

УСИЛЕНИЕ ФОТОХРОМИЗМА НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ–ФОСФОРНОВЛЬФРАМОВАЯ 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 °C), 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; фосфорновольфрамовая 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 нанокомпозитов 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.

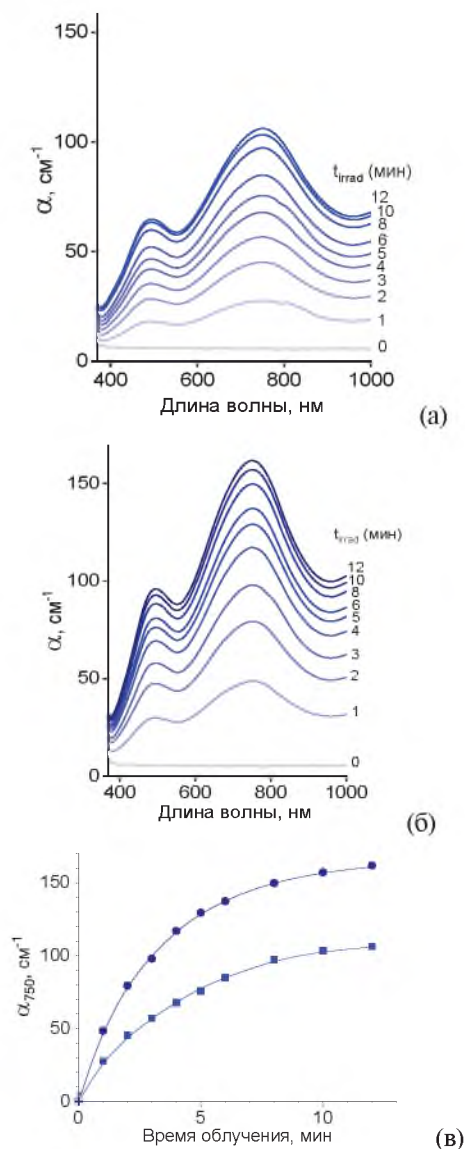


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения (α) пленок ПВС-ФВК, полученных из растворов без ЭГ (а) и растворов с массовым соотношением ЭГ/ПВС 0.8 (б) до и после их УФ облучения в течение заданного времени; зависимость α в максимуме при 750 нм (α_{750}) от времени облучения пленок (в)

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 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 см^{-1} , что по сравнению со значением 97 см^{-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-

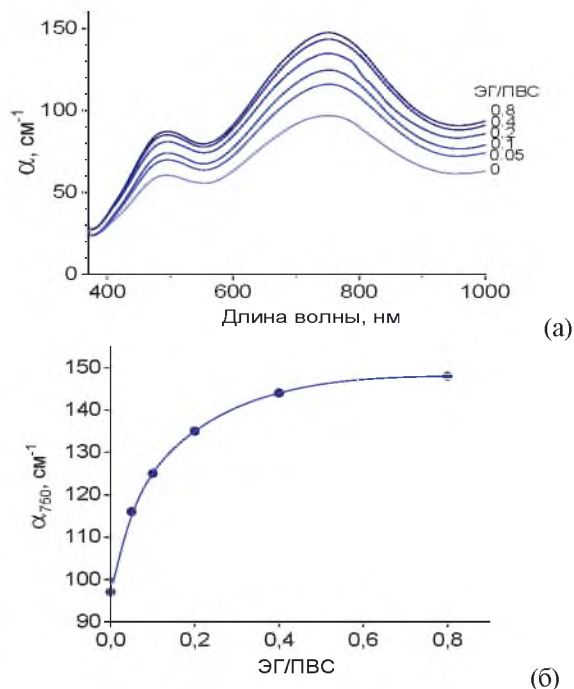


Рис. 2. а – Спектры коэффициента поглощения (а) пленок ПВС-ФВК с различным массовым соотношением ЭГ/ПВС в растворе для отливки после 8 мин облучения; б – зависимость α при 750 нм (α_{750}) от содержания ЭГ в растворе для отливки

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.