports. 2015. V. 70. P. 259-379.
40. Ostroverkhova O. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 13279-13412.
41. Process for the production of highly halogenated copper phthalocyanines: patent US3293262A; USA; Ciba Geigy Corp.; 20.12.1966.
42. Barret P. A., Dent C. E., Linstead R. P. Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives // J. Chem. Soc. 1936. V. 0. P. 1719-1736.
43. Coloring matters of the phthalocyanine type: patent US2116602A; USA; ICI Corp.; 15.11.1933.
44. Production of metal-free phthalocyanines: patent US2820796A; USA; Du Pont Corp.; 21.01.1958.
45. Pi-form metal phthalocyanine: patent US3708292A; USA; Xerox Corp.; 02.01.1973.
46. Tomoda H., Saito S., Ogawa S., Shiraishi S. Synthesis of phthalocyanines from phthalonitrile with organic strong bases // Chem. Lett. 1980. P. 1277-1280.
47. Tomoda H., Saito S., Shiraishi S. Synthesis of metallophthalocyanines from phthalonitrile with strong organic bases // Chem. Lett. 1983. P. 313-316.
48. Water-soluble or water-dispersible graft polymers and the preparation and use thereof: patent EP184991; Ciba-Geigy AG Corp.; EPO; 02.12.1985.
49. Phthalocyanine compounds: patent specification GB1445523A; United Kingdom; Sandoz Ltd.; 01.02.1973.
50. Thermally actuated linkage arrangement: patent US4330369A; USA; Ciba-Geigy Corp.; 18.05.1982.
51. Phthalocyanine pigment compositions: patent DE2017040A1; Germany; 15.10.1970.
52. Pigment particle growth and/or crystal phase directors: patent US6264733B1; USA; BASF Performance Products LLC; 24.07.2001.

53. Yu Y. Pigment surface modification via nucleophilic treating agents / International Conference on Digital Printing Technologies (Denver, Colorado, 17.06.2006): materials / IS&T, 2006. P. 197-200.
54. Shakhnovich A., Belmont J. Pigments for Inkjet Applications // The Chemistry of Inkjet Inks. Singapore: World Scientific Publishing, ed. Magdasi S., 2010. 106 p.
55. Ink jet ink formulations containing carbon black products: patent US5571311A; USA; Cabot Corp.; 05.11.1996.
56. Modified colorants and inkjet ink compositions comprising modified colorants: patent WO2007053564A2; WIPO; Cabot Corp.; 10.05.2007.
57. Modified pigments: patent US20130061773A1; USA; Cabot Corp.; 14.03.2013.
58. Зуев К. В., Смирчек 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.
59. 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.
60. 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.
61. Wöhrle D., Schnurpfeil G., Knothe G. Efficient synthesis of phthalocyanines and related macrocyclic compounds in the presence of organic bases // Dyes and Pigments. 1992. V. 18. P. 91-102.
62. Gürek A. G., Hirel C. Recent developments of synthetic techniques for porphyrins, phthalocyanines and related systems // Photosensitizers in medicine,

- environment, and security. Dordrecht: Springer, eds.: Nyokong T., Ahsen V., 2011. P. 47-120.
63. Wang A., Long L., Zhang C. Synthesis of unsymmetrical phthalocyanines: a brief overview // *Tetrahedron*. 2012. V. 68. P. 2433-2451.
 64. Mack J., Kobayashi N. Low symmetry phthalocyanines and their analogues // *Chem. Rev.* 2011. V. 111 (2). P. 281-321.
 65. Chen Y., Subramanian L. R., Barthel M., Hanack M. Synthesis and characterization of soluble axially substituted tetra- (tert-butyl)gallium(III)phthalocyanines // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2002. V. 5. P. 1032-1034.
 66. Uchida H., Tanaka H., Yoshiyama H., Reddy P. Y., Nakamura S., Toru T. Novel synthesis of phthalocyanines from phthalonitriles under mild conditions // *Synlett*. 2002. V. 10. P. 1649-1652.
 67. Li H., Jensen T. J., Fronczek F. R., Graça M., Vicente H. Syntheses and properties of a series of cationic water-soluble phthalocyanines // *J. Med. Chem.* 2008. V. 51. P. 502-511.
 68. Kussovski V., Mantareva V., Angelov I., Orozova P., Wöhrle D., Schnurpfeil G., Borisova E., Avramov L. Photodynamic inactivation of *Aeromonas hydrophila* by cationic phthalocyanines with different hydrophobicity // *FEMS Microbiol. Lett.* 2009. V. 294. P. 133–140.
 69. Masilela N., Nyokong T. The synthesis and photophysical properties of water soluble tetrasulfonated, octacarboxylated and quaternised 2,(3)-tetra-(2 pyridiloxy) Ga phthalocyanines // *Dyes and Pigments*. 2010. V. 84. P. 242-248.
 70. Mantareva V., Angelov I., Kussovski V., Dimitrov R., Lapok L., Wöhrle D. Photodynamic efficacy of water-soluble Si (IV) and Ge (IV) phthalocyanines towards *Candida albicans* planktonic and biofilm cultures // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2011. V. 46. P. 4430-4440.

71. Lutsenko O. G., Shaposhnikov G. P., Kulinich V. P., Lyubimtsev A. V. Synthesis and properties of sulfophenyl-substituted metal phthalocyanine complexes // *Russian Journal of General Chemistry*. 2004. V. 74 (3). P. 446-450.
72. Shaposhnikov G. P., Maizlish V. E., Kulinich V. P. Carboxy-substituted phthalocyanine metal complexes // *Russian Journal of General Chemistry*. 2005. V. 75 (9). P. 1480-1488.
73. Opris D. M., Nüesch F., Löwe C., Molberg M., Nagel M. Synthesis, characterization, and dielectric properties of phthalocyanines with ester and carboxylic acid functionalities // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 6889-6896.
74. Кулинич В. П., Шапошников Г. П., Бадаукайте Р. А. Сульфонафтокси-замещенные фталонитрилы и фталоцианины на их основе // *Макрогетероциклы*. 2010. Т. 3 № 1. С. 23-29.
75. Brinkmann H., Kelting C., Makarov S., Tsaryova O., Schnurpfeil G., Wöhrle D., Schlettwein D. Fluorinated phthalocyanines as molecular semiconductor thin films // *Phys. Stat. Sol. A*. 2008. V. 205 (3). P. 409-420.
76. Gerdes R., Lapok L., Tsaryova O., Wöhrle D., Gorun S. M. Rational design of a reactive yet stable organic-based photocatalyst // *Dalton Trans.* 2009. V. 7. P. 1098-1100.
77. Mashazi P., Antunes E., Nyokong T. Probing electrochemical and electrocatalytic properties of cobalt (II) and manganese (III) octakis(hexylthio)phthalocyanine as self-assembled monolayers // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2010. V. 14. P. 932-947.
78. Баулин В. Е., Овсянникова Е. В., Калашникова И. П., Гирина Г. П., Андреев В. Н., Алпатов Н. М., Цивадзе А. Ю. Новые тетра- и окта-функционализованные фталоцианины. Методы синтеза и их физико-химические свойства в водных растворах и на твердых подложках. Обзор // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 1. С. 7-34.

79. Баулин В. Е., Калашникова И. П., Пятова Е. Н., Иванова И. С., Рагулин В. В., Цивадзе А. Ю. Синтез тетра- и окта-фосфорилсодержащих фталоцианинов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 4. С. 379-385.
80. Горбунова Ю. Г., Енакиева., Ю. Ю., Демина Л. И., Цивадзе А. Ю. Катион-индуцированная супрамолекулярная организация тетра-15-краун-5-фталоцианинатов двухвалентных металлов: управление архитектурой супрамолекулярных ансамблей // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 4. С. 363-368.
81. Андриюшкевич С. О., Бирин К. П., Горбунова Ю. Г., Цивадзе А. Ю. Комплексы тетра-15-краун-5-фталоцианината цинка (II) с аксиально координированными n-донорными лигандами как потенциальные компоненты фоточувствительных материалов телекоммуникационного диапазона // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 4. С. 416-424.
82. Jiang J., Ng D. K. P. A decade journey in the chemistry of sandwich-type tetrapyrrolo-rare Earth complexes // *Acc. Chem. Res.* 2009. V. 42 (1). P. 79-88.
83. Lindsey J. S., Bocian D. F. Molecules for charge-based information storage // *Acc. Chem. Res.* 2011. V. 44 (8). P. 638-650.
84. Ishikawa N., Otsuka S., Kaizu Y. The effect of the f–f Interaction on the dynamic magnetism of a coupled 4f8 system in a dinuclear terbium complex with phthalocyanines // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 731-733.
85. Bian Y., Jiang J. Recent advances in phthalocyanine-based functional molecular materials // *50 Years of Structure and Bonding – The Anniversary Volume*. Springer (electronic book), ser. ed. Mingos D. M. P., 2015. V. 172. P. 159-201.
86. Ishikawa N., Sugita M., Ishikawa T., Koshihara S., Kaizu Y. Lanthanide double-decker complexes functioning as magnets at the single-molecular level. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125 (29). P. 8694-8695.

87. Лобанов А. В., Громова Г. А., Горбунова Ю. Г., Цивадзе А. Ю. Супрамолекулярные ассоциаты двухпалубных фталоцианинов лантанидов с макромолекулярными структурами и наночастицами – основа биосенсорных устройств // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 465-472.
88. Holmberg R. J., Polovkova M. A., Martynov A. G., Gorbunova Y. G., Murugesu M. Impact of the coordination environment on the magnetic properties of single-molecule magnets based on homo- and hetero-dinuclear terbium (III) heteroleptic tris(crownphthalocyaninate) // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 9320-9327.
89. Selector S. L., Arslanov V. V., Gorbunova Y. G., Raitman O. A., Sheinina L. S., Birin K. P., Tsivadze A. Yu. Redox-controlled multistability of double-decker cerium tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninate ultrathin films // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2008. T. 12. C. 1154-1162.
90. Martynov A. G., Gorbunova Y. G. ¹H NMR spectral analysis in series of heteroleptic triple-decker lanthanide phthalocyaninato complexes: contact and dipolar contributions of lanthanide-induced shifts // Polyhedron. 2010. V. 29 (1). P. 391-399.
91. Martynov, A. G.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. Novel approaches to model-free analysis of lanthanide-induced shifts, targeted to the investigation of contact term behavior // Dalton Trans. 2011. V. 40. P. 7165-7171.
92. Birin K. P., Poddubnaya A. I., Isanbaeva E. V., Gorbunova Y. G., Tsivadze A. Yu. Crown-interlocked lanthanide diphthalocyaninates with switchable panchromatic absorption // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2017. V. 21. P. 1-10.
93. Patton T. C. Paint flow and pigment dispersion. New York: Wiley, 1979. 656 p.
94. Organic pigment fine particles and method of producing the same: patent WO2006132443A1; WIPO; Fujifilm Corp.; 14.12.2006.

95. Wen Z.-Q., Feng Y.-Q., Li X.-G., Bai Y., Li X.-X., An J., Lu M. Surface modification of organic pigment particles for microencapsulated electrophoretic displays // *Dyes and Pigments*. 2011. V. 92 (1). P. 554-562.
96. Bulychev N., Confortini O., Kopold P., Dirnberger K., Schauer T., Du Prez F. E., Zubov V., Eisenbach C. D. Application of thermo-responsive poly(methyl vinyl ether) containing copolymers in combination with ultrasonic treatment for pigment surface modification in pigment dispersions // *Polymer*. 2007. V. 48 (9). P. 2636-2643.
97. Block copolymers of oxazolines and oxazines as pigment dispersants and their use in ink jets: patent EP0915138B1; EPO; E I du Pont de Nemours and Co.; 12.05.1999.
98. Inkjet ink compositions comprising polymeric dispersants having attached chromophore groups: patent WO2007089859A1; WIPO; Cabot Corp.; 09.08.2007.
99. Easily water-dispersed formulations of phthalocyanines: patent GB1582159A; United Kingdom; BASF SE; 31.12.1980.
100. Tianyong Z., Chunlong Z. Properties of copper phthalocyanine blue (C.I. Pigment Blue 15:3) treated with poly(ethylene glycol)s // *Dyes and Pigments*. 1997. V. 35 (2). P. 123-130.
101. Zubov V. P., Kuz'kina I. F., Ivankova I. I., Schmitz O. J. Aqueous dispersions of copper phthalocyanine // *Europ. Coating J.* 1998. V. 12. P. 954-957.
102. Sis H., Birinci M. Wetting and rheological characteristics of hydrophobic organic pigments in water in the presence of non-ionic surfactants // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2014. V. 455. P. 58-66.
103. Гольдшлегер Н. Ф., Черняк А. В., Калашникова И. П., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. Окта(бензо-15-краун-5)фталоцианинат магния в растворах додецилсульфата натрия: исследование методами электронной и ЯМР ^1H спектроскопии // *Журн. общ. химии*. 2012. Т. 82. № 5. С. 856-865.

104. Гольдшлегер Н. Ф., Баулин В. Е., Цивадзе А. Ю. Фталоцианины в организованных микрогетерогенных системах. Обзор // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. № 2. С. 117–155.
105. Inkjet inks and methods of preparing the same: patent US7300504B2; USA; Cabot Corp.; 27.11.2007.
106. Flockungsbestaendige and spoon-safe phthalocyaninpigmentgemische: patent DE1223086B; Germany; BASF SE; 18.08.1966.
107. Conversion of crude copper phthalocyanines into pigments: patent US4039346A; USA; BASF SE; 02.08.1977.
108. Pigment composition: patent US4133695A; USA; Ciba-Geigy Corp.; 09.01.1979.
109. Hakeim O. A., Diab H. A., Adams J. Preparation and characterization of UV curable-encapsulated phthalocyanine blue pigment // Progress in Organic Coatings. 2015. V. 84. P. 70-78.
110. Elgammal M., Schneider R., Gradzielski M. Development of self-curable hybrid pigment inks by miniemulsion polymerization for inkjet printing of cotton fabrics // Dyes and Pigments. 2016. V. 133. P. 467-478.
111. Microcapsules, and encapsulation method therefor: patent US5741591A; USA; DIC Corp.; 21.04.1998.
112. Wang C., Wang L., Huang Y. Preparation and characterization of Phthalocyanine Blue encapsulated with silane coupling agent for blue light curable inkjet printing of textiles // Dyes and Pigments. 2017. V. 139. P. 453-459.
113. Способ получения микрокапсул пигмента: патент RU2635140C2; РФ; ФГБОУ ВПО «Курский государственный университет»; 07.04.2016.
114. Маркович Ю. Д., Грехнёва Е. В., Ефанов С. А., Юдина О. П. Микрокапсулирование пигментов фталоцианинового ряда химическими и физико-химическими методами // Известия Курского государственного технического университета. 2009. Т. 2. № 27. С. 48-51.

115. Цивадзе А. Ю. Супрамолекулярные металлокомплексные системы на основе краунзамещенных тетрапирролов // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 1. С. 6-25.
116. Gorbunova Y. G., Martynov A. G., Tsivadze A. Yu. Crown-substituted phthalocyanines: from synthesis towards materials // Handbook of porphyrin science. Singapore: World Scientific Publishing, eds.: Kadish K. M., Smith K. M., Guillard R., 2012. V. 24. Ch. 113. P. 271-388.
117. Martynov A. G., Gorbunova Y. G., Tsivadze A. Yu. Crown-substituted phthalocyanines – components of molecular ionoelectronic materials and devices // Russ. J. Inorg. Chem. 2014. V. 59 (14). P. 1635-1664.
118. Sakamoto K., Ohno-Okumura E. Syntheses and Functional Properties of Phthalocyanines // Materials. 2009. V. 2. P. 1127-1179.
119. Van Faassen E., Kerp H. Explanation of the low oxygen sensitivity of thin film phthalocyanine gas sensors // Sensors and Actuators. B. 2003. V. 88. P. 329-333.
120. Закамов В. Р., Леонов Е. С. Получение и исследование свойств пленочных гетероструктур фталоцианинов меди / III Международная конференция «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии»: материалы / Ставрополь: СевКавГТУ, 2012. С. 212.
121. Катализатор для окисления сернистых соединений: патент RU2529500C2; РФ; 27.09.2014.
122. Катализатор для окисления сернистых соединений: патент RU2110324C1; РФ; 10.05.1998.
123. Heliogen® pigments: product information [Электронный ресурс] // URL: https://worldaccount.basf.com/wa/NAFTA~en_US/Catalog/Pigments/pi/BASF/Brand/heliogen (дата обращения: 05.10.2018).
124. Smith H. M. High performance pigments. Weinheim: Wiley-VCH, 2002. 434 p.
125. Color filter: patent US4934791A; USA; Panasonic Corp., Fujifilm Corp.; 19.06.1990.

126. Справочник химика, Том 1 / Никольский Б. П. (ред.). 2-е изд. М., Ленинград: Химия, 1966. 1072 с.
127. Gosselin R. E., Hodge H. C., Smith R. P., Gleason M. N. Clinical toxicology of commercial products, 4th edn. Baltimore: Williams and Wilkins, 1976. 332 p.
128. Milvy P., Kay K. J. Mutagenicity of 19 major graphic arts and printing dyes // J. Toxicol. Environ. Health. 1978. V. 4 (1). P. 31-36.
129. Haddow A., Horning E. S. On the carcinogenicity of an iron-dextran complex // J. Nat. Cancer Inst. 1960. V. 24 (1). P. 109-147.
130. Нефтегазовая энциклопедия. В 3-х томах. Том 2 (К-П). / Вадецкий Ю. В. (ред.). М.: Московское отд. "Нефть и газ" МАИ, ОАО "ВНИИОЭНГ", 2003. 380 с.
131. Кламан Д. Смазки и родственные продукты. Синтез. Свойства. Применение. Международные стандарты. М.: Химия, 1988. 488 с.
132. Обельницкий А. М., Егорушкин Е. А., Чернявский Ю. Н. Топливо, смазочные материалы и охлаждающие жидкости: учеб. для вузов по спец. «Двигатели внутреннего сгорания». М.: ИПО «Полигран», под ред. Обельницкого А. М., 1997. 272 с.
133. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия, 1971. 447 с.
134. Березина Е. В. Повышение обрабатываемости сталей и сплавов путем применения синтетических водных СОТС с новыми трибоактивными присадками: дис. ... канд. техн. наук. Иваново, 1992. 189 с.
135. Годлевский В. А. Латышев В. Н., Волков А. В., Маурин Л. Н. Проникающая способность СОТС как фактор эффективности процесса обработки резанием // Трение и износ. 1995. Т. 16. № 5. С. 938-949.
136. Справочник по триботехнике. Смазочные материалы, техника смазки, опоры скольжения и качения. Том 2 / под ред. Хебды М., Чичинадзе А. В. М.: Машиностроение, Варшава: ВКЛ, 1990. 411 с.

137. Годлевский В. А., Березина Е. В., Волков А. В. Кинетика формирования адсорбционного граничного смазочного слоя в условиях ограниченного доступа смазочного материала // Трение и износ. 2007. Т. 28. № 1. С. 6-14.
138. Голубчиков О. А. Успехи химии порфиринов, Том 3. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 2001. С. 47-71.
139. Березина Е. В. Производные фталоцианина как присадки к смазочным композициям. Иваново: Ивановский гос. университет, 2007. 240 с.
140. Пластичный смазочный материал для механической обработки металлов: патент RU2361905C2; РФ; ГОУ ВПО «Ивановский гос. университет». 03.04.2007.
141. Буткене Р. В., Моцкуте Д. В. Поведение сахарина, *N*-метилсахарина и *N*-этанолсахарина при электроосаждении покрытий сплавом никель-железо на обновляющихся катодах // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т. 11. № 6. С. 11-15.
142. Грилихес С. Я., Тихонов К. И. Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия, 1990. 288 с.
143. Матулис Ю. Блестящие электролитические покрытия. Вильнюс: Минтис, 1969. 613 с.
144. Вячеславов П. М. Электролитическое осаждение сплавов. Л.: Машиностроение, 1971. 93 с.
145. Голубчиков О. А., Ларионов А. В., Балмасов А. В., Семейкин А. С. Новые возможности применения порфиринов. Гальванические покрытия // Макрогетероциклы. 2014. Т. 7. № 3. С. 225-232.
146. Голубчиков О. А., Ларионов А. В., Майзлиш В. Е., Балмасов А. В. Фталоцианиновые модификаторы электролитов никелирования // Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, вып. 12. С. 60-62.
147. Антропов Л. И., Лебединский Ю. Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника, 1986. 200 с.

148. Сайфуллин Р. С. Композиционные гальванические покрытия // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1980. Т. 25. № 2. С. 169-174.
149. Dong J., Corti D. S., Franses E. I. Colloidal dispersion stability of CuPc aqueous dispersions and comparisons to predictions of the DLVO theory for spheres and parallel face-to-face cubes // *Langmuir*. 2010. V. 26 (10). P. 6995-7006.
150. Lozzi L., Santucci S., La Rosa S., Delley B., Picozzi S. Electronic structure of crystalline copper phthalocyanine // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. № 4. P. 1883-1889.
151. Hiemenz P. C., Rajagopalan R. Principles of colloid and surface chemistry. New York: Marcel Dekker Inc., 1997. 703 p.
152. Hui D., Nawaz M., Morris D. P., Edwards M. R., Saunders B. R. Study of pH-triggered heteroaggregation and gel formation within mixed dispersions // *J. Colloid Interface Sci.* 2008. V. 324 (1-2). P. 110-117.
153. Zhao Y., Ng H., Hanson E., Dong J., Corti D., Franses E. Computation of nonretarded London dispersion coefficients and Hamaker constants of copper phthalocyanine // *J. Chem. Theory Comput.* 2010. V. 6 (2). P. 491-498.
154. Pietcher D. Electrocatalysis: present and future // *J. Appl. Electrochem.* 1984. V. 14 (4). P. 403-415.
155. Сайфуллин Р. О., Хафизов Н. Р., Хрущева И. К., Кобелева Г. А., Смирнова Е. Е. Композиционные покрытия с каталитическими свойствами // Теория и практика гальванопокрытий из коллоидных систем и нетоксичных электролитов. Новочеркасск: Научная Школа, 1984. С. 83-85.
156. Хафизов Н. Р., Сайфуллин Р. О., Костючко Т. П. Каталитически активная поверхность, полученная химическим и электрохимическим восстановлением металлов / Казань: Казан. хим.-технол. ин-т, 1988. 8 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 12.04.88, N 373-хп88.
157. Сайфуллин Р. С., Акулова Л. И., Воздвиженский Г. С., Иванов А. Ф. Физико-механические свойства гальванических псевдосплавов на основе

- меди // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1972. № 1. С. 68-69.
158. Геренрот Ю. Е., Гегель Т. Л., Ландис В. В. Адсорбция на меди трифенилметановых красителей. Основной синий К в нейтральной среде // *Электрохимия*. 1973. Т.9. № 2. С. 204-206.
159. Хафизов Н. Р., Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия с частицами катализатора // *Прикладная электрохимия*. Казань, 1988. С. 120-125.
160. Хафизов Н. Р., Сайфуллин Р. О. Композиционные покрытия с частицами катализаторов / 9 Всес. науч.-техн. конф. по электрохим. технол. "Гальванотехника-87" (Казань, 22-24 сент., 1987): тез. докл. / Казань, 1987. С. 16-17.
161. Хафизов Н. Р., Сайфуллин Р. С, Казаева Н. В. Изучение адсорбции никеля (II) на частицах фталоцианина кобальта применением рентгено-флюоресцентного анализа / *Физико-химические методы исследования в области химии, физики, биологии, медицины и народном хозяйстве: тезисы докладов конф. (Казань, дек. 1987)* / Казань: КХТИ, 1987. С. 66.
162. Хафизов Н. Р., Сайфуллин Р. С. Каталитическое разложение пероксида водорода на поверхности композиционного покрытия никель-фталоцианин кобальта / *Актуальные проблемы химии и химической технологии «Химия-99»: тез. докл. II Международной научно-технической конференции (Иваново, май 1999)* / Иваново, 1999. С. 75.
163. Хафизов Н. Р. Электрохимическое композиционное покрытие никель-фталоцианин кобальта и его каталитические свойства: дис. ... канд. хим. наук. Казань, 1999. 133 с.
164. Nakanishi T., Yilmaz I., Nakashima N., Kadish K.M. Thermodynamic study of ion-pairing effects between reduced double-decker lutetium (III) phthalocyanines and a cationic matrix // *J. Phys. Chem. B*. 2003. V. 107 (20). P. 12789-12796.

165. Бирин К. П., Горбунова Ю. Г., Цивадзе А. Ю. Супрамолекулярная ассоциация сэндвичевых гетеролептических (порфиригато) (фталоцианинатов) лантана // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 4. С. 339-345.
166. Decher G., Hong J. D. Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces // Makromol. Chem. Macromol. Symp. 1991. V. 46 (1). P. 321-327.
167. Lvov Y., Decher G., Möhwald H. Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly(vinyl sulfate) and poly(allylamine) // Langmuir. 1993. V. 9 (2). P. 481-486.
168. Decher G., Lvov Y., Schmitt J. Proof of multilayer structural organization in self-assembled polycation-polyanion molecular films // Thin Solid Films. 1994. V. 244 (1-2). P. 772-777.
169. Decher G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites // Science. 1997. V. 277 (5330). P. 1232-1237.
170. Crespillo F. N., Zucolotto V., Oliveira Jr. O. N., Nart F. C. Using electrochemical data to obtain energy diagrams for layer-by-layer films from metallic phthalocyanines // Int. J. Electrochem. Sci. 2006. V. 1. P. 151-159.
171. Бирин К. П., Камарова К. А., Горбунова Ю. Г., Цивадзе А. Ю. Гетеролептический трехпалубный (порфиригато)(краунфталоцианинато) тербия (III) - эффективный рецептор катионов щелочных металлов // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 2. С. 178-185.
172. Толкачева Е. О., Дёмина Л. И., Цивадзе А. Ю., Битиев Ш. Г., Жилов В. И. // Журн. неорган. химии. 1995. Т. 40. № 3. С. 449-453.
173. Дворкин В. И., Горбунова Ю. Г., Жилов В. И., Ситникова Г. Ю., Цивадзе А. Ю. // Тетра-15-краун-фталоцианинато кобальта как реагент для

- спектрофотометрического определения калия и натрия в среде хлороформ-этанол-вода // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 6. С. 661-666.
174. Grishina A. D., Gorbunova Yu. G., Zolotarevsky V. I., Pereshivko L. Ya., Enakieva Yu. Yu., Krivenko T. V., Savelyev V., Vannikov A. V., Tsivadze A. Yu. // *J. of porphyrins and phthalocyanines*. 2009. V. 13 (1). P. 92.
175. Vannikov A. V., Grishina A. D., Gorbunova Y. G., Krivenko T. V., Laryushkin A. S., Lapkina L. A., Savelyev V. V., Tsivadze A. Yu. Photoelectric, nonlinear optical, and photorefractive properties of composites based on poly(*N*-vinylcarbazole) and gallium phthalocyaninate // *Polym. Sci. A*. 2011. V. 53 (11). P. 1069-1075.
176. Гришина А. Д., Горбунова Ю. Г., Кривенко Т. В., Лапкина Л. А., Савельев В. В., Ванников А. В., Цивадзе А. Ю. // Фоторефрактивные и нелинейно-оптические свойства композитов на основе тетра(15-краун-5)фталоцианината индия (III) // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2014. Т. 50. №4. С. 381-389.
177. Ванников А. В., Гришина А. Д., Горбунова Ю. Г., Золотаревский В. И., Кривенко Т. В., Ларюшкин А. С., Лапкина Л. А., Савельев В. В., Цивадзе А. Ю. // Влияние тяжелого атома на фотоэлектронные, нелинейно-оптические и фоторефрактивные свойства металлофталоцианинов // *Химия высоких энергий*. 2015. Т.49. № 1. С. 38 - 45.
178. Ванников А. В., Горбунова Ю. Г., Гришина А.Д., Цивадзе А. Ю. Фотоэлектрические, нелинейно-оптические и фоторефрактивные свойства полимерных композитов на основе супрамолекулярных ансамблей комплексов Ru (II) и Ga (III) с тетра-15-краун-5-фталоцианином // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2013. Т. 49. № 1. С. 62
179. Gorbunova Yu. G., Kalashnikova I. P., Rodriquez-Mendez M. L., Tomilova L. G., de Saja J. A. // Langmuir-Blodgett films of bis-octakispropyloxy-samarium bisphthalocyanine. Spectroscopic and gas sensing properties // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 5004-5010.

180. Rodriguez-Mendez M., Gorbunova Yu. G., de Saja J. A. Spectroscopic properties of Langmuir-Blodgett films of lanthanide bis(phthalocyanine)s exposed to volatile organic compounds. *Sensing Applications // Langmuir*. 2002. V.18. P. 9560-9565.
181. Селектор С. Л., Шокуров А. В., Арсланов В. В., Горбунова Ю. Г., Райтман О. А., Исакова А. А., Бирин К. П., Цивадзе А. Ю. Электрохимически управляемая мультстабильность ультратонких пленок двухпалубных фталоцианинатов церия // *Электрохимия*. 2012. Т. 48. № 2. С. 240-256.
182. Selector S. L., Arslanov V. V., Gorbunova Yu. G., Raitman O. A., Sheinina L. S., Birin K. P., Tsivadze A. Yu. Redox-controlled multistability of double-decker cerium tetra-(15-crown-5)-phthalocyaninate ultrathin films // *J. of Porphyrins and Phthalocyanines*. 2008. V. 12 (11). P. 1154-1162.
183. Селектор С. Л., Шокуров А. В., Райтман О. А., Шейнина Л. С., Арсланов В. В., Бирин К. П., Горбунова Ю. Г., Цивадзе А. Ю. // Индуцированные ориентацией редокс-превращения в монослоях Ленгмюра двухпалубного бис-тетра-15-краун-5-фталоцианината церия и мультстабильность пленок Ленгмюра-Блоджетт на их основе // *Коллоидный журнал*, 2012. Т. 74. № 3. С. 359-370.
184. Selektor S. L., Shokurov A. V., Arslanov V. V., Gorbunova Yu. G., Birin K. P., Raitman O. A., Morote F., Cohen-Bouhacina T., Grauby-Heywang Ch., Tsivadze A. Yu. Orientation-induced redox isomerism in planar supramolecular systems // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118 (8). P. 4250-4258.
185. Селектор С. Л., Шейнина Л. С., Шокуров А. В., Райтман О. А., Арсланов В. В., Лапкина Л. А., Горбунова Ю. Г., Цивадзе А. Ю. Физико-химические свойства растворов и ультратонких пленок трехпалубного тетра-15-краун-5-фталоцианината гадолиния // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47. № 4. С. 369-378.

186. Martinez-Díaz M. V., de la Torre G., Torres T. Lighting porphyrins and phthalocyanines for molecular photovoltaics // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 7090-7108.
187. Lin C.-F., Zhang M., Liu S.-W., Chiu T.-L., Lee J.-H. High photoelectric conversion efficiency of metal phthalocyanine/fullerene heterojunction photovoltaic device // *Int. J. Mol. Sci.* 2011. V. 12. P. 476-505.
188. Bottari G., de la Torre G., Guldi D. M., Torres T. covalent and noncovalent phthalocyanine-carbon nanostructure systems: synthesis, photoinduced electron transfer, and application to molecular photovoltaics // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. P. 6768–6816.
189. Kadem B., Göksel M., Senocak A., Demirbas E., Atilla D., Durmus M., Basova T., Shanmugasundaram K., Hassan A. Effect of covalent and non-covalent linking on the structure, optical and electrical properties of novel zinc (II) phthalocyanine functionalized carbon nanomaterials // *Polyhedron.* 2016. V. 110. P. 37-45.
190. Georgakilas V., Tiwari J. N., Kemp K. C., Perman J. A., Bourlinos A. B., Kim K. S., Zboril R. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, biosensing, catalytic, and biomedical applications // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 5464-5519.
191. Xu Y., Zhao L., Bai H., Hong W., Li C., Shi G. Chemically converted graphene induced molecular flattening of 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)-porphyrin and its application for optical detection of cadmium (II) ions. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 13490-13497.
192. Jiang B. P., Hu L. F., Wang D. J., Ji S. C., Shen X. C., Liang H. Graphene loading water-soluble phthalocyanine for dual-modality photothermal / photodynamic therapy via a one-step method // *J. Mater. Chem. B.* 2014. V. 2. P. 7141-7148.
193. Ragoussi M.-E., Malig J., Katsukis G., Butz B., Spiecker E., de la Torre G., Torres T., Guldi D. M. Linking photo- and redoxactive phthalocyanines covalently to graphene // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 6421-6425.

194. Walter M. G., Rudine A. B., Wamser C. C. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells // *J. Porphyrins Phthalocyanines*. 2010. V. 14. P. 759-792.
195. Rahim A., Barros S. B. A., Arenas L. T., Gushikem Y. In situ immobilization of cobalt phthalocyanine on the mesoporous carbon ceramic SiO₂/C prepared by the sol-gel process. Evaluation as an electrochemical sensor for oxalic acid // *Electrochimica Acta*. 2011. V. 56. P. 1256-1261.
196. Barros S. B. A., Rahim A., Tanaka A. A., Arenas L. T., Landers R., Gushikem Y. In situ immobilization of nickel (II) phthalocyanine on mesoporous SiO₂/C carbon ceramic matrices prepared by the sol-gel method: use in the simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 87. P. 140-147.
197. Arul A., Christy M., Oh M. Y., Lee Y. S., Nahm K. S. Nanofiber carbon-supported phthalocyanine metal complexes as solid electrocatalysts for lithium-air batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 218. P. 335-344.
198. Sorokin A. B. Phthalocyanine metal complexes in catalysis // *Chem. Rev.* 2013. V. 113 (10). P. 8152-8191.
199. Linstead R. P. Phthalocyanines. Part I. A new type of synthetic colouring matters // *J. Chem. Soc.* 1934. V. 0. P. 1016-1017.
200. Bao Z., Lovinger A. J., Brown J. New air-stable n-channel organic thin film transistors // *J. Am. Chem. Soc.* 1998. V. 120 (1). P. 207-208.
201. Hesse K., Schlettwein D. Spectroelectrochemical investigations on the reduction of thin films of hexadecafluorophthalocyaninatozinc (F16PcZn) // *J. Electroanal. Chem.* 1999. V. 476 (2). P. 148-158.
202. Bradley J.-C., Lang A., Williams A. Jean-Claude Bradley Double Plus Good (Highly Curated and Validated) Melting Point Dataset [Электронный ресурс], опубликовано 20.05.2014 // URL: https://figshare.com/articles/Jean_Claude_Bradley_Double_Plus_Good_Highly_Curated_and_Validated_Melting_Point_Dataset/1031638 (дата обращения: 11.09.2018).

203. Martinelli E., Paoli F., Gallot B., Galli G.. Mesophase structure of low-wetting liquid crystalline polyacrylates with new perfluoroalkyl benzoate side groups // *Polymer Chemistry*. 2010. V. 48 (18). P. 4128-4139.
204. ГОСТ 21119.6-92. Метод определения уплотнённого объёма и кажущейся плотности после уплотнения (ИСО 787-11-81 «Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Часть 11. Определение уплотнённого объёма и кажущейся плотности после уплотнения»). М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 5 с.
205. ГОСТ 21119.8-75 (ИСО 787-5-80). Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение маслостойкости (с Изменениями N 1, 2). М.: ИПК Издательство стандартов, 1999. 5 с.
206. Чернила для струйной печати: патент RU2364598C2; Canon Corp.; РФ; Бюл. № 23, 20.08.2009.
207. Верхованцев В. В. Вододисперсионные краски на основе синтетических полимеров. Л.: Химия, 1968. 200 с.
208. Коновалов П. Г., Жебровский В. В., Шнейдерова В. В. Лабораторный практикум по химии пленкообразующих и по технологии лаков и красок. М.: Росвузиздат, 1977. 203 с.
209. Hao L., Wang R., Fang K., Cai Y. The modification of cotton substrate using chitosan for improving its dyeability towards anionic microencapsulated nanopigment particles // *Industrial Crops and Products*. 2017. V. 95. P. 348-356.
210. Сепанец I. Synthesis of Biaryls. Netherlands: Elsevier Science, 2004. 364 p.
211. Greenwood R., Kendall K. Electroacoustic studies of moderately concentrated colloidal suspensions // *Journal of the European Ceramic Society*. 1999. V.19 (4). P. 479-488.
212. Семушкина Г. И. Рентгеноспектральное и рентгеноэлектронное изучение электронной структуры фталоцианинов переходных металлов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Новосибирск, 2014. 166 с.

213. Тарасевич М. Р., Радюшкина К. А., Богдановская В. А. Электрохимия порфиринов. М.: Наука, 1991. 312 с.
214. Irving H., Williams R. J. P. Order of stability of metal complexes // *Nature*. 1948. V. 162. P. 746-747.
215. Miličević A., Branica G., Raos N. Irving-Williams order in the framework of connectivity index χ_{χ} enables simultaneous prediction of stability constants of bivalent transition metal complexes // *Molecules*. 2011. V. 16. P. 1103-1112.
216. Dean J. A. Handbook of organic chemistry. New York: McGraw-Hill Book Co., 1987. P. 8-9.
217. Танабе К. Твердые кислоты и основания. М.: Мир, под ред. Топчиевой К. В., 1973. 183 с.
218. Roy B. C., Rahman M. S., Rahman M. A. Measurement of surface acidity of amorphous silica-alumina catalyst by amine titration method // *Journal of Applied Sciences*. 2005. V. 5 (7). P. 1275-1278.
219. Tamele M. W. Chemistry of the surface and the activity of alumina-silica cracking catalyst // *Discussions of the Faraday society*. 1950. V. 8. P. 270-279.
220. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: практическое руководство М.: Мир, под ред. Мальцева А. А., 1965, 220 с.
221. Тимшина И. В. Исследование методов гидрофилизации поверхности органических пигментов: маг. дис. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2018. 87 с.
222. Tolbin A. Y., Pushkarev V. E., Tomilova L. G., Zefirov N. S. Threshold concentration in the nonlinear absorbance law // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19 (20). P. 12953-12958.
223. Mataga N. Note on the polymerization of dyes in solution // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1957. V. 30 (4). P. 375-379.
224. Зиминов А. В., Рамш С. М., Теруков Е. И., Трапезникова И. Н., Шаманин В. В., Юрре Т. А. Корреляционные зависимости в инфракрасных

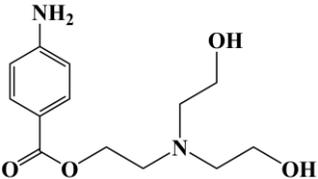
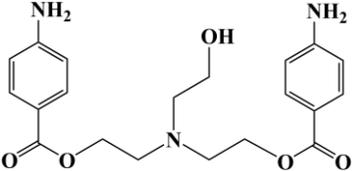
- спектрах металлофталоцианинов // Физика и техника полупроводников. 2006. Т. 40. № 10. С. 1161-1166.
225. Винокуров Е. Г., Абрашов А. А., Невмятуллина Х. А., Ваграмян, Т. А. Формирование и свойства композиционных покрытий никель-фосфор-графит при автокаталитическом осаждении // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 10. С. 1282-1286.

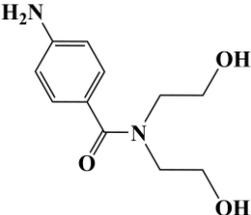
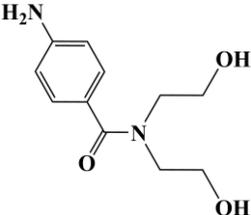
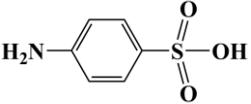
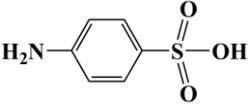
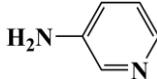
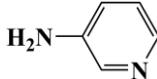
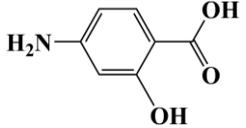
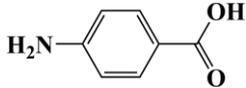
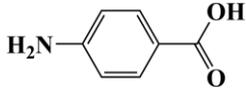
ПРИЛОЖЕНИЕ 1. Соотношения реагентов для получения модифицированных пигментов

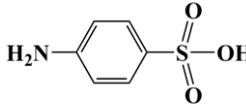
В таблице приведены соотношения и точные количества реагентов, использованные при проведении модифицирования фталоцианинатов металлов солями арилдиазония.

Масса обрабатываемого МРС во всех случаях составляла 10 г. Количество вводимого в реактор модифицирующего агента варьировалось в диапазоне 0.5 – 100 мас.% (0.01 – 3.12 мольных долей) от количества обрабатываемого МРС.

Модифицирование во всех случаях проводили в водной среде (указаны объём воды, вводимый на стадии диазотирования исходного амина + объём воды, вводимый на стадии обработки МРС). В отдельных случаях (при получении образцов **2.1-2.4** и **2.7-2.8**) для растворения исходного амина на стадии диазотирования использовали этиловый спирт.

шифр и обозначение пигмента	модифицирующий агент			масса / объём реагентов (растворителей)				
	исходный амин	w, мас. %	N_m , мол. доли	исходный амин, г	NaNO ₂ , г	HCl, мл	AcONH ₄ , г	H ₂ O, мл
2.1 CuPc-OH(1)-3	 $M_w = 268$ г/моль	3.0	0.05	0.254	0.079	1.0	0.85	20+130
2.2 CuPc-OH(2)-3	 $M_w = 387$ г/моль	3.0	0.04	0.241	0.103	2.0	1.70	20+130

2.3	CuPc-OH(3)-3		3.0	0.06	0.248	0.092	1.0	0.85	20+130
2.4	CuPc-OH(3)-50		50.0	1.00	4.132	1.528	4.0	3.40	110+50
			$M_w = 224$ Г/МОЛЬ						
2.5	CuPc-SO ₃ H-0.5		0.5	0.01	0.039	0.019	0.3	0.26	20+130
2.6	CuPc-SO ₃ H-3		3.0	0.08	0.235	0.282	1.0	0.85	20+130
			$M_w = 173$ Г/МОЛЬ						
2.7	CuPc-N-3		3.0	0.12	0.199	0.175	1.0	0.85	20+130
2.8	CuPc-N-25		25.0	1.00	1.655	1.458	4.0	3.40	110+50
			$M_w = 94$ Г/МОЛЬ						
2.9	CuPc-COOH/OH-3		3.0	0.09	0.228	0.124	1.0	0.85	40+110
			$M_w = 153$ Г/МОЛЬ						
2.10	CuPc-COOH-0.5		0.5	0.02	0.038	0.019	0.3	0.26	20+130
2.11	CuPc-COOH-1.5		1.5	0.05	0.111	0.067	0.5	0.43	20+130
2.12	CuPc-COOH-3		3.0	0.09	0.222	0.134	1.0	0.85	20+130
2.13	CuPc-COOH-6		6.0	0.19	0.444	0.268	1.0	0.85	20+130
2.14	CuPc-COOH-10		10.0	0.31	0.741	0.448	2.0	1.70	30+125
			$M_w = 137$ Г/МОЛЬ						
2.15	CuPc-COOH-30		30.0	0.94	2.222	1.343	3.0	2.55	80+70
2.16	CuPc-COOH-100		100.0	3.12	7.405	4.475	13.0	11.05	150+15

2.17	ZnPc-COOH-3			0.09					
2.18	SnPc-COOH-3		3.0	0.10	0.222	0.134	1.0	0.85	20+130
2.19	PbPc-COOH-3			0.12					
2.20	CoPc-COOH-3	$M_w = 137$ г/МОЛЬ		0.09					
2.21	CoPc-SO ₃ H-10	 $M_w = 173$ г/МОЛЬ	10.0	0.26	0.783	0.375	2.0	1.70	30+125

ПРИЛОЖЕНИЕ 2. Результаты анализа седиментационной устойчивости суспензий пигментов центрифугированием

В таблице представлены первичные результаты анализа (см. Раздел 2.2.3) оптической плотности (D , абс. ед.) водных суспензий CuPc в зависимости от времени их центрифугирования (τ , мин), на основании которых оценивалась седиментационная устойчивость образцов. Оптическая плотность измерялась при длине волны максимального поглощения.

CuPc немодиф.	τ , мин	0	10	30	120	240	360
	D , абс.	0.29	0.18	0.10	0.07	0.04	0.01
CuPc-COOH-0.5 (2.10)	τ , мин	0	15	30	60	120	380
	D , абс.	0.31	0.25	0.21	0.17	0.13	0.07
CuPc-COOH-3 (2.12)	τ , мин	0	30	60	120	240	360
	D , абс.	0.33	0.28	0.26	0.24	0.22	0.20

ПРИЛОЖЕНИЕ 3. Результаты титриметрического анализа привитых карбоксигрупп

В Таблице ПЗ-1 представлены первичные результаты титриметрического анализа привитых карбоксигрупп на поверхности модифицированных пигментов по *Способу 1* (см. Раздел 2.2.2).

Таблица ПЗ-1.

раствор NaOH			CuPc немодиф.			CuPc-COOH-1.5 (2.11)			CuPc-COOH-3 (2.12)			CuPc-COOH-6 (2.13)			CuPc-COOH-10 (2.14)		
V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$
0.0	-231	0	0.0	-225	0	0.0	-227	0	0.0	-231	0	0.0	-246	0	0.0	-244	0
2.0	-264	-16	2.0	-256	-15	2.0	-260	-16	2.0	-263	-16	2.0	-279	-17	4.0	-290	-12
4.0	-286	-11	4.0	-278	-11	4.0	-280	-10	4.0	-285	-11	4.0	-294	-8	8.0	-305	-4
6.0	-296	-5	6.0	-291	-6	6.0	-291	-6	6.0	-295	-5	6.0	-303	-5	12.0	-305	0
7.0	-301	-5	8.0	-300	-4	8.0	-298	-3	8.1	-303	-3	10.0	-311	-2	14.0	-277	14
8.0	-304	-3	10.0	-305	-2	10.0	-303	-2	10.0	-306	-2	14.0	-290	5	15.0	-200	77
8.5	-307	-6	12.0	-306	-0	12.0	-305	-1	12.0	-306	0	15.8	-57	129	15.3	-146	180
9.0	-309	-4	14.0	-303	1	14.0	-303	1	14.05	-287	9	16.0	-42	75	15.8	-50	192
9.5	-309	0	15.0	-296	7	15.0	-295	8	15.0	-214	77	16.2	7	245	16.0	-10	200
10.0	-310	-2	16.0	-136	160	16.0	-155	140	15.9	-26	209	16.4	115	540	16.2	81	455
11.0	-311	-1	16.3	-21	383	16.3	-40	383	16.0	10	360	17.0	194	132	17.0	200	149
12.0	-310	1	16.4	117	1380	16.5	109	745	17.0	202	192	18.0	220	26	18.0	225	25
13.0	-308	2	16.5	162	450	17.0	194	170	18.0	224	22	20.0	241	11	19.0	236	11
14.0	-301	7	17.0	201	78	18.0	224	30	19.0	236	12	22.0	253	6	20.0	243	7
15.0	-284	17	18.0	226	25	19.0	236	12	20.0	244	8						
16.0	-58	226	19.0	238	12	20.0	245	9	21.0	250	6						
16.5	177	470	20.0	246	8	21.0	251	6									
17.0	204	54	21.0	251	5												
20.0	246	10															

В Таблице ПЗ-2 представлены первичные результаты титриметрического анализа привитых карбоксигрупп на поверхности модифицированных пигментов по *Способу 2* (см. Раздел 2.2.2).

Таблица ПЗ-2.

раствор NaOH			CuPc немодиф.			CuPc-COOH-3 (2.12)			CuPc-COOH-6 (2.13)			CuPc-COOH-10 (2.14)			CuPc-COOH-30 (2.15)		
V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$	V, мл	E, мВ	$\Delta E/\Delta V$
0.0	-231	0	0.0	-231	0	0.0	-236	0	0.0	-239	0	0.0	-239	0	0.0	-246	0
2.0	-264	-17	2.0	-245	-7	2.0	-274	-19	2.0	-270	-16	2.0	-271	-16	2.3	-276	-13
4.0	-286	-11	4.0	-257	-6	4.0	-289	-8	4.0	-287	-9	4.0	-286	-8	4.0	-289	-8
6.0	-296	-5	6.0	-218	20	6.0	-298	-5	6.0	-297	-5	6.0	-296	-5	6.0	-297	-4
7.0	-301	-5	8.0	-183	18	8.0	-304	-3	8.0	-304	-4	8.0	-299	-2	8.0	-296	1
8.0	-304	-3	10.0	-150	17	10.0	-306	-1	10.0	-301	2	10.0	-284	8	9.0	-272	24
8.5	-307	-6	12.0	-105	23	12.0	-301	3	12.0	-107	97	11.0	73	357	9.6	-110	295
9.0	-309	-4	14.0	-50	28	13.9	-200	53	12.5	129	472	11.1	140	670	9.7	-41	460
9.5	-309	0	15.0	19	69	14.0	-195	50	13.0	194	130	11.5	192	130	9.9	76	780
10.0	-310	-2	15.5	184	330	14.2	-170	125	14.0	221	27	12.0	210	36	10.0	159	553
11.0	-311	-1	16.0	204	40	14.6	-70	250	15.0	235	14	13.0	229	19	10.5	196	74
12.0	-310	1	17.0	226	22	14.8	10	400	16.0	244	9	14.0	239	10	11.0	213	34
13.0	-308	2	18.0	236	10	15.0	138	640	17.0	249	5	15.0	246	7	12.0	230	17
14.0	-301	7	19.3	246	8	15.5	195	114	18.0	255	6	17.0	256	5	13.0	240	10
15.0	-284	17	20.0	249	4	16.0	211	32				19.0	264	4	15.0	250	5
16.0	-58	226				17.0	229	18							17.0	260	5
16.5	177	470				18.1	239	9							19.0	267	4
17.0	204	54				19.0	245	7									
18.0	226	22				20.0	250	5									
19.0	236	10															
20.0	246	10															
21.0	251	5															

Первичные результаты титриметрического анализа привитых карбоксигрупп на поверхности модифицированных пигментов по *Способу 3* (см. Раздел 2.2.2) для индикаторного и потенциометрического подходов к детектированию точки эквивалентности представлены в Таблицах ПЗ-3 и ПЗ-4 соответственно.

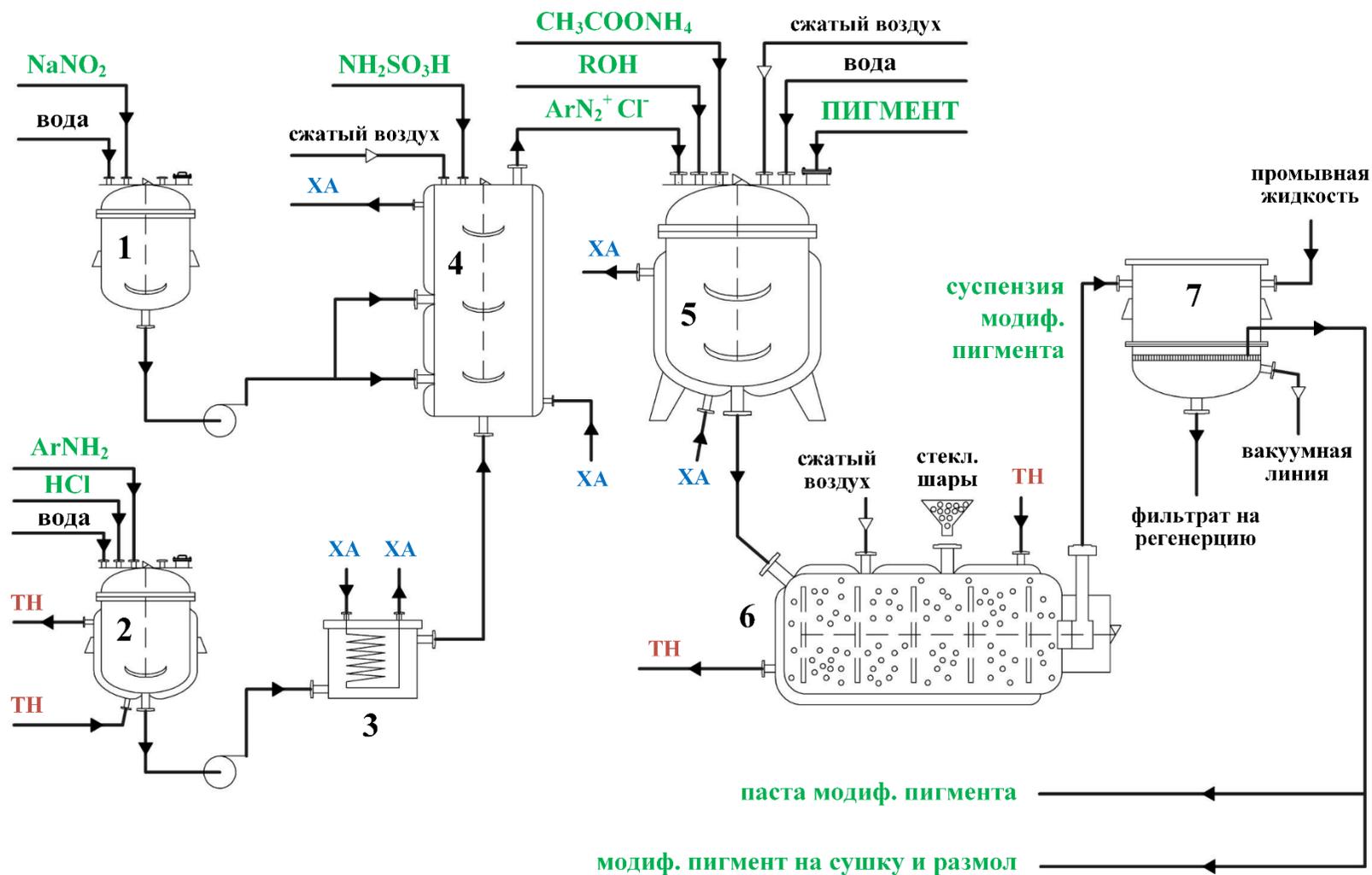
Таблица ПЗ-3.

Образец	m (CuPc), г	m (амина), г	m (аликв.), г	V , мл
CuPc немодиф.	1.9827	2.0081	8.6884	9.8
CuPc-COOH-1.5 (2.11)	2.0102	2.0034	8.6829	9.3
CuPc-COOH-3 (2.12)	1.9825	2.0042	8.6953	9.1
CuPc-COOH-6 (2.13)	2.0124	2.0010	8.7338	8.4
CuPc-COOH-10 (2.14)	2.0110	2.0174	8.6779	8.0
CuPc-COOH-30 (2.15)	1.9944	2.0065	8.7356	7.2
CuPc-COOH-100 (2.16)	2.0053	2.0147	8.7080	6.7

Таблица ПЗ-4.

CuPc немодиф.			CuPc-COOH-3 (2.12)			CuPc-COOH-100 (2.16)		
V , мл	E , мВ	$\Delta E/\Delta V$	V , мл	E , мВ	$\Delta E/\Delta V$	V , мл	E , мВ	$\Delta E/\Delta V$
1.0	217	0	1.0	98	0	1.0	100	0
2.0	231	14	2.0	100	2	2.0	107	7
3.0	249	18	4.0	103	2	4.0	126	10
4.0	263	14	6.0	110	4	5.0	149	23
6.0	286	12	8.0	198	44	6.0	191	42
8.0	320	17	8.5	420	444	6.5	221	60
9.0	362	42	8.8	463	143	6.7	240	95
9.2	394	160	9.0	480	85	7.2	476	524
9.5	530	544	10.0	500	20	8.0	533	67
9.6	549	127	12.0	517	9	10.0	562	15
9.8	556	35	14.0	533	8	12.0	571	5
10.0	563	35	16.0	542	5	16.0	582	3
12.0	595	16						
14.0	616	11						
16.0	625	5						

ПРИЛОЖЕНИЕ 4. Принципиальная технологическая схема модифицирования пигментов солями арилдиазония



1, 2, 5 – смесители; 3 – охладитель; 4 – диазотатор; 6 – бисерная мельница; 7 – нутч-фильтр

Описание принципиальной технологической схемы проведения модифицирования органических пигментов солями арилдиазония

Первая стадия процесса включает получение модифицирующего агента – соли арилдиазония. Для этого в смесителе **1** при комнатной температуре подготавливают водный раствор нитрита натрия (NaNO_2), а в обогреваемом (для улучшения растворимости) смесителе **2** – водный раствор ароматического амина (ArNH_2). Реакция диазотирования протекает в кислой среде, поэтому в смеситель **2** вместе с амином загружают необходимое количество конц. соляной кислоты.

Водный солянокислый раствор амина из смесителя **2** прокачивается через ёмкость со змеевиковым холодильником **3** и подаётся в нижнюю секцию колонного диазотатора **4**, оснащённого многоуровневым перемешивающим устройством и рубашкой охлаждения (реакция диазотирования сильно экзотермична, а продукты легко разлагаются при повышенной температуре).

Водный раствор NaNO_2 подаётся с невысоким расходом одновременно в несколько секций по высоте диазотатора **4** для исключения локального избытка нестабильного диазотирующего агента в реакционной массе. Температура в нижней секции диазотатора не должна превышать 15°C , в верхней – 5°C . Избыток диазотирующего агента в массе контролируют и, при необходимости, устраняют добавлением сульфаминовой кислоты ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$).

Полученный раствор соли арилдиазония ($\text{ArN}_2^+\text{Cl}^-$) сжатым воздухом передавливается в охлаждаемый смеситель **5**, где посредством многоуровневого перемешивающего устройства гомогенизируются с грубодисперсной суспензией пигмента в воде, которую получают в этом же аппарате, предварительно обработав сухой пигмент минимальным количеством изопропилового спирта, а затем, при перемешивании, разбавив водой (объёмное соотношение спирт/вода – примерно 1/100). В смеситель **5** также загружается ацетат аммония ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$), служащий катализатором реакции арилирования по Гомбергу-Бахману.

Приготовленная суспензия перекачивается в обогреваемую горизонтальную бисерную мельницу **6**, заполненную на 50-70 % по объёму стеклянными мелющими шарами ($d = 3-5$ мм), перемешиваемыми многосекционной мешалкой. Реакционная смесь постепенно нагревается до температуры 75°C в условиях интенсивного диспергирования. При этом происходит взаимодействие продуктов разложения соли арилдиазония – арильных радикалов – с поверхностью частиц пигмента. Возникающее вспенивание реакционной массы (в результате выделения газообразного азота), при необходимости, устраняют добавлением изопропилового или изоамилового спирта через штуцер загрузки мелющих шаров.

Суспензию модифицированного солью арилдиазония пигмента отделяют от мелющих шаров, продавливая сжатым воздухом через щелевой зазор бисерной мельницы, и направляют на нутч-фильтр **7**, где в условиях разрежения фильтруют пасту пигмента и промывают её водой и, при необходимости, спиртом. Качество очистки пигмента определяют анализом примесей в фильтрате.

Очищенную пасту модифицированного пигмента либо вводят в состав краски без выделения, либо отправляют на сушку и размол.