ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 12, с. 1801–1805

ФОТОХИМИЯ, МАГНЕТОХИМИЯ, МЕХАНОХИМИЯ

УДК 54.03:544.023.26:544.527.22

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И WO_3: ПОЛУЧЕНИЕ И ФОТОХРОМНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© 2023 г. А. В. Евдокимова[a], В. Д. Шибаева[a], Н. А. Сироткин[a], А. В. Хлюстова[a,*]

[a] *Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново, Россия*

**e-mail: kav@isc-ras.ru*

Поступила в редакцию 29.03.2023 г.
После доработки 18.05.2023 г.
Принята к публикации 05.06.2023 г.

Проведен сравнительный анализ фотохромных свойств композитов на основе поливинилового спирта и наночастиц WO_3, стабилизированных поливинилпирролидоном с разной молекулярной массой. Продемонстрирована обратимая фотохромность композитов. Результаты спектроскопии электронного поглощения, термического анализа и механических испытаний показали, что под действием УФ-света может происходить сшивка полимера в зависимости от молекулярной массы стабилизатора и полимерной матрицы.

Ключевые слова: оксид вольфрама, поливиниловый спирт, поливинилпирролидон, фотохромные свойства, водостойкость

DOI: 10.31857/S0044453723120075, **EDN:** GCYAQD

Создание композитов на основе полимеров и неорганических соединений, обладающих фотохромными свойствами, является одним из приоритетных направлений в развитии оптических и электронных технологий, записи и хранения информации. Такие композиты сочетают в себе свойства полимеров и неорганического наполнителя [1, 2]. В качестве полимерной матрицы используют поливиниловый спирт, полиакриламид, поликарбонат, эфиры целлюлозы [2–6]. Неорганическим наполнителем могут быть оксиды ванадия, вольфрама, молибдена, титана и др., которые за счет обратимого восстановления Me^{n+} до $Me^{(n-1)+}$ обладают фото- и электрохромными свойствами. Известно, что фотохромные свойства в наибольшей степени проявляются в системах с размерами частиц менее 10 нм и в присутствии ионов щелочных металлов [7–9]. Использование золь–гель-метода позволяет получить частицы нанометрового диапазона. В процессе синтеза, во избежание агрегации наночастиц, добавляют стабилизаторы, в качестве которых могут быть использованы полиэтиленгликоль, поливиниловый спирт (ПВС), эфиры целлюлозы, поливинилпирролидон (ПВП) [9–11]. Авторы [11] установили, что при использовании ПВС и эфиров целлюлозы стабильность получаемых золей низкая. Использование полиэтиленгликоля и ПВП позволяет получить стабильные золи с повышенным фотохромным эффектом [9, 10]. Влияние молекулярной массы на характеристики получаемых частиц исследовано мало (см., например, [12, 13]).

Поливиниловый спирт наиболее часто используют в качестве полимерной матрицы при создании композита из-за его механических, термических и адгезионных свойств [14]. Данный полимер обладает низкой проницаемостью кислорода, что позволяет создавать композиты со стабильными центрами окраски в течение длительного времени [15]. Недостатком является низкая водостойкость, который можно устранить путем сшивки макромолекул ПВС [16].

Цель работы – выяснение роли молекулярной массы стабилизатора и полимера в фотохромных свойствах и стабильности композитов на основе ПВС и оксида вольфрама (VI). Синтез оксида вольфрама проводился золь–гель-методом, стабилизированного поливинилпирролидоном с разными молекулярными массами. Пленки готовились с использованием низкомолекулярного и высокомолекулярного поливинилового спирта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. В работе использовали поливиниловый спирт (ПВС) марки 16/1 (ГОСТ 10779-78) (“техн.”), HCl (“х.ч.”) (оба – Химреактив), поли-

Таблица 1. Условия получения композитов

Образец	Условия синтеза
1	ПВП с $M = 10000$, ПВС с $M = 2 \times 10^5$ (СГ 86–89%)
2	ПВП с $M = 55000$, ПВС с $M_w = 2 \times 10^5$ (СГ 86–89%)
3	ПВП с $M = 1300000$, ПВС с $M = 2 \times 10^5$ (СГ 86–89%)
4	ПВП с $M = 10000$, ПВС с $M =$ $= (14.6–18.6) \times 10^5$ (СГ 98–99%)
5	ПВП с $M = 55000$, ПВС с $M =$ $= (14.6–18.6) \times 10^5$ (СГ 98–99%)
6	ПВП с $M = 1300000$, ПВС с $M =$ $= (14.6–18.6) \times 10^5$ (СГ 98–99%)

Обозначения: СГ – степень гидролиза.

винилпирролидон (ПВП) (Sigma Aldrich), и $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ ("х.ч.") (Merck).

Синтез. Оксид вольфрама (WO_3) получали по золь–гель-технологии, заключающейся в следующем. К 100 мл дистиллированной воды при температуре 80°C добавляли 1.65 г $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ и 4 г ПВП с разными молекулярными массами при постоянном перемешивании. При достижении полного растворения ПВП покапельно добавляли 0.1 М HCl до pH 3. Перемешивание проводили в течение 4 ч при $T = 80$°C. Полученный золь охлаждали до комнатной температуры. Композиты готовили в виде пленок из водных растворов. В 1% раствор ПВС при постоянном перемешивании добавляли золь WO_3, далее, раствор выливали в чашку Петри из полистирола (ПЕРИНТ). Пленки высушивали при 40°C в течение 48 ч. Концентрация WO_3 составляла 0.5 мас. %. Обозначения образцов и условия получения представлены в табл. 1.

Методы анализа. Пленки характеризовались рентгенофазовым анализом с использованием дифрактометра D2 PHASER (Brucker, Германия, CuK_α-излучение). Фотохромный эффект исследовали облучением образцов 6 Вт УФ-лампой NU-6 KL (Konrad Benda Laborgerate, Germany) с $\lambda = 256$ и 366 нм при комнатной температуре на расстоянии 30 см между источником излучения и образцом. Длительность облучения варьировалась от 5 до 15 минут. Обратимость процесса исследовали в темноте при комнатной температуре.

Электронные спектры поглощения в видимой области (350–1100 нм) регистрировали с использованием спектрофотометра СФ 56 (Россия), и в диапазоне 1000–1500 нм измеряли на спектрофотометре СФ-256 БИК (ООО Ломо Фотоника, Россия). Инфракрасные (ИК) спектры поглощения в интервале 4000–400 $см^{-1}$ регистрировали с помощью фурье-спектрометра VERTEX 80v (Brucker, Германия) с разрешением 0.2 $см^{-1}$.

Термические свойства облученных композитов изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии с использованием DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия) в диапазоне температур 25–240°C. Механические свойства исследовали при комнатной температуре с использованием универсальной разрывной машины Criterion C42 (MTS System, США).

Полученные композиты на основе ПВС и WO_3 исследовали на водостойкость. Пленки, толщиной 10 мкм, фиксировали в металлических держателях для регистрации ИК-спектров. Спектры пропускания регистрировали до и после выдержки в воде в течение 24, 48 и 72 ч. Содержание ПВС и оксида вольфрама регистрировали по интенсивностям поглощения при 2938 $см^{-1}$ и 640 $см^{-1}$ соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные рентгеноструктурного анализа показали наличие рефлексов, относящиеся к аморфной структуре оксида вольфрама (в интервале 2θ 25–33°) (рис. 1, кривая *1*). Присутствие стабилизатора в смеси ПВС+ПВП подтверждается наличием характерного пика при $2\theta = 11.25°$ [17]. Другой рефлекс, при 21.2°, перекрывается более интенсивным пиком ПВС.

Соединения WO_3 с аморфной структурой обладают более выраженным фотохромным эффектом, а увеличение молекулярной массы стабилизатора приводит к формированию частиц меньшего размера [12, 13, 18]. На основании этого можно было ожидать, что для образцов 3 и 6 степень окрашенности будет выше. Динамика фотоокрашивания композитов ПВС/WO_3 показала, что нет зависимости интенсивности окрашивания от молекулярной массы полимерной матрицы, но прослеживается тенденция прохождения через максимум у образцов 2 и 5 (ПВП $M = 55000$) (рис. 2а). Можно предположить, что это связано с фоторазложением ПВП и частичной агрегацией частиц оксида вольфрама, что приводит к снижению окрашенности композита [6].

Скорости обесцвечивания при малых временах близки, но при длительных временах скорость обесцвечивания композитов 2 и 5 становится выше (рис. 2б). Полное обесцвечивание образцов 2 и 5 регистрировалось спустя 50 часов. Для остальных композитов степень обесцвечивания достигает 50% спустя 72 ч. Обесцвечивание композитов происходит вследствие процесса окисления $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ под действием атмосферного кислорода, который диффундирует в объем пленок

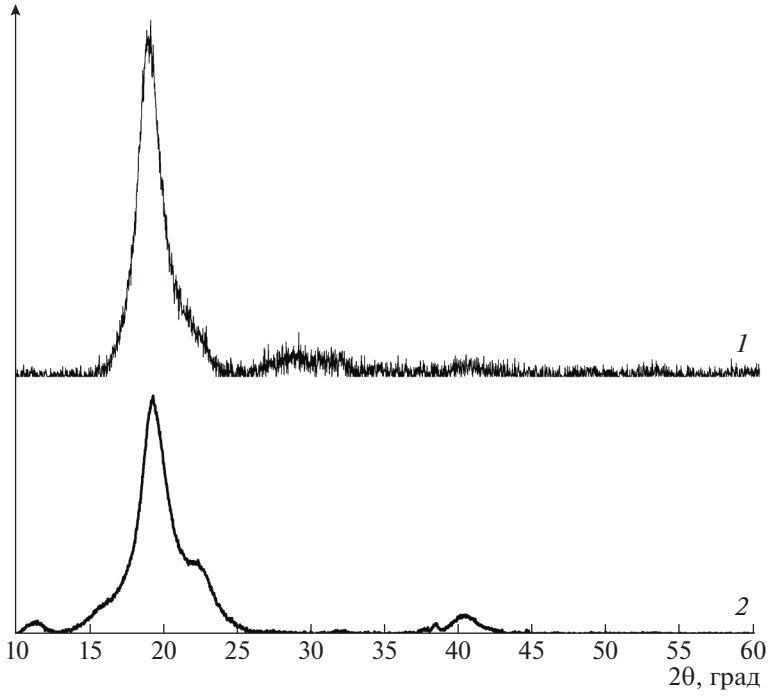

Рис. 1. Типичная дифрактограмма композита на основе ПВС/WO_3 (*1*). В качестве сравнения приведена дифрактограмма смеси ПВС+ПВП (*2*).

или под действием кислородсодержащих активных частиц ($HO_2^{\bullet}$, OH•, H_2O_2), образующихся при действии УФ-излучения. Вследствие низкой проницаемости кислорода в пленки ПВС, низкие скорости обесцвечивания композитов 1, 3, 4 и 6 закономерны. Проницаемость для кислорода в ПВС-пленках увеличивается при химической сшивке [19, 20]. Следовательно, в случае композитов 2 и 5 можно предположить, что при УФ-облучении происходит сшивка ПВС и ПВП [5, 21, 22].

После облучения композитов в спектрах поглощения в интервале 400–1500 нм появляются две перекрывающиеся полосы поглощения с максимумами при 670 и 1150 нм (рис. 3). Полосы обозначают как А (900–1300 нм) и В (550–900 нм) и относятся к межвалентным переходам с переносом заряда $W^{5+} \rightarrow W^{6+}$ [23]. Молекулярные массы полимерной матрицы и стабилизатора не оказывают влияния на положение полос в спектре.

Положение полос в ближней ИК-области определяется степенью восстановления иона W^{6+}. При восстановлении одним электроном максимумы полос расположены в ближней ИК-области (полосы А 1200–1300 нм и полосы В 750 нм), при восстановлении двумя электронами положение максимумов смещается в более коротковолновую область (1000–1100 и 650 нм). Полученные данные свидетельствуют о том, что восстановление происходит с участием двух электронов. Похожие результаты были получены для композита ПВС/фосфорно-вольфрамовая кислота на основе сшитого ПВС (степень сшивки 35.2%) [19]. Сравнение полученных результатов с ранее опублико-

Таблица 2. Термические и механические свойства композитов после УФ-облучения

Образец	Термические свойства	Механические свойства	
	T_c, °C	Предел прочности, МПа	Относительное удлинение, %
1	75.7	24.50	101.95
2	102.0	9.64	130.5
3	87.1	29.63	102.54
4	111.5	39.27	101.47
5	115.9	27.72	156.15
6	104.9	40.69	101.29
$ПВС_{выс}$	75.0	70.87	100.37
$ПВС_{низ}$	55.4	19.62	100.75

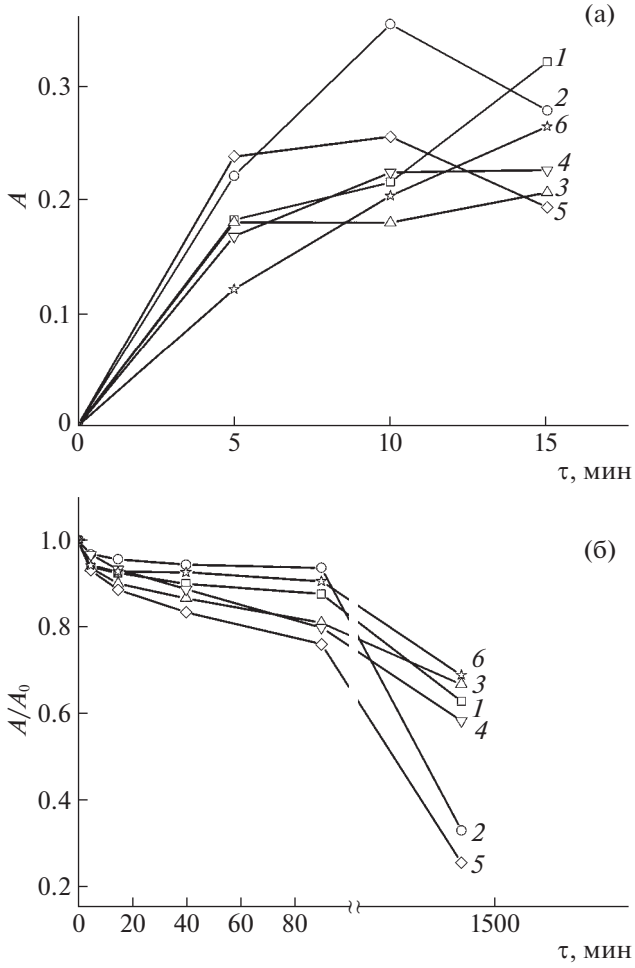

Рис. 2. Кинетические кривые фотоокрашивания (а) (поглощение при 650 нм) и обесцвечивания (б) полученных композитов.

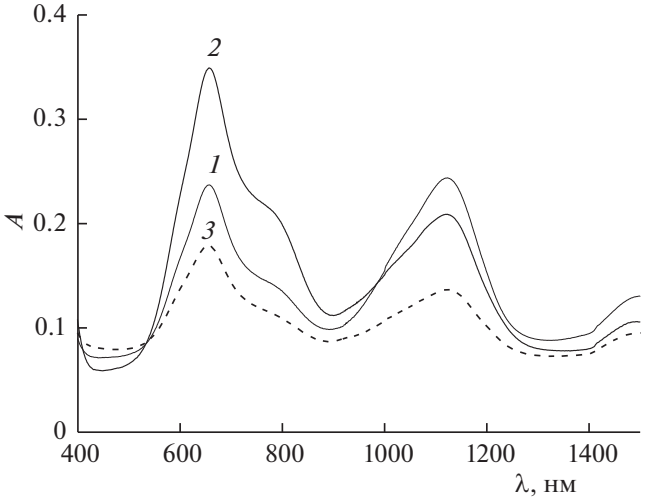

Рис. 3. Типичные электронные спектры поглощения композитов ПВС/WO_3 (на примере образца 2) после УФ-облучения в течение 5 (*1*), 10 (*2*) и 15 (*3*) мин.

ванными данными, позволяет предположить, что WO_3 является либо сшивающим агентом полимерной матрицы либо катализатором сшивки.

Процесс сшивки сопровождается изменением физико-химических свойств полимерных композитов, что прослеживается по значениям термических и механических характеристик (см. табл. 2). В случае смеси ПВС + ПВП значения температуры стеклования (T_c) увеличиваются на 2–2.5°C в сравнении с чистым ПВС. Значительное увеличение T_c у образцов 2 и 5 объясняется образованием сшитой структуры. Также, появление сшивки подтверждается уменьшением прочности полимерного композита и увеличением его эластичности (относительное удлинение при растяжении).

ИК-спектры композитов на основе высокомолекулярного ПВС до и после выдерживания в воде в течение 72 ч идентичны: присутствуют полосы валентных колебаний гидроксильной группы в области 3100–3600 $см^{-1}$, 2938 $см^{-1}$ асимметричные колебания группы С–Н, полосы валентных колебаний С–О при 1089 $см^{-1}$ (рис. 4). В интервале 800–400 $см^{-1}$ в спектре присутствуют полосы, обусловленные симметричными, антисимметричными и деформационными колебаниями мостиков W–O–W. Анализ данных показал, что выдерживание пленок в воде в течение 24 и 48 ч приводит к понижению содержания ПВС на 7 и 11%, достигая 20% при 72 ч. Содержание WO_3 не изменяется в течение 24 ч, но при длительном нахождении пленки в воде, содержание оксида вольфрама уменьшается на 2% (48 ч) и 6.6% (72 ч). Пленки, на основе низкомолекулярного ПВС после облучения, растворились в течение 1 ч с образованием геля.

Следует также отметить, что необлученные композиты 1–3 растворялись в воде в течение 30 мин, а образцы 4–6 образовывали гель в течение 2 ч.

Таким образом, установлено, что молекулярная масса стабилизатора (ПВП) влияет на фотохромный отклик композитов на основе низко- и высокомолекулярного ПВС и аморфного WO_3. В процессе УФ-облучения происходит сшивка полимерной матрицы с участием WO_3, что подтверждается данными термического и механического анализов, а также испытаниями на водостойкость.

Исследования проведены при использовании центра коллективного пользования “Верхневолжский региональный центр физико-химиче-

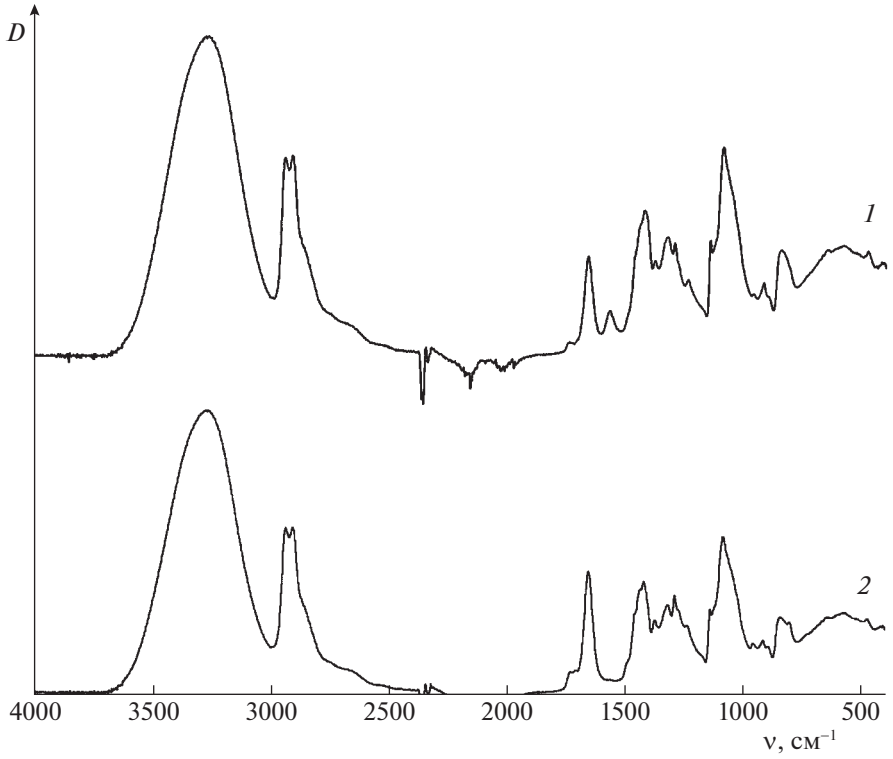

Рис. 4. ИК-спектры ПВС/WO_3 на примере образца 5 до (*1*) и после (*2*) выдерживания в воде в течение 72 ч.

ских исследований" при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-23-00051).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wang S., Fan W., Liu Z. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. № 2. P. 191.
2. *Sangpraserdsuk T., Phiriyawirut M., Ngaotrakanwiwat P., Wootthikanokkhan J.* // J. Reinf. Plast. Compos. 2017. V. 36. № 16. P. 1168.
3. *Wang Z., Ai L., Wu Q.* // J. Coord. Chem. 2020. P. 73. № 17–19. P. 2402.
4. *Soytaş S.H., Oğuz O., Menceloğlu Y.Z.* // Polym. Compos. Funct. Nanoparticles. Elsevier. 2019. P. 287–323.
5. *Ejeromedoghene O., Hu Y.P., Oderinde O., Yao F. et al.* // J. Appl. Polym. Sci. 2022. V. 139. № 12. P. 51815.
6. *Evdokimova O.L., Kusova T.V., Ivanova O.S., et al.* // Cellulose. 2019. V. 26. P. 9095.
7. *Kozlov D.A., Shcherbakov A.B., Kozlova T.O. et al.* // Molecules. 2019. V. 25. № 1. P. 154.
8. *Li R., Zhou Y., Shao Z. et al.* // ChemistrySelect. 2019. V. 4. № 33. P. 9817.
9. *Kozlov D.A., Kozlova T.O., Shcherbakov A.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1088.
10. *Chen W., Shen H., Zhu X. et al.* // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 10. P. 14008.
11. *Фахрнасова Д.Р., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2010. Т. 24. № 1 (106). С. 99.
12. *Akamatsu T., Itoh T., Izu N., Shin W.* // J. Ceram. Soc. Jap. 2014. V. 122. № 1428. P. 674.
13. *Zhang M., Lei J., Shi Y. et al.* // RSC Adv. 2016. V. 6. № 86. P. 83366.
14. *Finch C.A.* (ed.). Polyvinyl alcohol; properties and applications. John Wiley & Sons, 1973.
15. *George S.C., Thomas S.* // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 6. P. 985.
16. *Хабибуллина Л.Ф., Сидоров Ю.Д., Поливанов М.А., Василенко С.В.* // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 21. С. 109.
17. *Li X.G., Kresse I., Springer J. et al.* // Polymer. 2001. V. 42. № 16. P. 6859.
18. *Kikuchi E., Iida K., Fujishima A., Itoh K.* // J. Electroanal. Chem. 1993. V. 351. № 1–2. P. 105.
19. *Tretinnikov O.N., Sushko N.I.* // Russ. J. Phys. Chem. A. 2011. V. 85. № 12. P. 2177.
20. *Schack N.B., Oliveira C.L.P., Young N.W.G. et al.* // Langmuir. 2009. V. 25. № 2. P. 1148.
21. *Kaczmarek H., Kaminska A., Swiatek M. et al.* // Die Angewandte Makromolekulare Chemie. 1998. V. 261. № 1. P. 109–121.
22. *Ghasemi P., Sharifi M.J., Javanbakht S., Shaabani A.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 29. P. 102903.
23. *Поп М.С.* Гетерополи- и изополиоксометаллаты / Пер. с англ. Новосибирск: Наука, 1990.