

## ФОТОХРОМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ-ФОСФОРНОВОЛЬФРАМОВАЯ КИСЛОТА С УСИЛЕННЫМ ОБРАТИМЫМ ОКРАШИВАНИЕМ ЗА СЧЕТ ДОБАВЛЕНИЯ ГЛИЦЕРИНА

А.А. Горбачев, О.Н. Третинников

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларусь,

пр. Независимости 68/2, Минск 220072, Беларусь,

*a.gorbachev@ifanbel.bas-net.by, o.tretinnikov@ifanbel.bas-net.by*

Изучено влияние добавления глицерина на окрашивание и обесцвечивание фотохромных нанокомпозитных пленок поливиниловый спирт – фосфорновольфрамовая кислота при различной концентрации глицерина. Достигнуто 50% усиление фотоокрашивания пленок при содержании глицерина  $\geq 8.3$  мас.%. Обнаружено, что скорость обесцвечивания пленок быстро увеличивается при добавлении глицерина, в результате чего пленки с 33 мас.% глицерина почти полностью обесцвечиваются за 1 день, в то время как пленки без глицерина сохраняют свою окраску в течение как минимум 50 дней.

**Ключевые слова:** фотохромные материалы; поливиниловый спирт; фосфорновольфрамовая кислота; нанокомпозиты.

## PHOTOCHROMIC POLY(VINYL ALCOHOL)-TUNGSTOPHOSPHORIC ACID NANOCOMPOSITES WITH ENHANCED REVERSIBLE COLORATION VIA GLYCEROL ADDITION

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 glycerol (GL) addition on the coloration and bleaching of photochromic polyvinyl alcohol-tungstophosphoric acid nanocomposite films were studied at different glycerol concentrations. A 50% enhancement of the coloration efficiency was observed at glycerol concentration  $\geq 8.3$  wt.%. The coloration enhancement is likely due to the interruption of intra- and inter-chain hydrogen bonding in polyvinyl alcohol by glycerol molecules, leading to the release of polyvinyl alcohol chain mobility during the nanocomposite formation. The bleaching rate rapidly increased with addition of glycerol, so that the 33 wt.%-GL films were almost completely bleached in 1 day while the GL-free films retained their initial color for at least 50 days.

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

### Введение

Фосфорновольфрамовая кислота (ФВК) и гетерополикислоты (ГПК) или полиоксометаллаты в целом способны обратимо принимать большое количество электронов, переходя в электронно-обогащенные восстановленные состояния с уникальными электрическими и оптическими свойствами. Они могут быть легко переведены в эти восстановленные состояния с помощью электричества и УФ излучения. Эти особенности сделали ГПК перспективными в области материалов для хранения энергии, фотовольтаики, фотокатализа.

Распространенный способ использования ГПК в таких материалах заключается в их диспергировании в различных матрицах, в том числе полимерных. При отливке водного раствора ФВК и поливинилового спирта (ПВС) на подложки получается фотохромный композит, в котором ФВК существует в виде наночастиц ( $\sim 60$  нм). Эти нанокомпозиты окрашиваются под действием УФ-излучения в результате фотовосстановления ФВК. В последние годы такие нанокомпозиты привлекли пристальное внимание в качестве материалов для бесчернильной печати, УФ-датчиков, «ум-

ных» окон. В данной работе представлены экспериментальные результаты, показывающие, что добавление ГЛ к нанокомпозитам ПВС-ФВК значительно повышает эффективность их фотоокрашивания и обесцвечивания.

### Материалы и методы исследования

Для получения пленок ПВС-ФВК готовили 4% водные растворы ПВС и ФВК. В раствор ПВС при перемешивании добавляли раствор ФВК. Для получения раствора ПВС-ФВК-ГЛ к раствору ПВС сначала добавляли ГЛ, а затем раствор ФВК. Пленки получали отливкой из растворов на пластиковые чашки Петри и сушкой до постоянного веса при комнатных условиях. Толщина пленок, измеренная на длиномомере ИЗВ-2, составляла 90-100 мкм. UV-Vis-NIR спектры зарегистрированы на спектрофотометре Cary 500. Интенсивность УФ-излучения (365 нм) для засветки пленок равна 50 мВт/см<sup>2</sup>.

### Результаты и их обсуждение

Гравиметрические измерения на пленках ПВС-ФВК-ГЛ показали, что ГЛ полностью остается в пленках. Концентрация ГЛ (С<sub>ГЛ</sub>) в пленках составляла 2.1, 4.2, 8.3, 16.7 ( $\approx$ 17) и 33.3 ( $\approx$ 33) мас.%. Концентрация ФВК во всех пленках – 16.7 мас.%.

На рис. 1 (а) и (б) показаны спектры коэффициента поглощения пленок ПВС-ФВК и пленок ПВС-ФВК-ГЛ (33% ГЛ) с разным временем УФ облучения, и спектры до облучения. Необлученные пленки, визуально прозрачные, имеют почти нулевое поглощение. При облучении пленки становятся темно-синими, и в их спектрах появляются широкая полоса при 750 нм и относительно слабая при 495 нм. Эти полосы 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. Причем увеличение поглощения в пленках ПВС-ФВК-ГЛ происходит намного быстрее, т. е. добавление ГЛ усиливает фотоокрашивание пленок. На рис. 1(в) показа-

ны зависимости коэффициента поглощения в максимуме полосы IVCT ( $\alpha_{750}$ ) от времени облучения. Видно, что рост  $\alpha_{750}$  замедляется с ростом времени облучения, показывая тенденцию к насыщению примерно через 8 мин, как для пленок ПВС-ФВК, так и ПВС-ФВК-ГЛ.

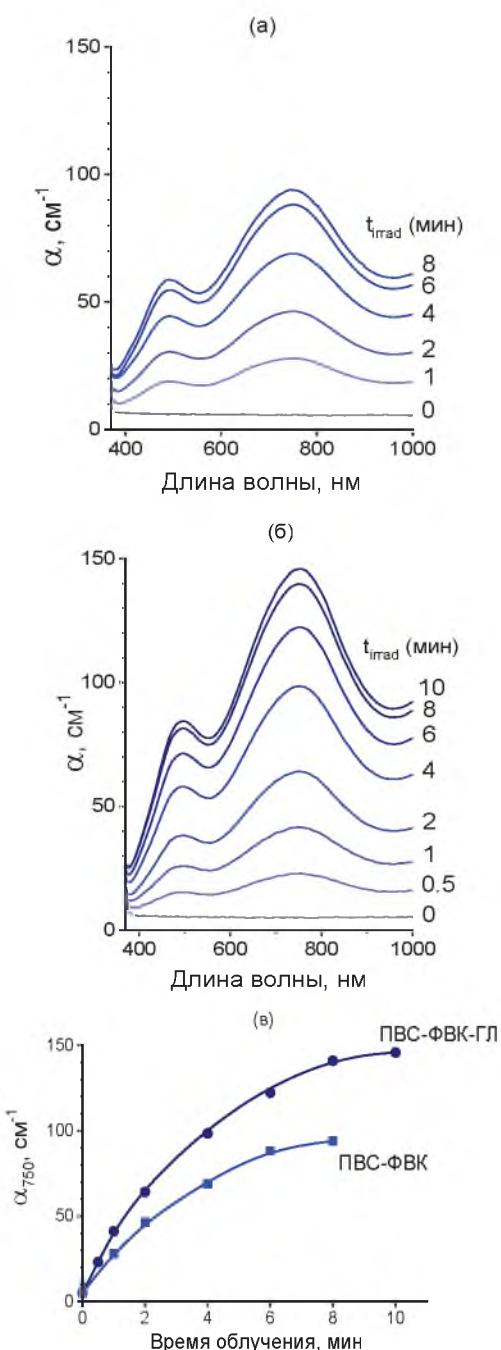


Рис. 1. Спектры коэффициента поглощения (а) пленок ПВС-ФВК (а) и ПВС-ФВК-ГЛ (б) (33% ГЛ) до и после их УФ облучения в течение заданного времени; зависимость  $\alpha$  в максимуме при 750 нм ( $\alpha_{750}$ ) от времени облучения пленок (в)

На рис. 2(а) показаны спектры пленок ПВС-ФВК и ПВС-ФВК-ГЛ с 2.1, 4.2, 8.3, 17 и 33% ГЛ, облученных в течение 8 мин. Видно, что поглощение увеличивается при увеличении СГЛ от 0 до 8.3%, а затем не изменяется. На рис. 2(б) представлена зависимость  $\alpha_{750}$  от СГЛ. При СГЛ  $\geq 8.3\%$  значения  $\alpha_{750}$  составляют 139-141  $\text{см}^{-1}$ , что по сравнению со значением 94  $\text{см}^{-1}$  для пленок без ГЛ указывает на 50% усиление фотохромизма. Для объяснения усиливающего эффекта ГЛ необходимо принять во внимание следующее. Во-первых, окрашивание нанокомпозитов обусловлено фотовосстановлением  $\text{W}^{6+}$  до  $\text{W}^{5+}$ . Во-вторых, кислород в OH-группах ПВС действует как донор электронов при восстановлении ФВК, и для этого OH-группы должны быть связаны водородными связями с ФВК, что возможно только если OH-группы ПВС расположены вблизи поверхности наночастиц ФВК. В-третьих, испарение растворителя при формировании пленки приводит к снижению подвижности цепей ПВС и усилиению взаимодействия между ними. Это снижает их способность обволакивать наночастицы и образовывать водородные связи, необходимые для фотовосстановления ФВК. Следовательно, ключом к усилиению фотохромизма нанокомпозитов ПВС-ФВК, является сохранение подвижности цепей ПВС и предотвращение образования водородных связей между ними при испарении растворителя. Известно, что ГЛ препятствует образованию H-связей в ПВС и сохраняет подвижность его цепей. Следовательно, добавление ГЛ к растворам ПВС-ФВК может решить обозначенные выше проблемы, связанные с потерей подвижности ПВС при формировании нанокомпозита ПВС-ФВК, что подтверждается результатами рис. 2.

Хотя добавление ГЛ в концентрациях выше 8.3% не приводит к дальнейшему увеличению фотохромизма пленок ПВС-ФВК, оно существенно увеличивает скорость их обесцвечивания. На рис. 3 показаны спектры поглощения пленок ПВС-ФВК и ПВС-ФВК-ГЛ (33% ГЛ), облученных в течение 8 мин, измеренные в процессе хра-

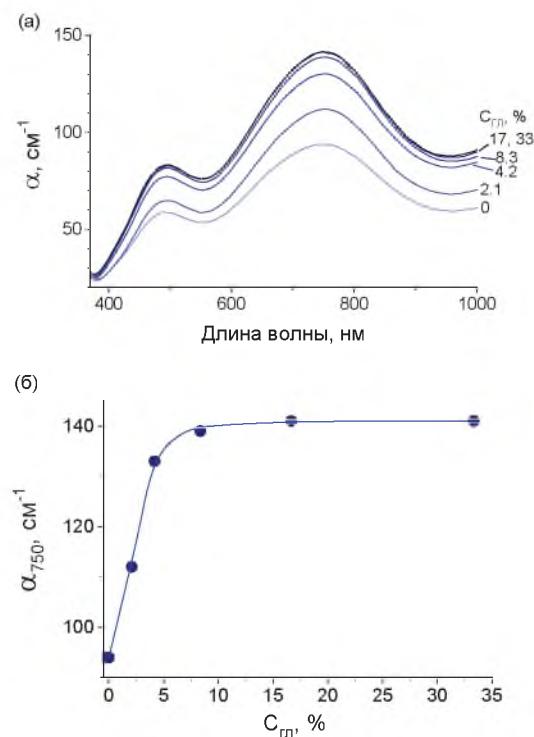


Рис. 2. а – Спектры коэффициента поглощения ( $\alpha$ ) пленок ПВС-ФВК и ПВС-ФВК-ГЛ с различным содержанием ГЛ после 8 мин облучения; б – зависимость  $\alpha$  при 750 нм ( $\alpha_{750}$ ) от массовой доли ГЛ ( $C_{\text{GL}}$ )

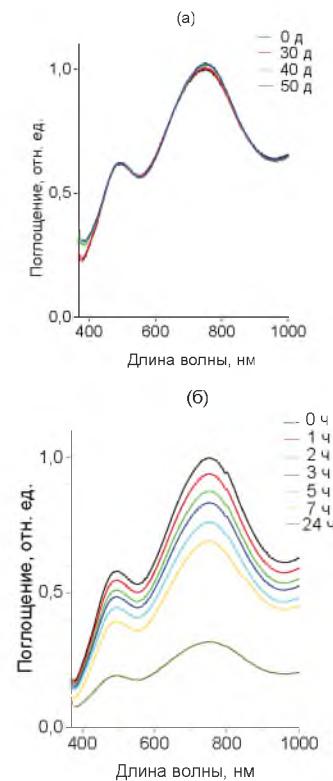


Рис. 3. Спектры поглощения облученных пленок ПВС-ФВК (а) и ПВС-ФВК-ГЛ (33% ГЛ) (б), измеренные через разное время после УФ облучения

нения пленок в темноте при комнатных условиях. Поглощение пленки без ГЛ остается неизменным в течение не менее 50 дней, в то время как пленка с 33% ГЛ теряет 70% исходного оптического поглощения за 1 день. Обесцвечивание нанокомпозитов при хранении на воздухе вызвано окислением фотовосстановленной ФВК кислородом воздуха. Из-за низкой проницаемости ПВС для  $O_2$  окисление в пленках без ГЛ происходит только в тонком поверхностном слое, и благодаря относительно большой толщине пленок (90-100 мкм) их окраска сохраняется в течение долгого времени. Добавление ГЛ приводит к увеличению свободного объема ПВС, что в свою очередь повышает проницаемость нанокомпозита по кислороду и приводит к окислению ФВК во всем объеме пленки.

### Заключение

Добавление ГЛ повышает эффективность окрашивания и во много раз сокращает время обесцвечивания фотохромных нанокомпозитов ПВС-ФВК. Усиление окрашивания обусловлено предотвращением водородного связывания между цепями ПВС и сохранением их подвижности молекулами ГЛ по мере испарения воды, что приводит к образованию большего числа водородных связей между ПВС и ФВК, обеспечивающих фотоиндуцированный перенос электронов от ПВС к ФВК. Ускорение обесцвечивания объясняется увеличением свободного объема ПВС молекулами ГЛ и, соответственно, проницаемости ПВС по кислороду, окисляющему фотовосстановленную ФВК.