

УСИЛЕНИЕ ФОТОХРОМИЗМА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВАЯ КИСЛОТА ДОБАВЛЕНИЕМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В РАСТВОР ДЛЯ ОТЛИВКИ ПЛЕНОК

А.А. Горбачев, О.Н. Третинников
Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси,
пр. Независимости 68/2, Минск 220072, Беларусь,
a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

Влияние добавления этиленгликоля (ЭГ) в водный раствор поливинилового спирта и фосфорновольфрамовой кислоты (ПВС-ФВК) на УФ-индуцированное окрашивание фотохромных нанокompозитных пленок ПВС-ФВК, отлитых из этих растворов, изучено при весовых соотношениях ЭГ/ПВС в диапазоне 0.05-0.8. Несмотря на высокую температуру кипения (197 °С), ЭГ полностью испарялся из пленок при их сушке. Тем не менее, интенсивность УФ-индуцированного окрашивания пленок неуклонно возрастала при увеличении весовых соотношений ЭГ/ПВС от 0 до 0.4 и затем стабилизировалась на величине, указывающей на 50%-е усиление эффективности окрашивания пленок ПВС-ФВК за счет добавления ЭГ в растворы для отливки пленок.

Ключевые слова: фотохромные материалы; поливиниловый спирт; фосфорновольфрамвая кислота; нанокompозиты.

ENHANCED PHOTOCROMISM OF POLY(VINYL ALCOHOL)–TUNGSTOPHOSPHORIC ACID NANOCOMPOSITE FILMS VIA ETHYLENE GLYCOL ADDITION IN THE SOLUTION FOR FILM CASTING

A. A. Gorbachev, O. N. Tretinnikov
B.I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus,
68/2 Nezavisimosti Ave., 220072 Minsk, Belarus,
a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by

The effects of ethylene glycol (EG) addition in the aqueous poly(vinyl alcohol)-tungstophosphoric acid (PVA-TPA) solutions on the UV-induced coloration of photochromic PVA-TPA nanocomposite films cast from these solutions were studied at EG/PVA weight ratios in the range of 0.05-0.8. Despite its high boiling point (197 °C), EG fully evaporated from the films on drying. Nevertheless, the intensity of UV-induced coloration of the films steadily increased for the EG/PVA weight ratios increasing from 0 to 0.4 and then leveled off at a value indicating 50% enhancement of the coloration efficiency of PVA-TPA films due to the addition of EG to the casting solutions.

Keywords: photochromic materials; poly(vinyl alcohol); tungstophosphoric acid; nanocomposites.

Введение

Гетерополикислоты (ГПК) представляют собой кластерные молекулы оксидов переходных металлов. Такие молекулы способны под воздействием УФ излучения принимать большое количество электронов, переходя в электронно-обогащенные восстановленные состояния с уникальными каталитическими, электрическими, магнитными и оптическими свойствами. Эта особенность сделала ГПК очень перспективными материалами для применения в хранении и преобразовании энергии, электронных устрой-

ствах, фотоэлектрических системах. Для получения функциональных материалов на основе ГПК их диспергируют в различных органических матрицах, включая органические полимеры. Отливка и сушка совместных водных растворов Кеггиновских ГПК (например, фосфорновольфрамовой кислоты (ФВК)) и некоторых полимеров (поливиниловый спирт (ПВС), этилцеллюлоза, и т.п.) дает композитные пленки, в которых ГПК присутствует в виде наночастиц (НЧ) размером менее 100 нм. Эти нанокompозиты проявляют фотохромные свойства – окра-

шиваются при УФ облучении в результате фотохимического восстановления ГПК.

В данной работе изучены способы усиления фотохромизма нанокompозитов ПВС-ФВК путем добавления этиленгликоля (ЭГ) в растворы для отливки. ЭГ является фотовосстановителем ФВК, приводя к ее фотоокрашиванию. Кроме того, ЭГ имеет высокую температуру кипения, и можно было бы ожидать, что весь ЭГ останется в пленках. Тогда, если ЭГ более сильный восстановитель ФВК чем ПВС, можно ожидать усиление фотохромизма пленок ПВС-ФВК за счет добавленного ЭГ. Исследования показали, что добавление ЭГ действительно приводит к образованию пленок с усиленным фотохромизмом, однако ЭГ в них нет, так как он полностью испаряется при сушке пленок. Поэтому усиление фотохромизма по предложенному выше механизму невозможно. Возможный молекулярный механизм будет предложен после изложения полученных результатов.

Материалы и методы исследования

Для получения пленок ПВС-ФВК готовили 4% водные растворы ПВС и ФВК. В раствор ПВС добавляли раствор ФВК. Для получения раствора ПВС-ФВК-ЭГ к раствору ПВС сначала добавляли ЭГ, а затем раствор ФВК. Массовое соотношение компонентов в растворе ПВС-ФВК составляло ПВС:ФВК=100:20, а в ПВС-ФВК-ЭГ – ПВС:ФВК:ЭГ=100:20:X, где X=5, 10, 20, 40 и 80. Таким образом, массовое отношение ЭГ/ПВС в растворах составило 0.05, 0.1, 0.2, 0.4 и 0.8 соответственно. Пленки получали отливкой растворов на чашки Петри и сушкой до постоянного веса при комнатных условиях. Толщина пленок, измеренная на длинномере ИЗВ-2, составляла 70-80 мкм. UV-Vis-NIR спектры зарегистрированы на спектрофотометре Cary 500. Интенсивность УФ-излучения (365 нм) для засветки пленок составляла 50 мВт/см².

Результаты и их обсуждение

Гравиметрические измерения высушенных пленок из растворов ПВС-ФВК-ЭГ по-

казали, что ГЛ в них отсутствует. Таким образом, все пленки состояли исключительно из ПВС и ФВК, а концентрация ФВК во всех пленках была одинаковой и составляла 16.7 мас. %.

На рис. 1 показаны спектры коэффициента поглощения (α) пленок ПВС-ФВК, полученных из раствора без ЭГ (рис. 1а) и из раствора, содержащего ЭГ с весовым соотношением ЭГ/ПВС 0.8 (рис. 1б), измеренные до и после УФ-облучения пленок в течение различного времени.

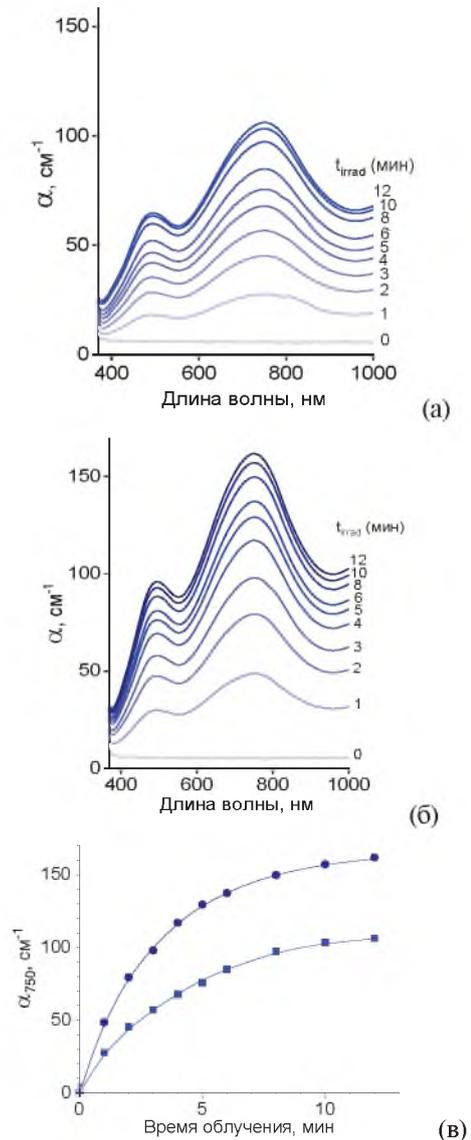


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения (а) пленок ПВС-ФВК, полученных из растворов без ЭГ (а) и растворов с массовым соотношением ЭГ/ПВС 0.8 (б) до и после их УФ облучения в течение заданного времени; зависимость α в максимуме при 750 нм (α_{750}) от времени облучения пленок (в)

Исходные пленки визуально прозрачные, имеют почти нулевое поглощение. При облучении они становятся темно-синими, и в их спектрах появляются полосы при 750 нм и 495 нм. Они обусловлены восстановленной ФВК. Первая полоса – межвалентным переносом заряда (IVCT) $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$, а вторая – $d-d$ переходами. Их интенсивность растет с ростом времени облучения. Существенно, что поглощение в пленках из раствора с ЭГ, растет значительно быстрее, чем в пленках из раствора без ЭГ, т.е. добавление ЭГ повышает эффективность окрашивания. На рис. 1 также показаны зависимости коэффициента поглощения в максимуме полосы IVCT (α_{750}) в рассматриваемых спектрах от времени облучения (рис. 1в). Видно, что увеличение интенсивности поглощения замедляется с увеличением времени облучения, проявляя тенденцию к насыщению после 8 мин облучения в обоих случаях.

На рис. 2а показаны спектры коэффициента поглощения пленок ПВС-ФВК из растворов с различным массовым соотношением ЭГ/ПВС, облученных 8 мин. Видно, что поглощение растет при увеличении соотношения ЭГ/ПВС от 0 до 0,4, а затем насыщается. На рис. 2б показана зависимость коэффициента поглощения в максимуме полосы IVCT (α_{750}) от весового соотношения ЭГ/ПВС. При значениях ЭГ/ПВС $\geq 0,4$, α_{750} равно 144-148 cm^{-1} , что по сравнению со значением 97 cm^{-1} для пленки из раствора без ЭГ, указывает на 50% усиление фотохромизма.

Для объяснения усиливающего действия ЭГ, добавленного в раствор ПВС-ФВК, на фотохромизм полученной из этого раствора, не содержащей ЭГ пленки ПВС-ФВК, необходимо принять во внимание следующее. Во-первых, окрашивание нанокompозитов при УФ-облучении обусловлено восстановлением W^{6+} до W^{5+} , что приводит к поглощению света из-за переноса заряда и $d-d$ -переходов в восстановленной ФВК. Во-вторых, кислороды ОН-групп ПВС являются донорами электронов при восстановлении ФВК и для этого ОН-группы должны быть связаны Н-связями с кислоро-

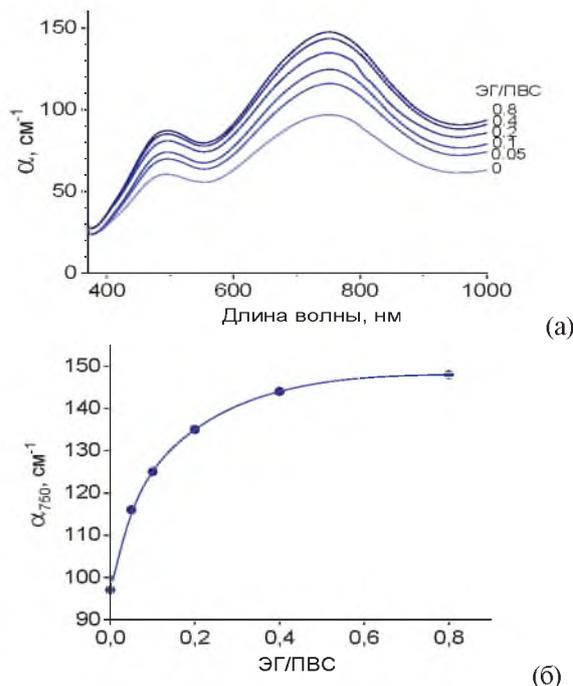


Рис. 2. а – Спектры коэффициента поглощения (α) пленок ПВС-ФВК с различным массовым соотношением ЭГ/ПВС в растворе для отливки после 8 мин облучения; б – зависимость α при 750 нм (α_{750}) от содержания ЭГ в растворе для отливки

дами ФВК, что возможно только если ОН-группы ПВС расположены в непосредственной близости от поверхности НЧ ФВК. В-третьих, во время формирования нанокompозита ФВК-ПВС методом отливки из раствора испарение растворителя (воды) приводит к снижению конформационной и сегментарной подвижности цепей ПВС и увеличению внутри- и меж-цепных взаимодействий. Это снижает способность цепей обволакивать НЧ и образовывать невалентные связи ПВС...ФВК, необходимые для переноса заряда от ПВС к ФВК.

Поэтому ключом к усилению фотоокрашивания нанокompозитов является поддержание подвижности цепей ПВС и защита их от образования внутри- и меж-цепных Н-связей в ходе испарения воды из раствора. Известно, что высококипящие спирты, включая ЭГ, препятствуют образованию внутри- и меж-цепных Н-связей в ПВС в водных растворах и сохраняют подвижность цепей при испарении воды. Благодаря этому, ЭГ в испаряющемся водном растворе ПВС-ФВК приводит к нанокompозитам ПВС-ФВК с более высокой концентрацией

участков взаимодействия ПВС-ФВК, ответственных за фотоиндуцированный перенос заряда, и, следовательно, с усиленным фотохромизмом.

Заключение

Впервые показано, что добавление ЭГ в водные растворы для отливки пленок ПВС-ФВК приводит к образованию нанокомпозитных пленок ПВС-ФВК с усиленным фо-

тохромизмом, несмотря на то, что ЭГ полностью испаряется из пленок при их высыхании. Это явление обусловлено способностью ЭГ предотвращать внутри- и меж-цепные водородные связи ПВС в растворе при испарении воды и сохранять подвижность цепей ПВС, необходимую для образования невалентных взаимодействий между ПВС и ФВК, ответственных за фотоиндуцированный перенос заряда от ПВС к ФВК, вызывающий окрашивание пленок.