На правах рукописи

Лбова Анастасия Константиновна

Структурные свойства медных фталоцианиновых комплексов в полимерах

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

- 2 ДЕК 2010

Санкт-Петербург
2010

Работа выполнена на кафедре наноструктурных, волокнистых и композиционнных материалов ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна»

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор Васильев Михаил Петрович

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор Гребенников Сергей Федорович

доктор химических наук, профессор Мизеровский Лев Николаевич

Ведущее предприятие: Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук

Защита состоится 14 декабря 2010 г. в 11^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 212.236.03 при Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18, ауд. 241.

С материалами диссертационной работы можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна

Текст автореферата размещен на сайте СПГУТД: http://www.sutd.ru.

Автореферат разослан "9" ноября 2010 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор химических наук, профессор Е.С. Сашина

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Структуры фталоцианин-полимер удобны для изучения формирования ассоциатов низкоразмерных фталоцианиновых молекул. Это обусловлено возможностью фиксировать в полимерной матрице кластеры, ассоциаты или кристаллы фталоцианинов, что важно для управления пространственным распределением и концентрацией макрогетероциклов в полимерной матрице, и, следовательно, газочувствительными, электрофизическими, оптическими и каталитическими свойствами. Основная цель большинства работ, посвященных физическому закреплению металлфталоцианинов (MPc) в полимерной матрице, заключается в регулировании структуры металлокомплексов. Формирование структуры металлфталоцианинов в виде отдельных молекул или их ассоциатов с небольшим числом молекул, обеспечивает наибольший доступ к хромофорам и атомам металла макрогетероцикла, что определяет их каталитические, оптические и сенсорные свойства. Для кристаллической структуры металлокомплексов, характерно наличие π-π стейкингов фталоцианиновых колец, которые обеспечивают эффективный электроперенос заряда вдоль стейкинга и, как следствие, полупроводниковые свойства материалов.

Изучение направленного регулирования структуры металлфталоцианинов в полимерах, формирующейся через ассоциацию металлокомплексов в среде органических и протонодонорных растворителей, при получении композитов из растворов, сопровождающимся фазовым разделением полимерных составов, открывает перспективу создания материалов с заранее заданными низкоразмерным структурированием металлокомплексов и их свойствами в полимерной матрице.

Цель работы состояла в научном обосновании направленного регулирования структуры медных комплексов производных фталоцианина в полимерах, через самоорганизацию металлокомплексов в среде органических и протонодонорных полимерных растворителей, а также в изучении свойств металлокомплексов в полимерных матрицах.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

– исследование процессов ассоциации медных комплексов фталоцианинов в среде апротонных органических и протонодонорных растворителей в зависимости от молекулярной структуры выбранных металлокомплексов и природы органических растворителей;

– изучение направленного регулирования супрамолекулярной структуры медных комплексов фталоцианина в полиоксадиазоле, а так же установление морфологии полиоксадиазола, содержащего металлокомплексы различной молекулярной структуры;

– установление механизмов влияния медных комплексов фталоцианина на формирование структуры полиоксадиазола;

– изучение направленного регулирования супрамолекулярной структуры медных комплексов фталоцианина в полистироле и определение морфологии

медьфталоцианинсодержащего полистирола в зависимости от природы органических растворителей металлокомплексов и условий приготовления смесевых растворов полимеров;

– изучение свойств медных комплексов фталоцианина в полиоксадиазоле и полистироле.

Научная новизна работы.

1. Изучен процесс регулирования структуры МРс в полимерах, формирующейся через самоорганизацию металлокомплексов на стадии растворения полимера за счет использования медных комплексов фталоцианина с различной степенью искажения плоскостной структуры молекулы, а также природы используемого растворителя.

2. Показано, что из растворов 16 М H_2SO_4 в поли-п-фенилен-1,3,4-оксадиазоле $CuPcCl_{16}$, $CuPcBr_{16}$ формируют молекулярные неупорядоченные ассоциаты, в то время как CuPc и CuPcP образуют кристаллическую структуру. При введении CuPc и CuPcP в полимер происходит изменение типа полиморфной кристаллической модификации.

3. Из растворов полистирола в толуоле, хлороформе и трихлорэтилене в композите формируются кластеры тетра(трет-бутил)фталоцианина меди (II) (CuPc*t-Bu*) молекулярных неупорядоченных ассоциатов, а из растворов полистирола в циклогексане формируются наноиглы CuPc*t-Bu* кристаллической структуры. Показано, что увеличение температуры раствора полистирола в циклогексане до 60 °С позволяет увеличить содержание нанокристаллов CuPc*t-Bu* до 70%.

4. Кристаллическая структура CuPc*t-Bu* в полистироле обусловливает большее значение электропроводности композитной пленки CuPc*t-Bu*-полистирол. Электроперенос зарядов в композите CuPc*t-Bu*-полистирол осуществляется благодаря образованию единой сетки нанокристаллов CuPc*t-Bu*. Показано, что анизотропия электропроводности нанокристаллов CuPc*t-Bu* определяет анизотропию электропроводности самих нанонанокомпозитов в перпендикулярном и параллельном направлениях к плоскости пленки. С увеличением концентрации кристаллов CuPc*t-Bu* в полистироле до 50 % масс. изменяется состояние его приповерхностных слоев, обусловленное увеличением концентрации носителей заряда.

Теоретическая значимость работы. Результаты изучения направленного регулирования структуры металлокомплексов в полимерах развивают представления о формировании фталоцианиновых молекулярных ассоциатов и кристаллов в полимере. Это способствует расширению набора принципов и методов направленного регулирования структуры и свойств фталоцианисодержащих полимерных матриц.

Практическая ценность результатов работы. На основе результатов исследования термо- и огнеустойчивости медных комплексов фталоцианина в полиоксадиазоле предложены методы по созданию термо- и огнестойких материалов на их основе. Получены композиционные материалы CuPc*t-Bu*-

полистирол со значением удельной электропроводности 5,4 × 10^{-8} См/см, которые могут быть использованы в качестве полупроводниковых регистрирующих материалов.

Личный вклад автора состоял в получении объектов исследования, композитов фталоцианин-полимер, а также их изучении, проведении исследований, анализе и обобщении полученных результатов.

Достоверность полученных результатов подтверждается исследованиями, проведенными с использованием современных методов и средств, применением математической статистики для обработки полученных данных, сопоставлением полученных экспериментальных данных с надежными данными литературных источников, а также широким апробированием результатов работы.

Апробация работы. Результаты исследований доложены на Всероссийской научно-технической конференции студентов и молодых ученых "Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфических отраслях промышленности" (Санкт-Петербург, 2008), III Международной научно-технической конференции "Достижения текстильной химии – в производство" «Текстильная химия – 2008» (Иваново, 2008), Международной научной конференции, посвященной 70-летию факультета прикладной химии и экологии Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна "Современные тенденции развития химии и технологии полимерных материалов" (Санкт-Петербург, 2008), Всероссийской научно-технической конференции студентов и аспирантов "Проблемы экономики и прогрессивные технологии в текстильной, легкой и полиграфических отраслях промышленности" (Санкт-Петербург, 2009), Международной научно-методической конференции "Достижения в области химической технологии и дизайна текстиля, синтеза и применения красителей технологии" (Санкт-Петебург, 2009), на семинаре "Physics of Polymer materials" (Ротенбург, Германия, 2010).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 13 печатных работ, в том числе 1 заявка на патент, 4 статьи в рецензируемых журналах, рекомендуемых ВАК РФ, 8 тезисов докладов в сборниках трудов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных результатов и выводов, списка использованной литературы (123 наименования). Работа изложена на 165 страницах, включает 72 рисунка и 13 таблиц.

Диссертационное исследование выполнено при финансовой поддержке грантов правительства Санкт-Петербурга для студентов и аспирантов вузов и академических институтов, расположенных на территории Санкт-Петербурга 2008 и 2009 гг, а также при поддержке гранта «Михаил Ломоносов – II» и Германской службы академических обменов DAAD. Часть исследований выполнена на базе Ивановского государственного химико-технологического

университета и института исследования полимеров общества Макса Планка, г. Майнз, Германия.

Основное содержание работы

Во **введении** даны краткая характеристика темы диссертации, а также ее актуальность, сформулирована проблема в данной области исследования, поставлены цель и задачи исследования.

В основе изучения структуры и свойств металлокомплексов фталоцианинов лежит поиск систем, в которых бы эти соединения проявляли наибольшую активность. Одним из направлений в этих исследованиях стало изучение структуры и свойств известных систем фталоцианин-полимер. Среди объектов исследования, в которых фталоцианин удерживается в полимере путем различного рода взаимодействий в его структуре, выделяют группу физически закрепленных фталоцианинов, в которых фталоцианин связан с носителем, главным образом, силами сорбции и может быть закреплен на поверхности носителя или быть включенным в полимерную матрицу. Однако, отсутствие механизмов регулирования структуры и геометрии размещения металлокомплекса в матрице значительно ограничивает распространение такого подхода. Данное обстоятельство является стимулирующим для поиска механизмов направленного регулирования структуры металлокомплексов в различных растворяющих средах за счет способности молекул макрогетероциклов к ассоциации, что влечет за собой изучение заранее заданной структуры и свойств систем фталоциан-полимер.

Глава 1 посвящена обзору научной литературы по тематике диссертации. В ней рассмотрены и систематизированы сведения о строении, структуре и свойствах металлокомплексов фталоцианина и его структурных аналогов, а также об основных методах их получения. Особое внимание в этой главе уделено вопросам изучения структур металлокомплексов фталоцианина в полимерных матрицах. Сопоставлены литературные данные о структуре и свойствах МРс в полимерах, выявлены взаимосвязи между ними.

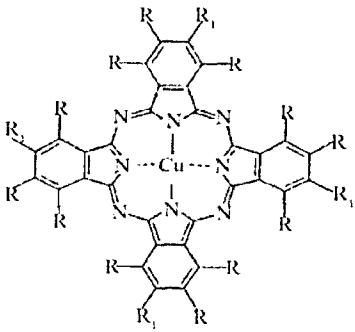
Экспериментальная часть состоит из 4 глав.

Глава 2 Методическая часть содержит подробное описание и обоснование объектов и методов исследования, а также характеристику использованных инструментальных методов анализа.

Глава 3 отражает исследования структурных превращений металлокомплексов фталоцианина в протонодонорном и апротонных органических растворителях. Для исследования структурной ассоциации металлфталоцинанинов был выбран фталоцианин меди (II) и его производные (рис.1). Согласно классификации М. К. Engel и Д. Б. Березина фталоцианин меди (а) и его фосфорпроизводное (г) были отнесены к плоским молекулам, а хлор- (б) и бромзамещенные (в) аналоги к искаженным молекулам.

В качестве полимеров был выбраны поли-п-фенилен-1,3,4-оксадиазол (полиоксадиазол, ПОД), в виде 5 % масс. раствора в серной кислоте, а также полистирол со средне-числовой молекулярной массой $29{,}5\times10^3$ г/моль и

полидисперсностью M_w/M_n=1,08 в растворах циклогексана, толуола, хлороформа и трихлорэтилена.



где R = R_1 = H (а); R = R_1 = Cl (б); R =R_1 = Br (в); R = H, R_1 = $CH_2PO(OH)_2$ (г); R = H, R_1 = *t*-Bu ($C(CH_3)_3$) (д).

Рис. 1 Обобщенная химическая структуры медных комплексов фталоцианина

Исследованы растворы металлокомплексов в 16 М серной кислоте и органических растворителях с помощью УФ-спектроскопии (рис. 2). Характер электронных спектров поглощения (ЭСП) растворов металлокомплексов в 16 М H_2SO_4 сильно отличается от характера их спектров в органических растворителях, и обусловливается уширением Q-полосы и уменьшением соотношения интенсивностей этой полосы и ее спутника (табл.1). Для $CuPcCl_{16}$ наблюдается полное исчезновение спутника Q-полосы. Для $CuPcCl_{16}$ и $CuPcBr_{16}$ в H_2SO_4 наблюдается батахромное смещением Q-полосы на 84 и 93 нм соответственно, относительно CuPc, а для CuPcP на 1 нм. Полоса Соре также батохромно смещается для $CuPcCl_{16}$ и $CuPcBr_{16}$ относительно CuPc. Это свидетельствует о том, что, молекулы $CuPcCl_{16}$ и $CuPcBr_{16}$ имеют более искаженную структуру в сравнении с CuPc и CuPcP, и, как следствие, глубина протонирования молекул $CuPcCl_{16}$ и $CuPcBr_{16}$ в растворах 16 М серной кислоты более выражена.

Вероятно, что в растворах $CuPcCl_{16}$ и $CuPcBr_{16}$ происходит практически полная передача протона от кислоты к металлокомплексу, сопровождающаяся образованием ионов $MPcH^+$, что может препятствовать ассоциации металлокомплексов $CuPcCl_{16}$ и $CuPcBr_{16}$ в растворах 16 М H_2SO_4. Обладающие неискаженной и слабо искаженной структурой молекулы CuPc и CuPcP протонированы незначительно, что вызывает возникновение водородных связей MPc—H_2SO_4. Это не препятствует образованию сильных π-π электронных взаимодействий между макрогетероциклами, и может приводить к формированию упорядоченных ассоциатов с плотной упаковкой молекул в них.

Отношение интенсивностей полосы Соре к Q-полосе в электронных спектрах поглощения медного комплекса фталоцианина в хлороформе, толуоле и трихлорэтилене велико (рис. 3, табл. 2), и связано с присутствием CuPc*t-Bu* в молекулярной форме в растворе, так как поляризация молекул CuPc*t-Bu* в этих

растворах более выражена. Для ЭСП CuPc*t-Bu* в циклогексане наблюдаются гипсохромные сдвиги всех полос. Полоса Соре сдвигается на 15 нм, а Q-полоса на 6 нм. Происходит деформация спутника Q-полосы при 613,7нм и уменьшается отношение оптических плотностей. Это свидетельствует о том, что CuPc*t-Bu* в растворе циклогексана находится в форме ассоциатов.

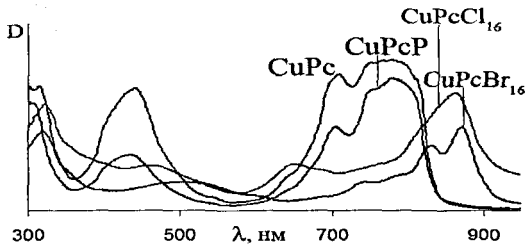


Рис. 2 ЭСП растворов MPc в H_2SO_4

Табл. 1. Параметры ЭСП растворов MPc в H_2SO_4

MPc	Полоса поглощения $\lambda_{макс}$, нм (отношение интенсивностей)	
	Q-полоса;Спутник Q-полосы	Полоса Соре
CuPc	778,1; 706,4; (1,1)	315,6
$CuPcCl_{16}$	862,9; –	326,6
$CuPcBr_{16}$	869,0; 831,0; (1,2)	319,6
CuPcP	779,1; 753,2; (1,1)	307,6

Табл. 2. Параметры ЭСП CuPc*t-Bu*

Растворитель	Полоса поглощения $\lambda_{макс}$, нм (отношение интенсивностей)	
	Q-полоса;Спутник Q-полосы	Полоса Соре
$CHCl_3$	680,3; 610,1; (6,44)	345,6
C_7H_8	675,9; 619,4; (6,55)	335,9
C_6H_{12}	674,3; 613,7; (2,00)	330,5

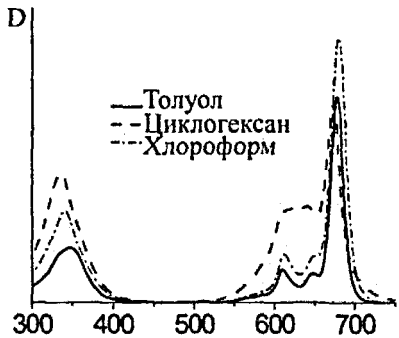


Рис. 3 ЭСП растворов CuPc*t-Bu*

Глава 4 посвящена исследованию структурных превращений медных комплексов фталоцианина в полиоксадиазоле, а также изменению структуры ПОД в присутствии MPc.

С помощью ИК спектроскопии установлено, что при введении MPc в ПОД происходит изменение отношения оптических плотностей полос 1190, 1240 $см^{-1}$ и 1570, 1590 $см^{-1}$, отвечающих колебаниям групп ($\nu_{ассм.}$(=C–O–C), C_6H_6, C=N(+)–) (табл. 3).

С помощью ДСК анализа (рис. 4) было установлено, что для MPc-ПОД не наблюдается экзотермического пика при 218 ^{0}C, связанного с конформационной перестройкой структуры макромолекул ПОД в кристаллических областях. Предполагается, что MPc, скапливаясь в неупорядоченных областях ПОД, созда-

ет стерические трудности для перестройки макромолекул в кристаллических структурах. Это обусловливает структурные изменения в аморфных областях полимера, содержащих МРс. С помощью ИК спектроскопии выявлено, что при введении МРс в ПОД изменяется положение полос поглощения, а, также, их интенсивности, отвечающие внеплоскостным колебаниям групп, которые чувствительны к плотности упаковки молекул и к изменению углов расположения молекул относительно оси их упаковки в ассоциате (Рс кольцо,–С–Н–, изоиндол и др.) (рис. 5). Были рассчитаны структурно чувствительные параметры (значения отношений оптических плотностей полос, претерпевающих изменение в ИК-спектрах), позволившие проследить тенденцию изменения надмолекулярной структуры металлокомплексов фталоцианинов (табл. 4). Изменение численных значений параметров в ИК-спектрах CuPc-ПОД и CuPcP-ПОД симбатно изменению параметров ИК-спектров исходных CuPc и CuPcP и не является таковым для значений структурных параметров $CuPcCl_{16}$-ПОД, $CuPcBr_{16}$-ПОД относительно соответствующих значений в спектрах исходных $CuPcCl_{16}$ и $CuPcBr_{16}$. Наблюдаются сдвиги характерных полос в ИК-спектрах $CuPcCl_{16}$-ПОД, $CuPcBr_{16}$-ПОД в сравнении с исходными спектрами $CuPcCl_{16}$и $CuPcBr_{16}$. Супрамолекулярная структура CuPc и CuPcP, не изменяется после их введения в ПОД и соответствует кристал-

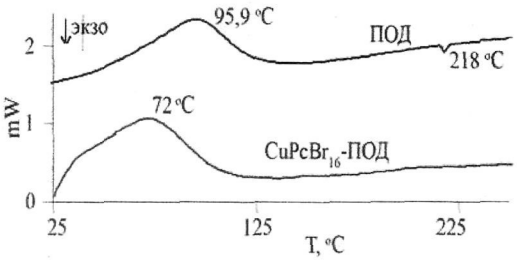


Рис. 4 ДСК термограмма ПОД и МРс-ПОД

Табл. 3. ИК спектроскопические параметры ПОД и МРс-ПОД

Образец	Отношение оптических плотностей	
	D_{1190}/D_{1240}	D_{1570}/D_{1590}
ПОД	0,56	1,22
CuPc-ПОД	0,8	1,13
$CuPcCl_{16}$-ПОД	1	1,18
$CuPcBr_{16}$-ПОД	1	0,8
CuPcP-ПОД	1,14	0,84

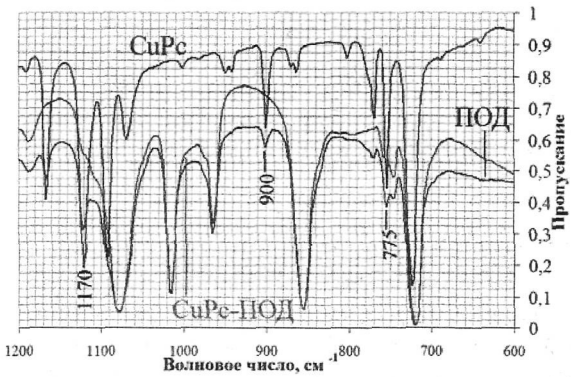


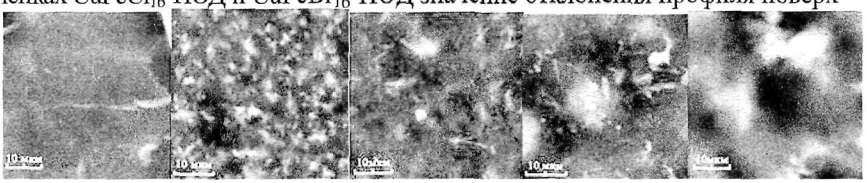
Рис. 5 ИК-спектры ПОД, CuPc и CuPc-ПОД

лической структуре. При введении CuPc и CuPcP в ПОД происходит смена типа полиморфной кристаллической модификации с α на β, что сопровождается увеличением отношений оптических плотностей полос в ИК-спектрах CuPc-ПОД CuPcP-ПОД. Структура $CuPcCl_{16}$, $CuPcBr_{16}$ в ПОД отличается от структуры исходных $CuPcCl_{16}$, $CuPcBr_{16}$, и соответствует молекулярным неупорядоченным ассоциатам металлокомплексов.

Табл. 4 Структурные параметры МРс

Образец	Отношение оптических плотностей		
CuPc	D_{775}/D_{900} 0,87	D_{900}/D_{1170} 0,46	D_{770}/D_{1170} 0,39
CuPc-ПОД	D_{775}/D_{900} 1	D_{900}/D_{1170} 0,56	D_{770}/D_{1170} 0,55
$CuPcCl_{16}$	D_{760}/D_{950} 1	D_{950}/D_{1150} 0,4	D_{760}/D_{1150} 0,4
$CuPcCl_{16}$-ПОД	D_{750}/D_{950} 0,42	D_{950}/D_{1150} 3,1	D_{760}/D_{1150} 0,4
$CuPcBr_{16}$	D_{615}/D_{795} 0,42	D_{615}/D_{920} 3,2	D_{615}/D_{920} 1,3
$CuPcBr_{16}$-ПОД	D_{620}/D_{795} 5	D_{620}/D_{920} 5	D_{620}/D_{920} 5
CuPcP	D_{1120}/D_{1335} 0,6	D_{1335}/D_{1540} 1,1	D_{1120}/D_{1540} 1,83
CuPcP-ПОД	D_{1120}/D_{1330} 0,85	D_{1330}/D_{1560} 3,5	D_{1120}/D_{1560} 4,12

Распределение включений металлокомплексов и их размеры в аморфной структуре пленок ПОД были оценены с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ). На основании значений отклонения профиля поверхности пленки (R) от линии ее профиля, коэффициента эксцесса и показателя ассиметрии был оценен средний размер включений металокомплексов, равномерность их распределения в пленке, а также полидисперсность размеров фталоцианиновых включений. Наибольшая полидисперсность размеров включений металлокомплексов наблюдается в $CuPcCl_{16}$-ПОД, наименьшая в пленке с CuPcP-ПОД (рис. 6). В пленках $CuPcCl_{16}$-ПОД и $CuPcBr_{16}$-ПОД значение отклонения профиля поверх-



R=163 а **R= 240 нм б** **R= 179 нм в** **R= 195 нм г** **R= 476 нм д**

Рис. 6 АСМ снимки поверхности пленок а – ПОД; б – CuPc-ПОД; в – $CuPcCl_{16}$-ПОД; г – $CuPcBr_{16}$-ПОД; д – CuPcP-ПОД

ности пленки и размер поверхностных агрегатов принимают минимальные значения. Наибольшее значение отклонения профиля поверхности пленки и размер включений металлокомплексов наблюдается в CuPcP-ПОД и CuPc-ПОД.

С помощь термогравиметричского (ТГА) дифференциального термичского (ДТГ) и дифференциального термогравиметрического анализов (ДТА) (рис. 6)

показано, что ПОД, содержащий МРс, обладает повышенной термостойкостью в сравнении с чистым ПОД, что определяется химическими превращениями в аморфной фазе полиоксадиазола. Степень устойчивости значительно варьируется в зависимости от природы наполнителя. Основным параметром, характеризующим устойчивость МРс-ПОД к термодеструкции, была выбрана энергия активации процесса термо деструкции (табл. 7). Для ПОД с 10 %масс. МРс значения энергии активации превышают значение для чистого ПОД в 5–6 раз. Введение металлокомплексов приводит к увеличению кислородного индекса и коксовых остатков образцов.

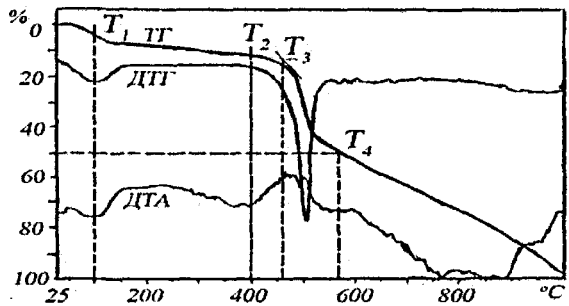


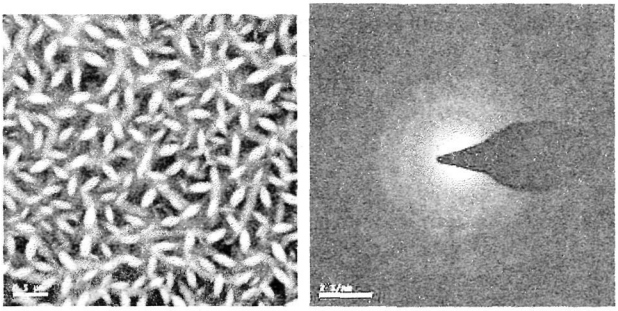
Рис. 7 Кривые ТГА и ДТА для $CuPcBr_{16}$-ПОД

Табл. 6 Параметры образцов

Образец	*Eэ*, кДж/моль	КИ, %
ПОД	30	19,0
CuPc-ПОД	152	22,4
$CuPcCl_{16}$-ПОД	172	22,9
$CuPcBr_{16}$-ПОД	184	23,6

Исследованы свойства волокнистых материалов МРс-ПОД. Было установлено, что по термостойкости модифицированные волокна превосходят волокна чистого ПОД. Введение металлфталоцианинов в полиоксадиазол приводит к изменению цветовой гаммы материала от желтой до сине-зеленых тонов различной интенсивности, в зависимости от степени наполнения полимера металлокомплексом, что расширяет ассортимент получаемого материала и делает его привлекательным также для применения в производстве камуфляжной одежды. Использование фталоцианинов в качестве антипиренов позволяет совместить операцию крашения и огнезащиты синтетических волокон.

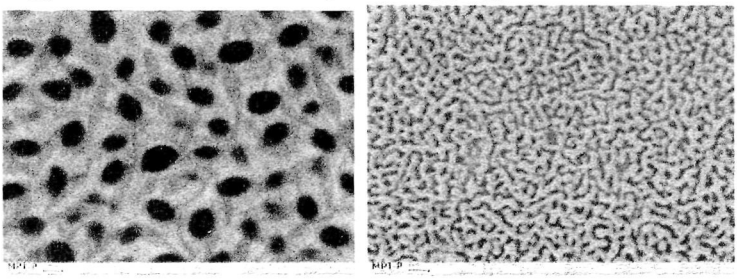
Глава 5 содержит исследования структурных превращений медных комплексов фталоцианина в полистирольной матрице. На основании изучения изображений атомносилового микроскопа поверхностей пленок, а также по результатам исследований просвечивающей, сканирующей электронной микроскопии (рис. 8) и УФ-спектроскопии установлено, что структура CuPc*t- Bu* в полистирольных пленках, полученных из растворов в толуоле, хлороформе и трихлороэтилене соответствует молекулярным неупорядоченным ассоциатам. Наноиглы CuPc*t-Bu* в пленке, полученной из растворов в циклогексане, обладают кристаллической структурой. Дифракционная картина кристаллической структуры CuPc*t-Bu* приведена на рис. 8б. Было найдено, что из раствора полистирола в циклогексане при 25 °С с содержанием CuPc*t-Bu* до



а б

Рис. 8 а – изображение просвечивающей электронной микроскопии композита с наноиглами CuPc*t-Bu*; б – соответствующая дифракционная картина

20 % масс. формируются пленки CuPc*t-Bu*-полистирол, содержащие наноиглы со средними размерами до 216 нм (рис. 9а). При содержании CuPc*t-Bu* выше 20 % масс. формируются композиты неоднородной структуры, не обладающие единой

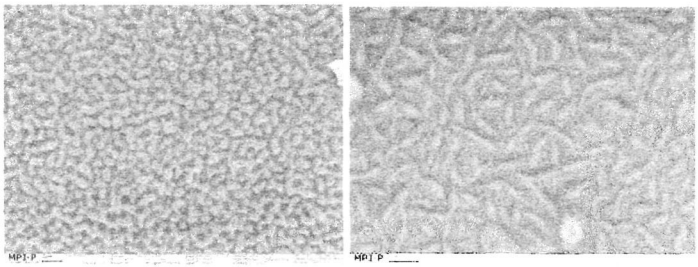


а б

Рис. 9 СЭМ изображения поверхностей нанокомпозитных пленок, полученных из растворов в циклогексане с содержанием CuPc*t-Bu* масс.%: а – 20; б – 30

целостностью (рис. 9б). 20 % масс. содержание CuPc*t-Bu* является верхним концентрационным пределом наполнения полистирола. Структура композитов, полученных из растворов полистирола в толуоле, хлороформе и трихлорэтилене при 25 °С и из растворов полистирола в циклогексане при 60 °С, является целостной и однородной. Это свидетельствует о формировании высоконаполненных композитов. При этом содержание нанокристаллов CuPc*t-Bu* в полистирольной матрице увеличивается с 20 до 70 масс.% (Рис. 10).

При изучении электрофизических свойств фталоцианиновых включений в полистироле с помощью диэлектрической спектроскопии было обнаружено, что удельная электропроводность (σ_{dc}) композитов увеличивается с увеличением температуры (рис. 11), так как с ростом температуры число свободных электронов и дырок увеличивается, а удельное сопротивление фталоцианиновых включений уменьшается. Характер зависимости σ_{dc} от температуры на данном



а б

Рис. 10 СЭМ изображения поверхностей нанокомпозитных пленок с 70 масс. % содержанием CuPc*t-Bu*, полученных из растворов в циклогексане при: а – 25 °С; б – 60 °С

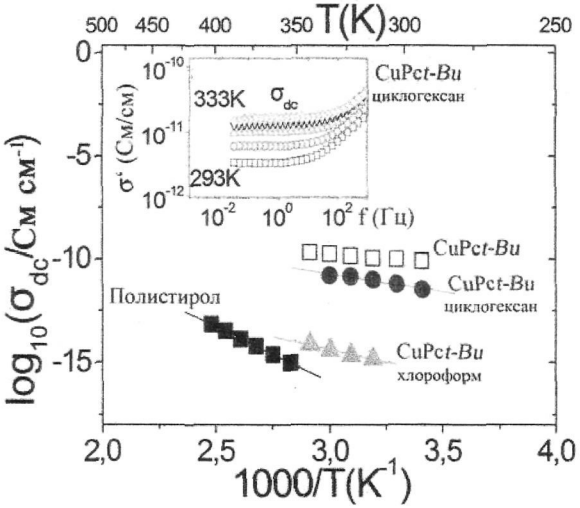


Рис. 11 Температурная зависимость удельной электропроводности образцов

участке для всех образцов подчиняется закону Аррениуса (рис. 11). Значения удельной электропроводности CuPc*t-Bu* в полимерных пленках, полученных из растворов в циклогексане и хлороформе находятся между значениями электропроводности чистой полистирольной пленки и чистого CuPc*t-Bu*. Значение σ_d фталоцианиновых включений в пленке, полученной из раствора в циклогексане ($3{,}4\times10^{-12}$ См/см) близко к значению электропроводности для чистого CuPc*t-Bu*, и на 4 порядка выше соответствующего значения для CuPc*t-Bu* в пленке, полученной из раствора в хлороформе ($3{,}6\times10^{-16}$ См/см). Это объясняется тем, что кристаллическая структура CuPc*t-Bu* способствует более быстрому электропереносу заряда в материале. Установлено, что электроперенос зарядов в системах CuPc*t-Bu*/ПС происходит по системе нанокристаллов CuPc*t-Bu*, которые либо соприкасаются, как и в поликристаллической пленке чистого CuPc*t-Bu*, либо отделены друг от друга тонкими слоями полистирола, не препятствующими туннелированию электронов (рис. 12). Значения электропроводности CuPc*t-Bu* нанокристаллов в полистироле, полученные из вольтамперных измерений пленок с использова-

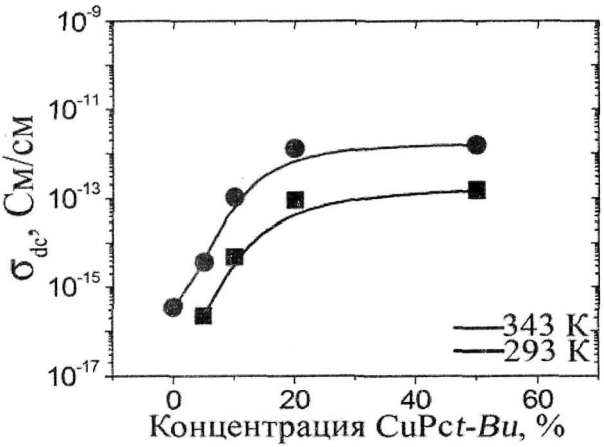


Рис. 12 Зависимость удельной электропроводности композитов от концентрации CuPc*t-Bu*

нием планарных электродов, на три порядка выше значений σ_{dc} CuPc*t-Bu* нанокристаллов, полученных из диэлектрических измерений (рис. 13). Это свидетельствует об анизотропии электропроводности CuPc*t-Bu* нанокристаллов в параллельном и перпендикулярном направлениях по отношению к оси упаковки молекул в «стопках» ассоциатов.

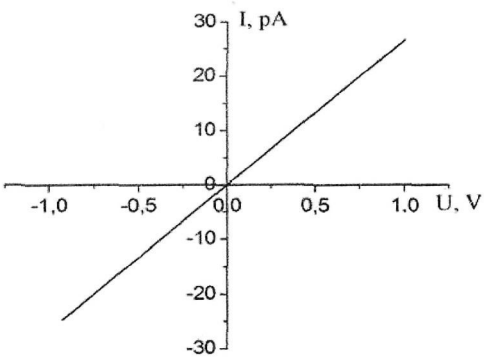
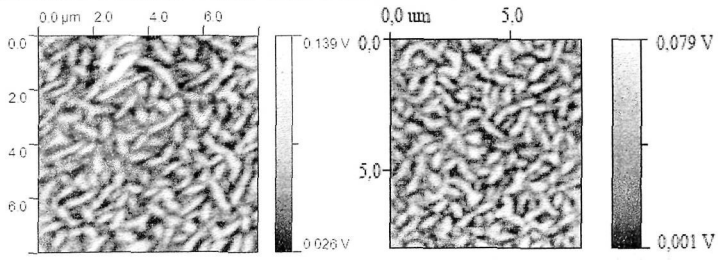


Рис. 13 Вольтамперные характеристики композита с наноиглами CuPc*t-Bu*

С увеличением содержания нанокристаллов в полистироле контактная разность потенциалов между зондом атомносилового микроскопа и пленкой увеличивается, что вызвано уменьшением работы выхода заряженной частицы с поверхности пленки. Зафиксированные эффекты являются следствием увеличения концентрации носителей зарядов в приповерхностных слоях композита (рис. 14).



а **б**

Рис. 14 Распределение потенциала на поверхности композита с содержанием наноигл CuPc*t-Bu*: а – 20% масс.; б – 50 % масс.

Выводы

1. Научно обоснованы структурные превращения медных комплексов фталоцианинов в поли-п-фенилен-1,3,4-оксадиазоле и полистироле, осуществляющиеся за счет самоорганизации металлокомплексов в среде полимерных растворителей. Показано, что структура металлокомплексов в полимере определяется степенью искажения плоскостного строения молекулы металлокомплекса и природой растворителя. Термостабильные и электрофизические свойства МРс в полимере зависят от природы металлокомплекса и его структуры.

2. С помощью УФ-спектроскопии показано, что структура CuPc и CuPcP способствует их ассоциации в растворах 16 М H_2SO_4, в то время как структура молекул $CuPcCl_{16}$ и $CuPcBr_{16}$ препятствует формированию ассоциатов. С помощью ИК спектроскопии показано, что $CuPcCl_{16}$, $CuPcBr_{16}$ в ПОД присутствуют в виде неупорядоченных ассоциатов, в то время как CuPc и CuPcP в ПОД находятся в кристаллической форме. При введении в полимер CuPc и CuPcP, они изменяют тип полиморфной кристаллической модификации с α на β.

3. При введении МРс в ПОД, происходит изменение структуры полимера, за счет внедрения МРс в аморфные области полимера. С помощью статистического анализа микрофотографий АСМ показано, что значения отклонения профиля поверхности наполненных пленок от линии их профиля изменяется от 179 до 476 нм. Наибольший размер включений МРс в ПОД характерен для CuPc-ПОД, CuPcP-ПОД, а пленкам $CuPcCl_{16}$-ПОД и $CuPcBr_{16}$-ПОД соответствуют наименьшие размеры включений.

4. Наличие МРс в ПОД приводит к повышению термостабильности и огнестойкости ПОД, что, вероятно, обусловлено химическими превращениями в аморфной фазе полимера.

5. CuPc*t-Bu* в растворах толуола и хлороформа присутствует в молекулярной форме, в то время как в циклогексане CuPc-*Bu* склонен к образованию ассоциатов. Кластеры CuPc*t-Bu* в нанонанокомпозитах CuPc*t-Bu*-полистирол, полученных из растворов в толуоле, хлороформе и трихлорэтилене соответствуют молекулярным неупорядоченным ассоциатам, в то время как наноиглы CuPc*t-Bu* в пленках, приготовленных из растворов в циклогексане, имеют кристаллическую структуру. При увеличении температуры раствора полистирола в циклогексане от 25 до 60 °С максимальное содержание нанокристаллов CuPc*t-Bu* в полистироле возрастает с 20 до 70% масс.

6. Электропроводность полистирольных пленок с нанокристаллами CuPc*t-Bu* на 4 порядка превышает электропроводность пленок с молекулярными неупорядоченными ассоциатами CuPc*t-Bu*. Это обусловливается тем, что кристаллическая структура CuPct-Bu в полистироле способствует более быстрому электропереносу заряда в композитной пленке CuPc*t-Bu*-полистирол. Электроперенос заряда осуществляется за счет формирования единой сетки нанокристаллов CuPc*t-Bu* в полистироле. Анизотропия электропроводности

нанокристаллов CuPc*t-Bu* предопределяет анизотропию электропроводности нанонанокомпозитов в перпендикулярном и параллельном направлениях к плоскости пленки. С увеличением содержания кристаллов CuPc*t-Bu* в приповерхностных слоях композита увеличивается концентрация носителей заряда, что снижает их работу выхода с поверхности пленки.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах

Статьи в рецензируемых журналах, входящих в "Перечень ВАК РФ":

1. Лбова А. К., Васильев М. П. Перспективы разработки фталоцианинсодержащих полимерных материалов. // Химические волокна. 2008. № 3. – С. 38–44.

2. Лбова А. К., Баранцев В. М., Лысенко А. А., Васильев М. П. Особенности термодеструкции полимерных пленок, наполненных нанодисперсиями. //Дизайн. Материалы. Технология. 2008. № 3 (6). – С. 52–56.

3. Баранцев В. М., Лбова А. К., Васильев М. П., Басок М. О. Изменение термических свойств оксазольных полимерных материалов при модификации нанодисперсными наполнителями. // Известия вузов. Технология легкой промышленности. Технический текстиль и волокнистые нанокомпозиты. 2009. № 3. – С. 29–33.

4. Лбова А. К., Васильев М. П. Получение полиморфных кристаллических модификаций металлфталоцианинов и способы их стабилизации в полимерной матрице. // Известия вузов. Технология легкой промышленности. Технический текстиль и волокнистые нанокомпозиты. 2009. № 4. – С. 8–16.

Статья и заявка на патент:

5. Lbova Anastasia, Gutmann Jochen S. Formation and structuural studies of nanocomposites of copper phthalocyanine and polystyrene. Materialien zum wissenschaftlichen Seminar der Stipendiaten der Programme " Michail Lomonosov II" und "Immanuil Kant II" 2009/2010 Moskau, April 2010. P 115 – 118.

6. Лбова А. К., Лысенко В. А., Асташкина О. В., Лысенко А. А., Мельник О. В., Баранцев В. М., Михалчан А. А., Заявка 2010100060 от 11.01.2010 «Полимерная композиция». Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна.

Подписано в печать « 03» ноября 2010. Печать трафаретная.

Усл. печ. л. 2,0. Формат 60х84 1/16. Тираж 100 экз. Заказ 55

Отпечатано в типографии СПГУТД

191028, Санкт-Петербург, ул. Моховая, д. 26