

**В. Н. Серова, Р. А. Идрисов, С. А. Шевцова,
О. А. Морозов, А. В. Ловчев**

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОКРИСТАЛЛЫ ФТОРИДА ПРАЗЕОДИМА

Ключевые слова: полимерные пленки, желатин, нанокристаллы, фторид празеодима, светопропускание, светостойкость, диэлектрические свойства.

Разработана методика получения пленочных материалов на основе желатина (как полимера, обладающего поверхностно-активными свойствами), которые содержат наноразмерные частицы нитрата празеодима. Установлена достаточно высокая светостойкость пленок, а также тенденция к появлению антистатического эффекта, наблюдающаяся с увеличением в нем концентрации нанокристаллов.

Keywords: polymer films, gelatin, nanocrystals, praseodymium fluoride, transmittance, photostability, dielectric properties.

The technique of reception of film materials on the basis of gelatin (as a polymer, possessing surface-active properties), which as a luminophore contain nano-sized nitrate praseodymium particles has been developed. High enough photostability of the films, and also a trend towards the emergence of the antistatic effect observed with the increase of the concentration of nanocrystals have been established.

Введение

Возможность получения материалов с заданными функциональными свойствами при сравнительно низком содержании наполнителя за счет его высокой удельной поверхности определяет большой интерес исследователей к разработке нанокomпозиционных материалов. В нанометровом масштабе частиц возникают качественно новые эффекты, свойства и процессы, определяемые квантовой механикой, размерным квантованием в малых структурах и другими явлениями и факторами [1, 2]. Электронная структура нанонаполнителя ответственна за такие свойства материала, как оптическое поглощение, химическая реакционная способность, электронная проводимость, характеристики электрических и других свойств. В то же время показатели нанокomпозитов существенно и от химической природы среды (матрицы), в которую они введены.

Существенно иные свойства, которые обнаруживают наноструктуры, в отличие от макроразмерного материала, широко используются в практических целях – в современных материалах для оптоэлектроники, медицины, биотехнологии и других областей науки и техники. Как показано в работах [3-7], большой интерес для разработки нанокomпозитов представляют соединения, редкоземельных элементов (РЗЭ), в том числе фториды лантаноидов [8, 9]. Физическими основаниями для этого являются их прозрачность в широкой спектральной области (от 0,2 до 6 мкм), более высокая влагостойкость по сравнению с другими классами веществ, обладающих широким окном пропускания, высокая теплопроводность и т.д.

К настоящему времени в Приволжском федеральном университете освоена методика получения нанокристаллов фторидов РЗЭ, и, в частности, фторида празеодима (PrF₃), большинство полос поглощения которого приходится на видимую область спектра - интервал длин волн $\lambda = 440-480$ нм [10]. Поэтому для получения прозрачных

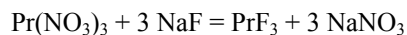
полимерных материалов необходимо использовать матрицу, спектр поглощения которой не должен перекрывать спектр поглощения наноразмерного наполнителя [11].

Достижение стабильных свойств нанокomпозитов возможно лишь при условии сохранения в полимерной матрице равномерного распределения наночастиц и отсутствия их агрегации [12]. Для этого применяют разные способы диспергирования, например, наночастицы заключают в органическую оболочку из молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Целью настоящей работы было получение полимерных пленочных материалов, содержащих нанокристаллы PrF₃. При этом в качестве матрицы для их введения предусматривалось исследовать желатин, как пленкообразующий полимер, который наряду с прозрачностью в видимой области спектра, как известно [13], обладает свойствами ПАВ.

Экспериментальная часть

В работе использовались желатин (ГОСТ 11293-89) и нанокристаллы PrF₃, полученные по реакции взаимодействия нитрата празеодима с фторидом натрия [13]:



Эта реакция протекает в водном растворе при контроле pH (pH = 4-5). Наноразмерный характер (30x50 нм) синтезированных таким образом частиц PrF₃ подтвержден данными атомной электронной микроскопии.

В свежеприготовленный 10%-ный водный раствор желатина вводилось расчетное количество нанокристаллов PrF₃. Диспергирование нанокристаллов в водно-желатиновых растворах проводилось на установке ИЛ100-6/4, позволяющей осуществлять обработку жидких сред ультразвуком.

Полимерные пленки получали путем полива приготовленного полимерного раствора на подложки

из кварцевого стекла или фторопласта. Поверхности названных подложек предварительно обрабатывались (обезжиривались) этиловым спиртом. Полученные образцы выдерживались при комнатной температуре до полного улетучивания растворителя в течение ~12 часов. При этом толщина полученных желатиновых пленок варьировалась от 100 до 380 мкм.

Коэффициент пропускания пленок, нанесенных на кварцевые подложки, измерялся в диапазоне длин волн $\lambda = 250-700$ нм на спектрофотометре СФ-46.

Для изучения стойкости пленок к световому старению образцы подвергались облучению интегральным светом дуговой разрядной ртутной лампы высокого давления ДРТ-240, спектральный диапазон излучения которой приходится на ультрафиолетовую (УФ) область ($\lambda = 240-320$ нм).

Результаты и их обсуждение

С целью получения исходных наноконпозиций были апробированы две методики диспергирования нанопорошка PrF_3 в водно-желатиновом растворе с использованием ультразвука. Первая заключалась в том, что действию ультразвука подвергалась заранее приготовленная дисперсия нанопорошка PrF_3 в водно-желатиновой среде.

Вторая методика отличалась тем, что сначала проводилось ультразвуковое диспергирование данных нанокристаллов в водной среде и лишь после этого в данную дисперсную систему при постоянном перемешивании вводился раствор желатина. При этом невооруженным глазом было видно, что во втором случае образывалась гораздо более устойчивая дисперсная система с более равномерным распределением по объему высокодисперсной фазы. Это объясняется тем, что ультрадиспергирование нанопорошка PrF_3 первоначально в воде происходит наиболее эффективно из-за ее меньшей вязкости (в сравнении с водно-желатиновой средой). Поэтому при последующем растворении в этой дисперсии желатина, как полимерного ПАВ, на поверхности наночастиц образуются гидрофильные слои (оболочки), препятствующие объединению (укрупнению) наночастиц.

Ниже приведены результаты исследования свойств пленочных образцов, полученных при использовании второй методики.

На рис. 1 приведены спектры пропускания полученных полимерных пленок, нанесенных на подложки из кварцевого стекла, который обладает высокой прозрачностью в УФ и видимой областях спектра.

Наличие в пленке наноразмерных частиц PrF_3 проявляется в снижении ее коэффициента пропускания (τ) в названном выше спектральном диапазоне. Это обусловлено рассеянием света пустотами, которые образуются в желатиновой пленке вокруг наночастиц, размеры которых соизмеримы с соответствующими значениями длин волн.

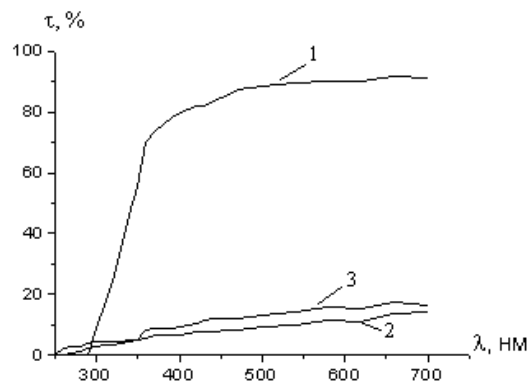


Рис. 1 - Спектры пропускания желатиновых пленок на подложках из кварцевого стекла. Содержание наночастиц PrF_3 , мас. %: 1 – 0; 2 – 2.0; 3 – 1.5

Для оценки стойкости пленок к световому старению определяли относительное изменение (в %) коэффициента пропускания ($\Delta\tau$) по формуле:

$$\Delta\tau = (\tau_0 - \tau_t) \cdot 100 / \tau_0,$$

где τ_0 и τ_t - коэффициент пропускания соответственно до и после УФ облучения образцов.

Кинетику светового старения изучаемых образцов отражает приведенная на рис. 2 зависимость $\Delta\tau$ от продолжительности (t) УФ-облучения образцов, полученная при $\lambda = 350$ нм. Выбор спектральной точки с данным постоянным значением λ обусловлен наблюдающимся на ней наибольшим снижением коэффициента τ пленочных образцов после облучения.

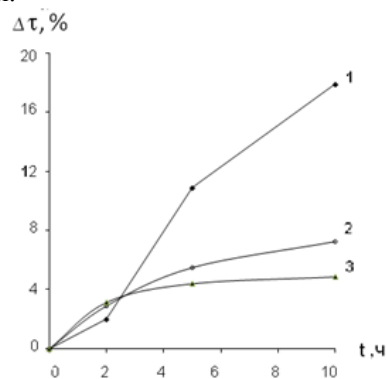


Рис. 2 - Зависимость $\Delta\tau$ от продолжительности УФ облучения желатиновых пленок на подложках из кварцевого стекла. Содержание наночастиц PrF_3 , мас. %: 1 – 0; 2 – 2.0; 3 – 1.5

Как следует из сравнения кинетических кривых рис. 2, пленки, полученные на основе желатина с нанонаполнителем, обладают более высокой светостойкостью в сравнении с чистой желатиновой пленкой, т.к. показатель $\Delta\tau$ в этом случае в 3-4 раза меньше. Кроме того, также видно, что светостойкость пленок повышается при увеличении в них концентрации нанокристаллов, что прослеживается по соответствующему снижению значения $\Delta\tau$.

Для характеристики электрических (диэлектрических) свойств полученных пленок измерены значения их удельного поверхностного электрического сопротивления (ρ_s). В этом случае использовались образцы пленок, которые получали при нанесении исходных пленочных композиций на подложки из фторопласта. Образовавшиеся после сушки пленки с фторопластовой подложки достаточно легко снимались.

Судя по полученным экспериментальным данным, представленным в таблице, увеличение в пленках концентрации наночастиц PrF_3 приводит к появлению антистатического эффекта.

Таблица 1 – Значения удельного поверхностного электрического сопротивления желатиновых пленок

Концентрация PrF_3 , мас. %	ρ_s , Ом
0	$6.4 \cdot 10^{12}$
0.5	$7.3 \cdot 10^{12}$
1.5	$5.7 \cdot 10^{12}$
2.0	$3.4 \cdot 10^{11}$

Представляет интерес дальнейшее совершенствование разработанной методики в плане увеличения концентрации наночастиц, вводимых в полимерную матрицу, с целью достижения наибольших эффектов в изменении оптических, электрических и других свойств получаемого наноконпозиционного материала.

Литература

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2005. - 416 с.
2. Пул Ч. Оуэнс Ф. Нанотехнологии. Пер. с англ. - М.: Техно-сфера, 2006. - 336 с.
3. Анищенко, Е.В. Люминесцентные свойства модифицированных (поли)метакрилатов / Е.В. Анищенко, Е.А. Вайтулевич, М.М. Кулакова, Г.М. Мокроусов //

Электронная промышленность. - 2002. - № 2-3. - С. 114-118.

4. Тайдаков, И.В. Люминесцентные свойства композитных материалов на основе полистирола, полиметилметакрилата и комплекса $\text{Eu}(\text{III})$ с 1-(1,5-диметил-1 Н-пиразол-4-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионом и 1,10-фенантролином / И.В. Тайдаков, Т.И. Андреева, А.Н. Лобанов и др. // Пластические массы. - 2012. - № 8. - С. 21-23.
5. Серова, В.Н. Металлосодержащие сополимеры метилметакрилатата и новые оптические материалы на их основе: обзор / В.Н. Серова, О.П. Шмакова, В.В. Чирков и др. // Вестник Казан. гос. технол. ун-та. – Казань, 1999. – № 1. - С.63-68.
6. Серова, В.Н. От регулирования сополимеризации метакрилатов к разработке новых оптических материалов на их основе: обзор / В.Н. Серова // Вестник Казан.гос. технол. ун-та. - Казань, 2001. - С. 215 - 233.
7. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы: монография./ В.Н. Серова – СПб: Научные основы и технологии, 2011. – 382 с.
8. Кузнецов, С.В. Неорганические нанотриформаты и наноконпозиции на их основе. / С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Е.А. Ткаченко, П.П. Федоров // Успехи химии – 2006. – Т. 75. - № 12. – С. 1193-1211.
9. Mater, J.C., Luminescence properties of Nd^{3+} - doped LaF_3 nanocrystals with a long lifetime in organic solvents. / J. Mater Chem, Wexiu Sun, Xiaoxia Cui, Zhongyue Wang, Wei Wei and Bo Peng – 2012. – V. 22. – P.P. 6990-6993.
10. Tagirov, M.S. Spin Kinetics of ^3He in Contact with Synthesized PrF_3 Nanoparticles / M.S. Tagirov, E.M. Alakshin, R.R. Gazizulin at el. // J. Low Temp. Phys. – 2011 – V. 162. – P. 645–652.
11. Денисюк, И.Ю. Наноструктурирование – способ создания оптических и полупроводниковых сред / И.Ю. Денисюк, А.М. Мешков // Оптический журн. – 2001. – Т. 68. - № 11. – С. 58-66.
12. Бурункова, Ю.Э. Наномодификация полимерных композитов: эффекты структурирования и оптические свойства: автореф. дис. к-та ф.-м. наук / Ю.Э. Бурункова. – СПб., 2008. – 16 с.
13. Дьяконов, А.Н. Химия фотографических процессов; учебник. / А.Н. Дьяконов. - М.: Искусство, 1988. - 272 с.

© В. Н. Серова – д.х.н., проф., каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, vnserova@rambler.ru; Р. А. Идрисов – асп. той же кафедры; С. А. Шевцова – к.х.н., доц. каф. технологии пластических масс КНИУ; О. А. Морозов – к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. каф. радиоспектроскопии и квантовой электроники К(П)ФУ; А. В. Ловчев – к.ф.-м.н., ст. науч. сотр. каф. радиоспектроскопии и квантовой электроники К(П)ФУ.