

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 8.771
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2022 Issue: 10 Volume: 114

Published: 11.10.2022 <http://T-Science.org>

Issue

Article



Jahongir Bahromovich Fayziev

Tashkent Research Institute of Chemical Technology
Doctor of Technical Sciences (PhD),
Uzbekistan, Tashkent
jahongirfayziyev1981@gmail.com

Mukhtorbek Tojikulov

Tashkent Institute of Chemical Technology
assistant of Yangiyersky branch

SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL ANALYSIS OF COPPER-CALCIUM CONTAINING PHTHALOCYANINE PIGMENT

Abstract: In this case, the phthalocyanine pigment was synthesized using urea phthalanhydride, a Cu^I-Ca^{II} metal salt, as the reaction base. Below are the individual methods for obtaining the pigment. Two different methods were used in the synthesis process: microwave and high-temperature heating. According to the results of the research, the second method for obtaining the pigment was chosen - the synthesis method at high temperatures.

Key words: phthalocyanine, heteroaromatic compounds, scanning electron microscope, IR spectrum, thermogravimetric analysis, differential thermal analysis.

Language: Russian

Citation: Fayziev, J. B., & Tojikulov, M. (2022). Synthesis and physico-chemical analysis of copper-calcium containing phthalocyanine pigment. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 10 (114), 64-69.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-10-114-12> **Doi:** <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2022.10.114.12>

Scopus ASCC: 1605.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АНАЛИЗЫ МЕДЬ-КАЛЦИЙ СОДЕРЖАЩЕГО ФТАЛОЦИАНИНОВОГО ПИГМЕНТА

Аннотация: В этом случае фталоцианиновый пигмент был синтезирован с использованием фталангидрида мочевины, металлической соли Cu^I-Ca^{II} в качестве основы реакции. Ниже приведены отдельные методы получения пигмента. В процессе синтеза использовались два разных метода: микроволновый и высокотемпературный нагрев. По результатам исследований был выбран второй способ получения пигмента - метод синтеза при высоких температурах.

Ключевые слова: фталоцианин, гетероароматические соединения, электронном сканирующем микроскопе ИК-спектра, термогравиметрический анализ, дифференциально-термический анализ.

Введение

На сегодняшний день научное обоснование решения ряда задач по улучшению свойств и эффективному использованию пигментов на основе фталоцианинов в мире, в том числе: упрощение процесса синтеза фталоцианиновых пигментов и разработка безопасных методов; создание новых типов фталоцианиновых пигментов, растворимых в воде и растворителях; увеличить выработку фталоцианиновых

пигментов; необходимо найти и расширить области применения нового состава фталоцианиновых пигментов, способных целенаправленно изменять антикоррозионные, статические и динамические прочностные свойства.

В этом случае фталоцианиновый пигмент был синтезирован с использованием фталангидрида мочевины, металлической соли Cu^I-Ca^{II} в качестве основы реакции. Ниже

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 8.771
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

приведены отдельные методы получения пигмента. В процессе синтеза использовались два разных метода: микроволновый и высокотемпературный нагрев. По результатам

исследований был выбран второй способ получения пигмента - метод синтеза при высоких температурах.

Таблица 1. Массовое соотношение CuCl и CaCl₂, полученное для Cu-CaPc, и влияние температуры на выход пигмента

№	CuCl:CaCl ₂	T, °C	ω, %	№	CuCl:CaCl ₂	T, °C	ω, %
1	1,1:1	200	66,3	10	1:2,6	200	69,5
2		225	84,4	11		225	87,8
3		250	73,3	12		250	77,1
4	1:1,2	200	67,5	13	1:4,3	200	75,6
5		225	85,7	14		225	89,6
6		250	74,1	15		250	78,3
7	1:1,8	200	68,1	16	1:5	200	73,2
8		225	86,4	17		225	89,6
9		250	75,4	18		250	78

Из полученных результатов было обнаружено, что при соотношении исходных реагентов для синтеза пигмента Cu-CaPc 1:4,3 и

температуре 225⁰C выход составил 89,6%. Стало ясно, что эти результаты являются оптимальными условиями для синтеза Cu-CaPc.[1]

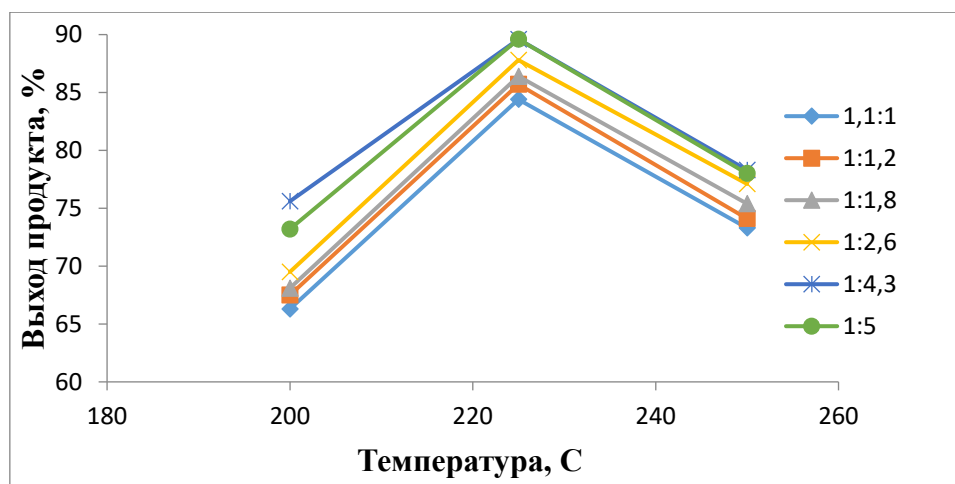


Рис. 1. Графическое представление массового отношения CuCl и CaCl₂, полученного для Cu-CaPc и влияние температуры на выход пигментов.

Медь-кальций содержащий фталоцианин, полученный методом нагревания, был получен растворением пигментов в 4 различных

концентрациях серной кислоты: 1) 60%, 2) 70%, 3) 80%, 4) 90% и полученные пигменты были испытаны при различных температурах.[1]

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 1.582	РИИЦ (Russia) = 3.939	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.771	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

Таблица 2. Исследование медно-кальциевого фталоцианинового пигмента, синтезированного методом нагревания при различных температурах.

№	Пигменты, полученные для тестирования	Начальная температура °С	Конечная температура °С	Наблюдаемые изменения
1	Cu-CaPc-60	180	210	белый дым
2	Cu-CaPc-70	200	210	белый дым
3	Cu-CaPc-80	250	250	Не было изменений
4	Cu-CaPc-90	250	250	Не было изменений

Вывод из этих результатов состоит в том, что содержащий медь-кальций фталоцианиновый пигмент, полученный методом нагревания, дал хорошие результаты. Для медь-кальций содержащего фталоцианинового пигмента в процессе растворения в серной кислоте желательна кислота с концентрацией (80-90) %.

Второй метод синтеза медь-кальцийсодержащего фталоцианинового пигмента, полученного для образца, был получен путем нагревания. В наших исследованиях после синтеза мы рассматриваем β - модификацию полученного медь-кальций фталоцианинового пигмента, потому что существует большая потребность в β -модификации фталоцианинов. Одна из очевидных причин заключается в том, что

модификация α - нестабильна, а модификация β - более устойчива. Фталоцианиновый медь-кальциевый пигмент, отобранный для тестирования, нагревали до 250 °С.

На основании экспериментов мы увидели, что процессы синтеза медь-кальций содержащего фталоцианинового пигмента осуществляются двумя разными способами. Содержащий медь-кальций фталоцианиновый пигмент, полученный для анализа, получали способом 2, т.е. нагреванием. При исследовании процесса синтеза, мы получили информацию, для определения, к какой модификации относится полученный медь-кальций-удерживающий фталоцианиновый пигмент.

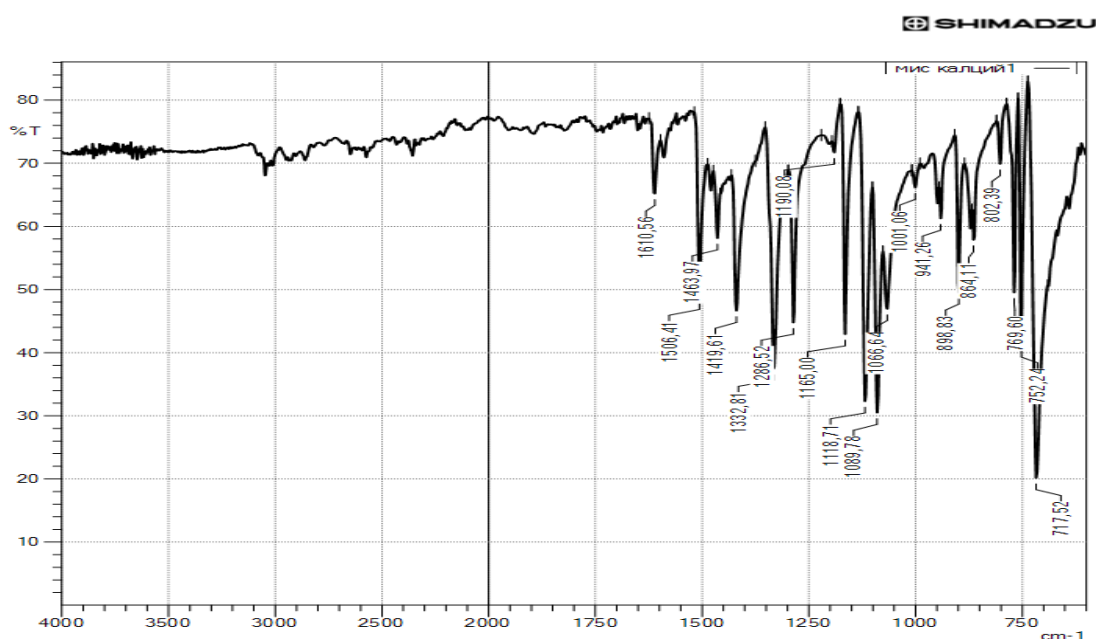


Рис. 2.ИК-спектр фталоцианинового пигмента, содержащего медь-кальций

В пигменте медь-кальциевое образование фталоцианиновых колец видно в области поглощения 752 см-1, образование изоиндола CN + видно в области поглощения 1165 см-1, пиррольные кольца видны в области поглощения 1332 см-1, атомы азота пиррола видны в области поглощения 1419 см-1, появляется изоиндол в

области 1463 см-1 и видны атомы азота в поле поглощения -N = в области 1506 см-1.

Полученная дериватограмма представлена на рисунке 3, который состоит из 4 кривых. Анализ кривой динамического термогравиметрического анализа (ДТГА) (кривая 2) показывает, что кривая ДТГА имеет место в основном в 2-х диапазонах интенсивных температур разложения. 1-й

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
 ISI (Dubai, UAE) = 1.582
 GIF (Australia) = 0.564
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
 ПИНЦ (Russia) = 3.939
 ESJI (KZ) = 8.771
 SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
 PIF (India) = 1.940
 IBI (India) = 4.260
 OAJI (USA) = 0.350

разлагаемый промежуточный продукт
 соответствует температуре 67-395°C, а 2-й

разлагаемый промежуточный продукт
 соответствует температуре 400-670°C.

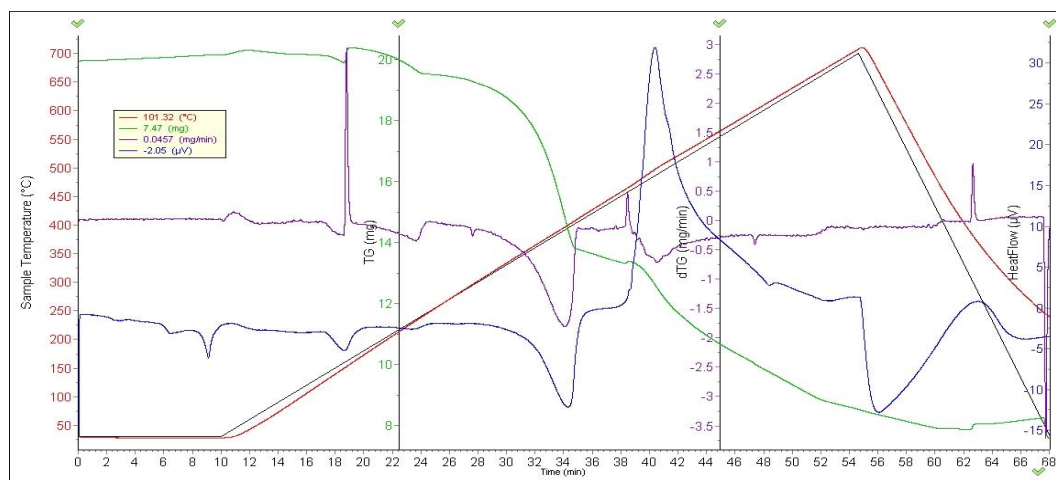


Рис. 3. Дериватограмма фталоцианинового пигмента, содержащего медь-кальций
 1 Температурная кривая; 2 - Кривая динамического термогравиметрического анализа (ДТГА); 3-
 Произведение кривой динамического термогравиметрического анализа (ДТГП); Кривая 4-ДСК.

Пигмент Cu-CaPc получали в открытом тигле, сделанном из термостойкого оксида алюминия и платины устойчивого до температуры 1650 °С, и температуру постепенно повышали с 20 °С и далее. Когда температура достигает 100 °С, остаточная масса пигмента Cu-CaPc составляет 19 209 мг, что выражается как процентное соотношение $20-19\ 209 = 0,791$ мг 91 мкВ • с / мг. Уменьшение массы пигмента Cu-CaPc при такой температуре происходит из-за потери адсорбированной воды, абсорбированной в композиции. Последующие наблюдения были выполнены при температуре 200 °С, и было обнаружено, что остаточная масса пигмента, измеренная при 20 мг от начальной массы, изменилась до 17,609 мг. Уменьшение% по массе

пигмента Cu-CaPc составляло 11,95% от общей 100% массы при 200 °С, а количество потребляемой энергии составляло 4,09 мкВ • с / мг. В то же время уменьшение массы связано с сублимацией фталимидов, не вступающих в реакцию с пигментом Cu-CaPc. По результатам приведенного выше анализа появление синтезированного пигмента Cu-CaPc происходит в виде нерегулярно расположенных частиц, т.е. аморфно. Четкое доказательство этого внешнего вида наблюдалось на изображениях пигмента Cu-CaPc, полученных под растровым электронным микроскопом (СЭМ) (рис. 4).

Подробный анализ кривой динамического термогравиметрического анализа и кривой DSK приведен в таблице 3.

Таблица 3. Анализ результатов медно-кальциевого фталоцианинового пигмента DTGA и кривой DSK

№	Температура, °С	Потерянная масса, мг(20)	Потерянная масса, %	Количество потребляемой энергии микдори(μV*s/mg)
1	50	19,603	0,397	1,45
2	100	19,209	0,791	2,91
3	200	17,609	2,391	4,09
4	300	15,406	4,594	5,08
5	400	13,596	6,404	6,93
6	500	10,696	9,304	8,07
7	600	8,996	11,04	4,70
8	700	6,436	13,654	4,32

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 8.771
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

В результате этих дериватографических исследований видно, что основная потеря массы происходит в диапазоне 150-675°C при втором разложении с потерей массы 13,654 мг. После 690°C никаких изменений не наблюдается, и масса остается неизменной.

Микроанализ химических элементов фталоцианиновых медь-кальций пигментов проводился в самом приборе ЭСМ и исследовался на участках с ускоряющим напряжением 20 кэВ и током 1 нА. В данном исследовании изображения

электронного сканера были получены при увеличениях в 200 и 700 раз с ускорением 30 кэВ, а также при 0,66 и 1,653 мкм видимого поля.

Полученные анализы показывают, что на изображении образца пигмента Cu-CaPc, увеличенном в 200 и 700 раз, отсутствуют остатки не прореагировавших исходных веществ. Внешний вид ЭСМ-изображения пигмента Cu-CaPc отличается от внешнего вида других пигментов.

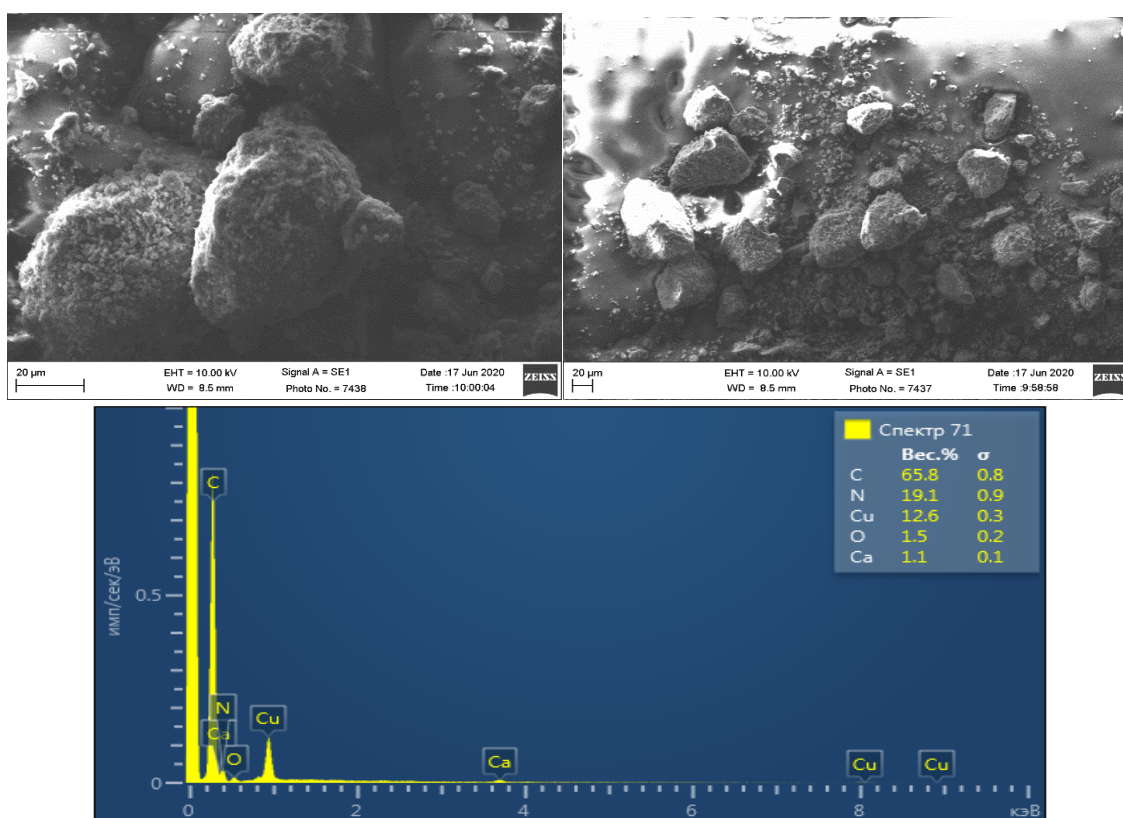


Рис 4. Медно-кальциевый фталоцианиновый пигмент на электронном сканирующем микроскопе (ЭСМ) (увеличенное изображение в 200 и 700 раз) и данные элементного анализа.

Это позволяет получить информацию о том, что реакция прошла до конца, а также об элементном составе вещества, образующегося в реакции параллельно. Показано, что размер

наночастиц пигмента Cu-CaPc составляет от 20,72 до ~28,71 нм. В то же время в больших кластерах элементный анализ проводился на отдельной поверхности.

References:

1. Fajziev, Zh.B. (2021). *razrabotka tehnologii poluchenija novyh metalsoderzhashhih ftalocianinovyh pigmentov*. Avtoreferat. Toshkent.
2. Fajziev, Zh.B., Dzhaliylov, A.T., & Tillaev, A.T. (2019). *Tarkibida metall tutgan jangi ftalocianin pigmentini tadbik kilish*.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИИ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 8.771
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

3. (2001). *Pigment particle growth and/or crystal phase directors: patent US6264733B1*; USA; BASF Performance Products LLC; 24.07.2001.
4. Yu, Y. (2006). *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.
5. Ishikawa, N. (2010). *Phthalocyanine-based magnets. Functional phthalocyanine molecular materials*. (pp.211-228). Berlin: Springer-Verlag, ed. Jiang J..
6. Gordon, P., & Gregori, P. (1987). *Organicheskaja himija krasitelej*: per. s angl. (p.344). Moscow: Mir.
7. Stepanov, B.I. (1984). *Vvedenie v himiju i tehnologiju krasitelej*. (p.590). Moscow: Himija.
8. Shaposhnikov, G.P., Kulinich, V.P., & Majzlish, V.E. (2012). *Modificirovannye ftalocianiny i ih strukturnye analogi*. pod red. O.I. Kojfmana. (p.480). Moscow: KRASAND.
9. Fajziev, Zh.B., Beknazarov, H.S., & Dzhililov, A.T. (2020). *Sintez i svojstva ftalocanina medi*. Moskva.
10. Zuev, K. V., Smrček, V. A., Fedoseeva, M. S., Koldaeva, T. Jy., & Perevalov, V.P. (2015). *Vlijanie himicheskoj modifikacii poverhnosti ftalocianinovogo pigmenta na ego svojstva. Himicheskaja promyshlennost' segodnja*.