

Л.: Химия, 1990. – 399 с. Топильницький П.И., Романчук В.В. Опыт применения нейтрализаторов и ингибиторов коррозии в Украине // Информационно-издателский центр КХТ / журнал «Химическая техника». – М., 2008.– №11. – С. 33–36. Брегман Дж. Ингибиторы коррозии / Пер. с англ. – Л.: Химия, 1966.– 270 с. Бурлов В.В., Алцыбеева А.И., Парпуц И.В. Защита от коррозии оборудования НПЗ. – СПб.: Химиздат, 2005. – 248 с. Ингибиторы коррозии: В 3-х т. – Т.2: Диагностика и защита от коррозии нефтегазопромышленного оборудования под напряжением / Н.А. Гафаров, В.М. Кушнарченко, Д.Е. Бугай и др. – М.: Химия, 2002. – 367 с. Баннов П.Г. Процессы переработки нефти: Учебн.-метод. пособие. – Т.1. – М.: ЦНИИТЭНефтехим, 2000. – 224 с. ГОСТ 9.506-87. Ингибиторы коррозии в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности; ГОСТ 1022-86 Топливо для реактивных двигателей. Технические условия. СОУ 11.1-00135390-034:2006. Інгібіторний захист від корозії трубопроводів та нафтогазопромислового обладнання.

УДК 541.64:541.183

О. Шаповал<sup>1</sup>, Н. Мітіна<sup>2</sup>, М. Братичак<sup>1</sup>, О. Заїченко<sup>2</sup>

Національний університет “Львівська політехніка”,

<sup>1</sup> кафедра технології переробки нафти та газу,

<sup>2</sup> кафедра органічної хімії

## ГОМОГЕННА НУКЛЕАЦІЯ НАНОРОЗМІРНИХ ФТАЛОЦІАНІНОВИХ ПІГМЕНТІВ У ПРИСУТНОСТІ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ ОЛІГОПЕРОКСИДІВ

© Шаповал О., Мітіна Н., Братичак М., Заїченко О., 2010

Досліджено метод отримання функціональних гідрофільних нано-частинок фталоціанінового пігменту гомогенною нуклеацією із розчинів у  $H_2SO_4$  за участю поверхнево-активних олігомерів як темплатів. Показано можливість формування нанорозмірних частинок пігменту з реакційною функціональною оболонкою, що забезпечує високу седиментаційну стабільність їхніх водних суспензій.

Ключові слова – органічні пігменти, гомогенна нуклеація, модифікація поверхні, поверхнево-активні олігопероксиди.

The study of technique of the obtaining functional hydrophilic phthalocyanine nanoparticles via homogeneous nucleation from their solution in  $H_2SO_4$  with the participation of surface – active oligomers as templates is presented in the article. There was shown the possibility of the formation of nanoscale pigment nanoparticles with reactive functional shell providing their water suspension high sedimentation stability.

Keywords – organic pigment, homogeneous nucleation, surface modification, oligoperoxide surfactants.

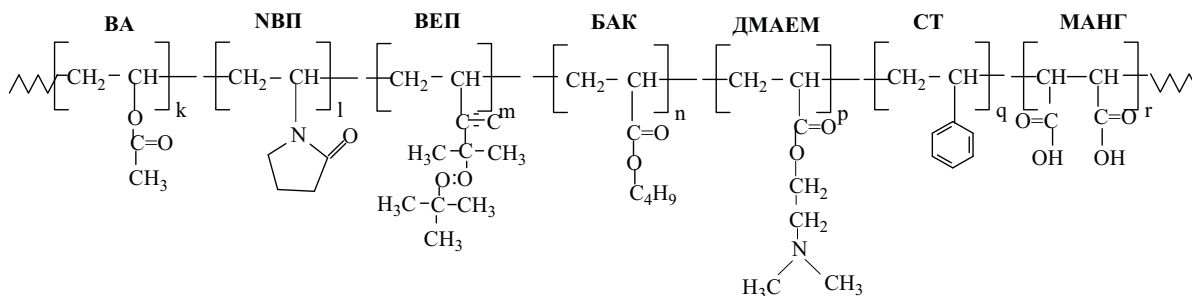
**Вступ.** Властивості органічних пігментів та водних суспензій на їхній основі – інтенсивність кольору, покривна здатність, реологія, седиментаційна і агрегаційна стабільність та інші характеристики, які визначають можливість їх використання в струминних принтерах, – залежать не лише від їхньої хімічної структури, а також від розміру, форми, функціональності і гідрофільності поверхні частинок. Високі фізико-хімічні показники (хімічна стійкість, стійкість до вицвітання) фталоціанінового пігменту (CuPc) робить цей пігмент привабливим для використання його у друці. Але гідрофобна природа його частинок обмежує можливість створення стабільних колоїдних систем з них у водних середовищах. Спеціальні методи обробки поверхні органічних пігментів, що ґрунтуються на модифікації частинок абієтиною кислотою та її похідними [1],

органічними амінами [2,3], а також поверхнево-активними речовинами та синтетичними полімерами [4], істотно покращують характеристики пігментів та їхніх водних суспензій. Особливо перспективним є метод обробки поверхні пігментів синтетичними полімерами [5–7]. Переважно для цього використовують поліетиленгліколі та інші гідрофільні полімери.

**Мета роботи** – дослідити гомогенну нуклеацію функціональних пігментних наночастинок із розчинів в присутності водорозчинних поверхнево-активних олігопероксидів як темплатів та радикальних реакцій, ініційованих з їх поверхні у водних суспензіях.

**Обговорення результатів.** Формування функціональних реакційно здатних наночастинок пігменту (CuPc) здійснювали так званим темплатним синтезом за такою методикою.

Розчин CuPc у сульфатній кислоті додавали по краплинах з контрольованою швидкістю до водно-лужного розчину поверхнево-активних функціональних олігопероксидів, охолодженого до температури 0 – 5 °С. Як функціональні модифікатори використовували олігопероксиди структури, поданої нижче, та Стеарокс-6 (поліетиленгліколевий естер стеаринової кислоти) з ККМ=0,001г/мл,  $\sigma=27$  мН/м.



У табл. 1 наведено функціональний склад та молекулярні маси використаних поверхнево-активних олігомерів.

Таблиця 1

### Характеристика функціональних олігомерних модифікаторів

Назва олігомеру	Склад кополімеру %							M <sub>n</sub> , г/моль	Колоїдно-хімічні властивості	
	BA	NBP	БЕП	БАК	DMAEM	СТ	MANГ		ККМ г/мл	σ мН/м
	k	l	m	n	p	q	r			
ОПМ-1	25,0	-	40,0	-	-	-	35,0	2000	0,025;	34,5
ОПМ-2	15,5	-	38,0	14,0	-	-	32,5	5200	0,018	32,5
ОПМ-3	-	60,0	10,0	-	30,0	-	-	2500	0,028	35,0
ОМ-4	12,0	-	-	16,0	-	42,0	30,0	7500	0,10	38,8

Отримані в результаті гомогенної нуклеації наночастинок пігменту утворювали у воді суспензію, стабілізовану присутніми там функціональними поверхнево-активними олігомерами. Наночастинок відділяли від водної фази центрифугуванням, багаторазово промивали водою і ацетоном, а потім сушили під вакуумом до постійної ваги.

ІЧ-спектри наночастинок знімали в діапазоні 1000 – 4000 см<sup>-1</sup> на ІЧ- Фур'є-спектрофотометрі «Tensor 27» фірми «Bruker». Рентгеноструктурний аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-30 (CuK<sub>α</sub> випромінювання). ТЕМ зображення записували на електронному мікроскопі JEM-200A фірми «JEOL». Стабільність водних суспензій частинок пігментів досліджували методом світлопропускання за зміною в часі оптичної густини на спектрофотометрі ЛМФ-72М.

З ТЕМ-зображень (рис. 1) зрозуміло, що розмір наночастинок пігментів, отриманих методом гомогенної нуклеації за участю поверхнево-активних пероксидовмісних олігоелектролітів аніон-

ного (ОПМ-1) та катіонного типів (ОПМ-3) як темплатів і поверхневих модифікаторів поверхні, менший за розмір вихідних частинок промислового фталоціанінового пігменту, а їхній розподіл за розміром є істотно вужчим.

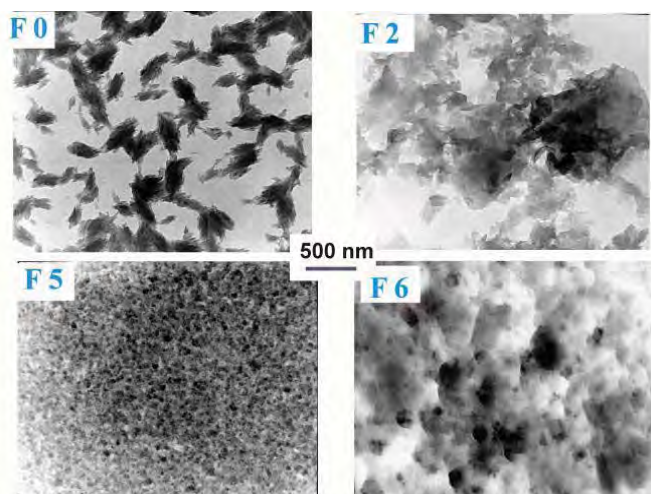


Рис. 1. ТЕМ зображення вихідних частинок пігменту (F0) із суспензії у спирті та наночастинок пігменту, отриманих гомогенною нуклеацією в присутності аніонного олігопероксидного сурфактанту ОПМ-1 (F 2), катіонного олігопероксидного сурфактанту ОПМ-3 (F 5) і промислового сурфактанту Стеарокс (F 6) із суспензії у 1%  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Збільшення 30000

Бачимо, що високодисперсні частинки меншого розміру формуються в результаті гомогенної нуклеації за участю всіх досліджених як темплатів поверхнево-активних речовин порівняно із вихідним пігментом, отриманим традиційним методом [8]. Пігмент, отриманий методом гомогенної нуклеації в присутності Стеароксу-6 (F-6) як темплату (рис. 1), хоча і має менший розмір наночастинок, ніж у вихідного пігменту, та утворює водні суспензії, але в ньому присутня певна кількість агломератів порівняно з наночастинками пігменту, отриманими за аналогічною методикою у присутності функціональних олігопероксидів (F-2 і F-5). Це, на нашу думку, пояснюється формуванням на поверхні наночастинок щільної адсорбційної оболонки з поверхнево-активних заряджених молекул олігопероксидів, яка забезпечує не лише дезагрегацію наночастинок, але і їхню електростеричну стабілізацію у водних розчинах електролітів на відміну з оболонкою з молекул неіонної ПАВ. Ці результати добре узгоджуються з порівняльним аналізом результатів ТЕМ-мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу (табл. 2) і дослідженнями стабільності водних суспензій пігментів (рис. 2). Бачимо, що найбільшу седиментаційну стабільність мають суспензії пігментів, отриманих в присутності поверхнево-активних пероксидовмісних олігоелектролітів, що свідчить на користь висловленого вище пояснення про електростеричну стабілізацію.

Таблиця 2

**Результати дослідження дифракції рентгенівських променів наночастинками пігменту (еталон-  $b=0.33$  градуса; D- середній розмір кристалів)**

Зразок	Кут, градуси	B, градуси	D, нм
F-0 порошок промислового пігменту	10.18	0.401	25.0
F-2 пігмент, отриманий в присутності аніоноактивного ОПМ-1	7.18	0.888	12.0
F-5 пігмент, отриманий в присутності катіоноактивного ОПМ-3	7.15	1.152	8.0
F-6 пігмент, отриманий в присутності Стеароксу-6	6.74	1.361	6.5

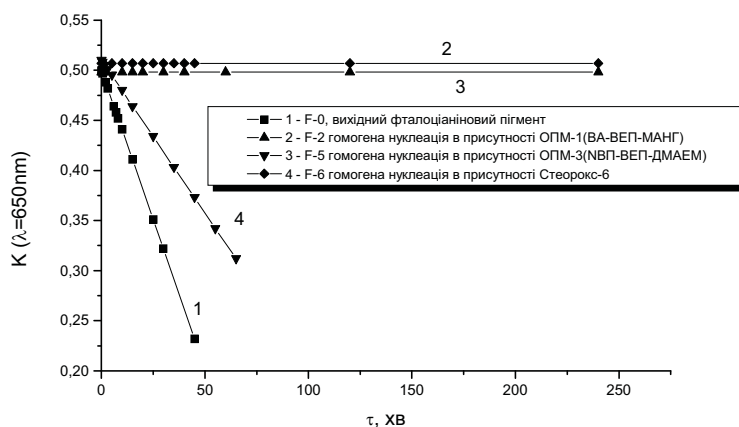


Рис. 2. Залежність оптичної густини водних суспензій фталоціанінових пігментів вихідного (1) та отриманих методом гомогенної нуклеації (2–4) від часу; 2 –ОПМ-1 (ВА-ВЕП-МАНГ); 3 –ОПМ-3 (НВП-ВЕП-ДМАЕМ); 4 –Стеарокс-6

Методи ІЧ-спектроскопії та хроматографії підтверджують утворення функціональної оболонки на поверхні наночастинок пігменту в результаті незворотної сорбції олігомерних молекул під час гомогенної нуклеації наночастинок.

Із ІЧ-спектрів пігментів (рис. 3), отриманих у присутності різних поверхнево-активних функціональних модифікаторів як темплатів: кополімеру ВА-ВЕП-МАНГ (F 2), кополімеру НВП-ВЕП-ДМАЕМ (F 5) і Стеароксу-6 (F 6), зрозуміло, що основні смуги характерні для фталоціанінового пігменту, присутні в спектрах пігментів, отриманих методом гомогенної нуклеації. А смуга поглинання при  $1740\text{ см}^{-1}$  характерна для С=О груп ланок, що входять у структуру олігомерних модифікаторів, підтверджує їх наявність в оболонці наночастинок.

А про наявність на поверхні наночастинок пігменту іммобілізованих молекул функціонального олігопероксиду свідчать результати аналізу результатів газорідинної хроматографії продуктів розкладу наночастинок, модифікованих олігопероксидом в результаті їх отримання методом гомогенної нуклеації в присутності олігопероксидних сурфактантів (табл. 3).

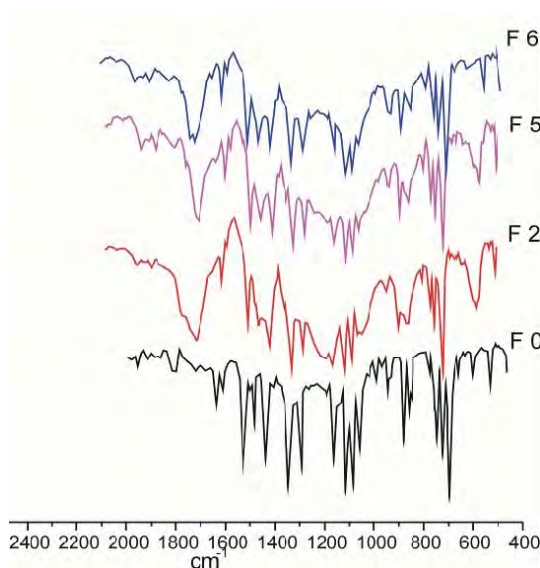


Рис. 3. ІЧ-спектри вихідного пігменту (F 0) і пігментів, отриманих методом гомогенної нуклеації в присутності поверхнево-активних модифікаторів ОПМ-1 (ВА-ВЕП-МАНГ) (F 2), ОПМ-3 (НВП-ВЕП-ДМАЕМ) (F 5) та Стеароксу-6 (F 6)

**Результати кількісного визначення радикалоутворювальних пероксидних груп на поверхні наночастинок пігменту**

Олігомерний сурфактант	Вміст ВЕП -ланок у сурфактанті, %	Концентрація олігопероксиду у розчині, %	Вміст олігопероксиду на поверхні частинок пігменту, %
ОПМ-1 ВА-ВЕП-МАН	40,0	0,5% у NH <sub>4</sub> OH	1,3
	40,0	1% у NH <sub>4</sub> OH	2,2
	40,0	2,5% у NH <sub>4</sub> OH	2,5
	40,0	5% у NH <sub>4</sub> OH	2,6
ОПМ-3 НВП-ВЕП-ДМАЕМ	10,0	0,5% у NH <sub>4</sub> OH	3,30
	10,0	1% у NH <sub>4</sub> OH	5,50
	10,0	2,5% у NH <sub>4</sub> OH	6,80
	10,0	5% у NH <sub>4</sub> OH	7,20
ОПМ-2 ВА-ВЕП-БА-МАН	38,0	0,5% у NH <sub>4</sub> OH	4,10
	38,0	1% у NH <sub>4</sub> OH	7,20
	38,0	2,5% у NH <sub>4</sub> OH	10,00
	38,0	5% у NH <sub>4</sub> OH	10,00

Вміст адсорбованих на поверхні наночастинок пігменту молекул функціонального олігопероксиду залежить від його природи і молекулярної маси. Вищий вміст адсорбованих молекул катіонного олігопероксиду зумовлений, очевидно, його підвищеною поверхневою активністю. Бачимо, що формування наночастинок гомогенною нуклеацією забезпечує контрольований вміст адсорбованого олігопероксиду на поверхні частинок. Причому з рис. 4 зрозуміло, що спостерігається кореляція залежностей розміру функціональних наночастинок та величини сорбції олігопероксидного модифікатора, який використовували як темплат під час їхнього отримання від концентрації останнього в розчині.

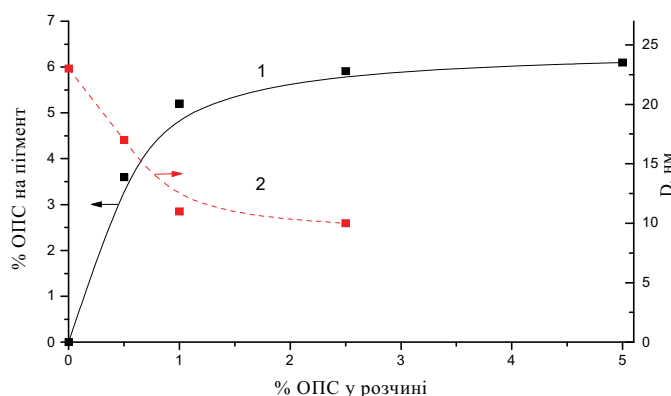


Рис. 4. Залежність величини максимальної сорбції олігопероксиду (1) та розміру наночастинок, синтезованих гомогенною нуклеацією (2), від вмісту олігопероксиду у розчині (розчин пігменту у H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : розчин олігопероксиду у воді = 1:2,5; [пігмент] = 3 %)

Наявність радикалоутворювальних пероксидовмісних фрагментів у функціональній оболонці на поверхні наночастинок, отриманих в результаті гомогенної нуклеації в присутності оліго-

пероксидів, забезпечує не тільки додаткову можливість контролю розміру та розподілу за розміром наночастинок, але і їх подальшу цільову функціоналізацію шляхом радикального прищеплення полімерних ланцюгів ініціюванням з поверхні.

**Висновки.** Отже, дослідження методу гомогенної нуклеації нанорозмірних частинок органічних пігментів з їхніх розчинів у присутності функціональних поверхнево-активних олігопероксидів як темплатів показали можливість контролю їх розміру та функціональності, а також подальшої цільової модифікації за участю іммобілізованих пероксидовмісних фрагментів для отримання стабільних водних суспензій.

1. Patent 7666563 B2 (US). Toner and developer using the toner./ Ohki Masahiro, Watanabe Naohiro, Inoue Ryota, Yamada Masahide, Saitoh Akinori, Emoto Shigeru, Sugiyama Tsunemi, Wakamatsu Shinichi. – Publishing: February 23, 2010. 2. Patent 4439238 (US) Copper phthalocyanine pigments their preparation process and their use/ Pigasse Daniel. – Publishing: March 27, 1984. 3. Patent 6284031 (US). Pigment compositions containing substituted amido phthalocyanine derivatives./ Healy Thomas – Publishing: September 4, 2001. 4. Patent 7625958 (US). Water dispersion for ink-jet printing. / Tanaka Nobushige, Azuma Koji, Tsutsumi Takehiro/ – Publishing: December 1, 2009. 5. Zhang Tianyong and Zhou Chunlong. Properties of Copper Phthalocyanine Blue (C.I. PigmentBlue 15:3) Treated with Poly(ethylene glycol)s// *Dyes and Pigments*. – Vol. 35. – No. 2. –1997. – P. 123–130. 6. Cowley, A. C. D. and Gallon, M. R. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*. – 71(10). – 1988. – P. 310–314. 7. Ki-Min Park, Il Yoon, ShimSung Lee, Green Choi, Jeong Sook Lee. X-ray crystal structure of C.I. Disperse Blue 79// *Dyes and Pigments*. – 54. – 2002. – P. 155–161. 8. Чекалин М.А., Пассет Б.В., Иоффе Б.А. *Технология органических красителей и промежуточных продуктов*. – Л.: Химия – 1980. – 472 с.

УДК 678.686; 539.538

Т.І. Червінський, О.І. Яцишин, М.М. Братичак  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти та газу

## СИНТЕЗ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ОЛІГОМЕРІВ З ПЕРОКСИДНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЦІАНУРОВОЇ ЕПОКСИДНОЇ СМОЛИ

© Червінський Т.І., Яцишин О.І., Братичак М.М., 2010

Вивчено за температур 313, 323 і 333 К реакцію між ціануровою епоксидною смолою і гідропероксидом трет-бутилу у присутності каталітичної системи, що складається з 18-краун-6 та хлориду цинку. Структуру синтезованої пероксидної похідної епоксидної смоли підтверджено як хімічними, так і ІЧ-спектроскопічними методами аналізів. Показано можливість використання синтезованого продукту у процесах структурування полімерних сумішей на основі діанової епоксидної смоли.

The reaction between cyanuric epoxy resin and tert-butyl hydroperoxide in the presence of catalytic system consisting of 18-Crown-6 and zinc chloride has been examined at 313, 323 and 333 K. The structure of synthesized peroxy derivatives of epoxy resin was confirmed by chemical analyses as well as IR-spectroscopy. The synthesized product may be used in structurization processes of polymeric mixtures based on ED-20 dianic epoxy resin.

**Постановка проблеми.** Розширення сфери застосування полімерних матеріалів у різних галузях народного господарства, а також підвищення вимог, які ставляться до експлуатаційних характеристик виробів на їх основі, вимагає створення нових полімерів, а також покращання