

Новик Х.А.¹, Филиппович Л.Н.^{1,2}, Игнатович Ж.В.¹,
Шахаб С.Н.^{1,2,3}, Шумская Е.Е.¹

¹ ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», Беларусь

² ГНУ «Институт физико-органической химии НАН Беларуси», Беларусь

³ МГЭИ имени А. Д. Сахарова БГУ, Минск, Беларусь)

КОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИПИРРОЛА, МОДИФИЦИРОВАННОГО МАГНЕТИТОМ И КРАСИТЕЛЯМИ В МАТРИЦЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Введение. В настоящее время активно изучаются свойства проводящих полимеров (полупроводников) полианилина (ПАНИ), который проявляет окислительно-восстановительную активность, отличается высокой термической стабильностью и химической активностью и полипиррола (Ппир), обладающего высокой электрической проводимостью в допированном состоянии, зависящей от кислотности среды, атмосферостойкостью и антикоррозионной активностью, что обуславливает его применение для создания амперометрических сенсоров, конденсаторов и источников тока, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками [1]. Однако, получение таких композитов осложнено плохой перерабатываемостью Ппир, отсутствием у полимера растворимости и плавкости, что существенно ограничивает возможности его практического применения. Этот недостаток можно устранить созданием композиционных материалов, состоящих из полимерных гибких матриц-носителей. Введение в состав микро- и нанодобавок, наночастиц металлов и их оксидов придаст материалам новые функциональные свойства. Так, с использованием полимерно-композиционных материалов на основе проводящих полимеров могут быть сформированы элементы оптоэлектроники, сенсорики, обладающие большей активностью и чувствительностью в отличие от исходных полимеров (совмещением Ппир с наночастицами Fe_3O_4 , Cu и Zn получают материалы для применения в области электрической изоляции, газо- и оптических датчиках) [2]. Такие композиционные материалы обладают не только свойствами составляющих композит элементов (намагниченность, проводимость, эластичность), но и их сочетание – изменение спектров поглощения в магнитном поле,

изменение проводимости композитов при изменении кислотности среды и т.д. [3] Пленки на основе поливинилового спирта (ПВС), содержащие нанодобавки (красители и наночастицы), обладают большими потенциальными возможностями применения таких материалов в качестве тонкопленочных поляризаторов в различных оптических устройствах.

Цель работы – создать композиционные материалы с новыми эксплуатационными свойствами, состоящие из совмещенных полимерных матриц-носителей (Ппир и ПВС) с добавками наночастиц магнетита (Fe_3O_4) и красителей.

Материалы и методы.

Синтез полипиррола. В 200 мл воды растворили 0,3 г метилоранжа, добавили 0,7 мл Ппир (раствор А). Готовили 5 мл 1 М водного раствора $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 5 мл 0.5 М водного раствора $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (раствор В). К раствору А при перемешивании на магнитной мешалке (24 ч) по каплям добавляли раствор В. Реакционную смесь медленно нагрели до $60\text{ }^\circ\text{C}$ при перемешивании на магнитной мешалке, добавили 5 мл 25% раствора NH_4OH и продолжили перемешивать 5 ч., убрав нагревание. Композит очищали центрифугированием с последующей промывкой, высушили.

Формирование ПВС пленок с проводящим композитом. Композиция для формирования пленок включала: ПВС - 5 г, спирт этиловый - 5 мл, борную кислоту и глицерин по 1,5 мл, диметилформамид – 2,5 мл, краситель и Ппир/ Fe_3O_4 (0,2 и 1,8 мас.%), остальное вода до 50 г раствора. Перед введением в композицию нанодобавки обрабатывали УЗ 30 мин. Пленки формировали на стеклянных подложках и сушили 1 ч в термокамере при $60 - 70\text{ }^\circ\text{C}$. Анизотропные окрашенные Chicago Sky Blue и Brilliant Yellow (Sigma Aldrich) ПВС-пленки, модифицированные Ппир/ Fe_3O_4 получали ориентацией высушенной изотропной пленки в 4%-ном растворе H_3BO_3 при $45 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$. ПВС-пленки уменьшилась с 110–120 до 50–60 мкм, степень растяжения пленок ($R_s = l/l_0$, где l и l_0 – длина растянутой и исходной, соответственно) составила 3,0–3,5. Были получены: порошок Ппир, композиционный материал Ппир/ Fe_3O_4 , отдельностоящие пленки на основе ПВС, содержащие Ппир, Ппир/ Fe_3O_4 .

Характеризация. Определение структурных параметров проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ, Hitachi TM3030), энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДА, BrukerXFlash MIN SVE). Запись спектров пропускания

осуществляли с использованием спектрофлуориметра SOLAR (SM2203) в диапазоне от 200 до 800 нм. Магнитные свойства определялись по петлям гистерезиса, полученным в магнитном поле ± 1 Т при температуре 25 °С на вибрационном магнитометре (VSM, Cryogenic LTD).

Результаты и обсуждения.

Проведено компьютерное моделирование полуэмпирическим методом PM7 [4, 5] чистого Ппир и синтезируемого композиционного материала с целью установления равновесной геометрии молекулы полипиррола (Ппир) и комплекса полипиррол + магнетит (Ппир + Fe₃O₄). Согласно расчетам, у молекулы Ппир ширина запрещенной зоны составляет $E_g = -3,270 + 4,355 = 1,085$ эВ. Общая энергия составляет 122,7 ккал/моль. Комплекс Ппир + Fe₃O₄ характеризуется шириной запрещенной зоны $E_g = -14,248 + 14,583 = 0,335$ эВ. Общая энергия системы равна 205,0 ккал/моль. Молекула магнетита с Ппир образует две водородные связи (рис. 1).

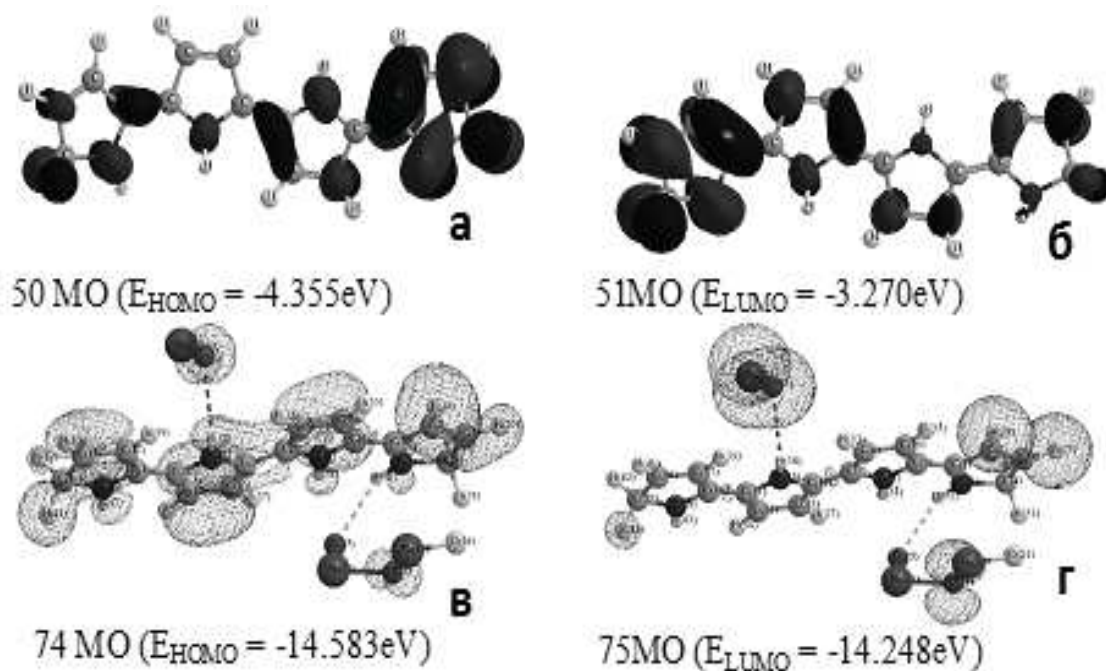


Рисунок 1. Структуры Ппир (а, б) и Ппир + Fe₃O₄ (в, г)

Композит представляет собой конгломераты наноразмерных частиц оксида железа со средним размером до 100 нм (до 60%), покрытых полимерной оболочкой из Ппир (рис. 2 а).

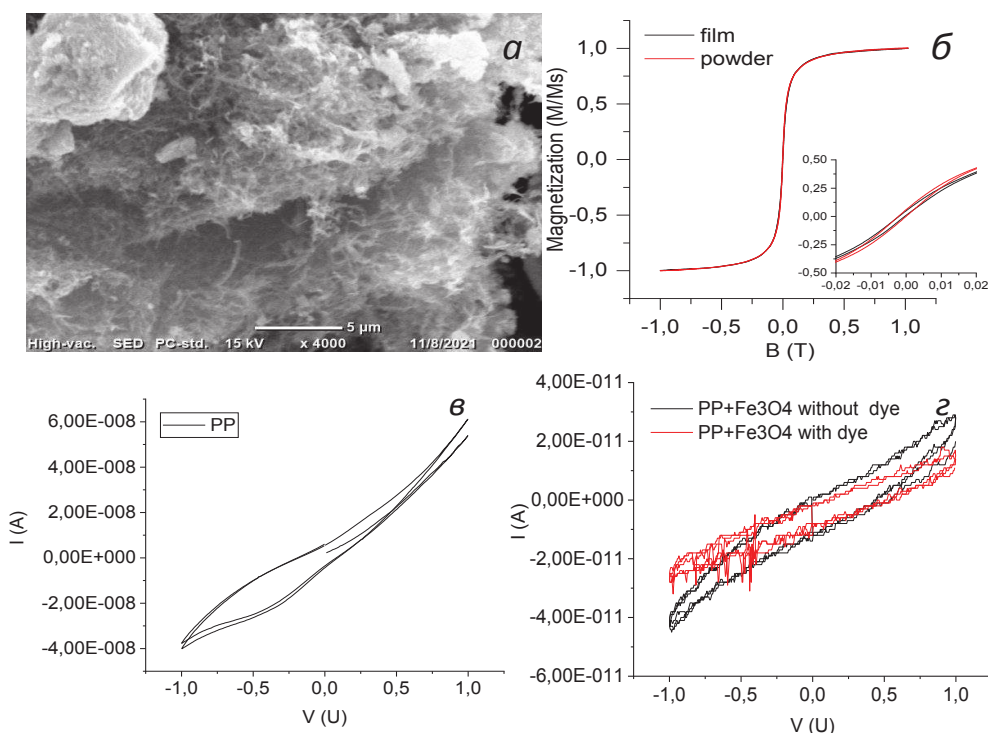


Рисунок 2. Композит Ппир + Fe₃O₄ (а), петли гистерезиса порошка Ппир + Fe₃O₄ и композита (1,8 мас. %) в матрице ПВС (б); проводящие свойства пленок содержащих Ппир (1,8 мас.%) (в) и Ппир + Fe₃O₄ (1,8 мас.%) (г) в матрице ПВС.

Композиционный материал Ппир/ Fe₃O₄, а также пленки из ПВС с добавлением этого композита обладают магнитными свойствами: порошок коэрцитивность $H_c = 11$ Оэ, квадратичность петель гистерезиса $M_r/M_s = 0,03$, пленка $H_c = 8$ Оэ, $M_r/M_s = 0,0265$. Формируемая вокруг наночастиц магнетита защитная оболочка предотвращает деградацию наночастиц и сохранения их магнитных свойств в составе пленок. Полученные пленки ПВС с добавлением Ппир и Ппир/ Fe₃O₄ не более 2% демонстрируют слабые проводящие свойства (рис. 2, в, з) порядка 10^{-7} См/м.

Кроме того, были получены ориентированные ПВС пленки, содержащие Ппир/ Fe₃O₄ (до 2%), а также красители *Chicago Sky Blue* и *Brilliant Yellow*.

Такие анизотропные ПВС-пленки поляризуют свет в широком спектральном диапазоне 562 – 700 нм (*Chicago Sky Blue*+ Ппир/Fe₃O₄) и 389 – 491 нм (*Brilliant Yellow*+ Ппир/Fe₃O₄) с поляризующую способность (ПС) 90 – 98 % (рис. 3). Определены $T_{||}$ и T_{\perp} – пропускание (T) линейно-поляризованного света при параллельном ($||$) и перпендикулярном (\perp) расположении плоскости колебаний электрического вектора и оси одноосной ориентации пленки.

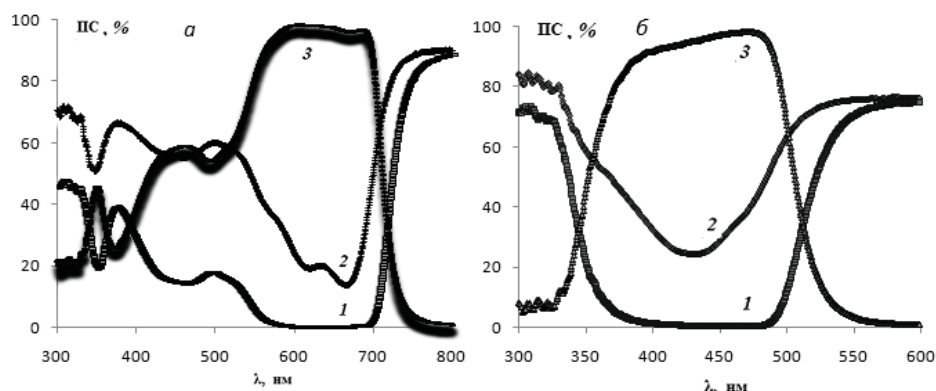


Рисунок 3. Спектры пропускания (1 - $T_{||}$, 2 - T_{\perp}) и ПС (3) ПВХ-пленок, содержащих краситель *Chicago Sky Blue* (0,2 мас.%) + Ппир/ Fe_3O_4 (1,8 мас.%) (а) и *Brilliant Yellow* (0,2 мас.%) + Ппир/ Fe_3O_4 (1,8 мас.%) (б).

Выводы. Полипиррол, согласно компьютерным расчетам, является полупроводником (ширина запрещенной зоны составляет 1.085 eV). Композитные пленки на основе Ппир/ Fe_3O_4 в матрице из ПВХ обладают магнитными свойствами, а проводящие свойства зависят от содержания Ппир/ Fe_3O_4 в матрице ПВХ. ПВХ пленки, окрашенные *Chicago Sky Blue* и *Brilliant Yellow* с добавкой Ппир+ Fe_3O_4 , обладают оптической анизотропией в спектральной области 389 – 700 нм и высокой ПС равной 90 – 98%, что делает их пригодными для применения в оптоэлектронных устройствах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов М.А. Электроактивные композиты на основе полипиррола, полианилина и пористых пленок полиэтилена. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Санкт-Петербург, 2007 г.
2. Said R.A.M., Hasan M.A., Abdelzaher A.M. et. al. Review-insights into the developments of nanocomposites for its processing and application as sensing materials // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. № 3.
3. Композитные пленки на основе поливинилового спирта с добавками полианилина и наночастиц магнетита, золота и серебра. Л.Н. Филиппович, Ж.В. Игнатович, Х.А. Новик и др. Сборник трудов 15 международной конференции «Пленки и покрытия – 2021». С. 136-139.
4. Siyamak Shahab, Masoome Sheikhi, Liudmila Filippovich et. al. Quantum Chemical Modeling of New Derivatives of (E,E)-Azomethines: Synthesis, Spectroscopic (FT-IR, UV/Vis, Polarization) and Thermophysical Investigations. Journal of Molecular Structure. 2017. 1137, P.335-348.
5. Siyamak Shahab, Fatemeh Haji Hajikolaee, Liudmila Filippovich et. al. Molecular structure and UV-Vis spectral analysis of new synthesized azo dyes for application in polarizing films. Dyes and Pigments, 2016.V.129, P. 9-17.