

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ BRIEF REPORTS

УДК: 538.9

DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-6-615-619

Оптические свойства композиционных материалов на основе поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] и диоксида титана в средней ИК-области

И.А. Белогорохов¹, Л.И. Белогорохова²

¹Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия

²Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

jugqwerty@mail.ru

Композиционные материалы на основе поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] и диоксида титана применяются в оптоэлектронной и химической промышленности. Задача исследования поведения химических связей в композите и влияния неорганической добавки на его свойства актуальна. В работе физические свойства представленных композитов проанализированы с использованием ИК-спектроскопии. Все эксперименты проведены в кислородной атмосфере и при комнатной температуре. Изучены спектральные характеристики сформированных композитов в средней ИК-области и проведена расшифровка спектральных линий поглощения. Показано, что введение диоксида титана в полимерную матрицу не вызывает интенсивных окислительных процессов внутри композита. Обнаружено, что основные линии поглощения, характеризующие вибронные свойства диоксида титана, не претерпевают спектральных сдвигов внутри полимерной матрицы.

Ключевые слова: инфракрасная спектроскопия; композиционные материалы; поглощение; полимеры

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы (проект № 15-32-70017 «мол_а_мос») и Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант МД-2991.2017.3). Разработка и создание композитов выполнены в рамках Государственного задания 2018 года (тема № 45.5 «Создание соединений с заданными физико-химическими свойствами»).

Для цитирования: Белогорохов И.А., Белогорохова Л.И. Оптические свойства композиционных материалов на основе поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] и диоксида титана в средней ИК-области // Изв. вузов. Электроника. – 2018. – Т. 23. – № 6. – С. 615–619. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-6-615-619

Optical Properties of Composite Materials Based on Poly[2-Methoxy-5-(2-Ethylhexyloxy) -1,4-Phenylvinylene] and Titanium Dioxide in Middle IR-Region

I.A. Belogorokhov¹, L.I. Belogorokhova²

¹*Institute of Physiologically Active Compounds of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*

²*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

jugqwerty@mail.ru

Abstract: The composite materials based on poly[2-methoxy-5-(2ethylhexyloxy)-1,4-phenylvinylene] and titanium dioxide are promising for application in the optoelectronic and chemical industries. In connection with this the studies on behavior of chemical bonds in a composite and on the effect of non-organic additive on their properties are urgent. Physical properties of the presented composites have been analyzed using the IR spectroscopy. All experiments have been carried out in the oxygen atmosphere and at room temperature. In the work the spectral characteristics of the formed composites in the middle IR region have been studied and the spectral absorption lines have been deciphered. It has been shown that the introduction of titanium dioxide into the polymer matrix does not cause intensive oxidative processes inside the composite. It has been found that the main absorption lines, characterizing the vibronic properties of titanium dioxide do not undergo the spectral shifts within the polymer matrix.

Keywords: infrared spectroscopy; composite materials; absorption; polymers

Acknowledgements: the work has been supported by the Russian Foundation for Basic Research and the Government of Moscow (project No. 15-32-70017 «mol_a_mos») and the Council on grants of the President of the Russian Federation for state support of young russian scientists and leading scientific schools (Grant MD-2991.2017.3). The development and creation of composites has been carried out within the framework of the State Task of 2018 (subject No. 45.5 «Creating compounds with specified physicochemical properties»).

For citation: Belogorokhov I.A., Belogorokhova L.I. Optical properties of composite materials based on poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy) -1,4-phenylvinylene] and titanium dioxide in middle IR-region. *Proc. Univ. Electronics*, 2018, vol. 23, no. 6, pp. 615–619. DOI: 10.24151/1561-5405-2018-23-6-615-619

Аналитические методы современной химии позволяют проводить научно-поисковые работы с любыми типами материалов [1, 2]. В настоящее время появляются новые классы веществ, во многом отличающиеся от предшествующих своими свойствами [3–5]. Например, органические полупроводники [5, 6] получили широкое распространение в конце прошлого века благодаря своим особым механическим и адаптивным к биологическим объектам свойствам [7]. Однако типичный органический полупроводник имеет недостатки, которых нет у неорганического аналога. Для усиления определенного вида свойств органических полупроводниковых соединений разработаны композиционные материалы функционального значения [8, 9]. Правильно подобранная полимерная матрица композита позволяет в одной структуре учесть полезные свойства нескольких органических или неорганических полупроводников. Особый интерес представляют композиционные материалы для фотовольтаических процессов и неразрушающие методы анализа основных свойств новых материалов. Например, с помощью ИК-спектроскопии можно получать сведения о функциональном покрове твердого тела, состоянии молекул, химически иммобилизованных или сорбированных на поверхности вещества, а также находящихся внутри его объема, благодаря наличию каналов, пор, интервалов между слоями и межзеренных пространств. В

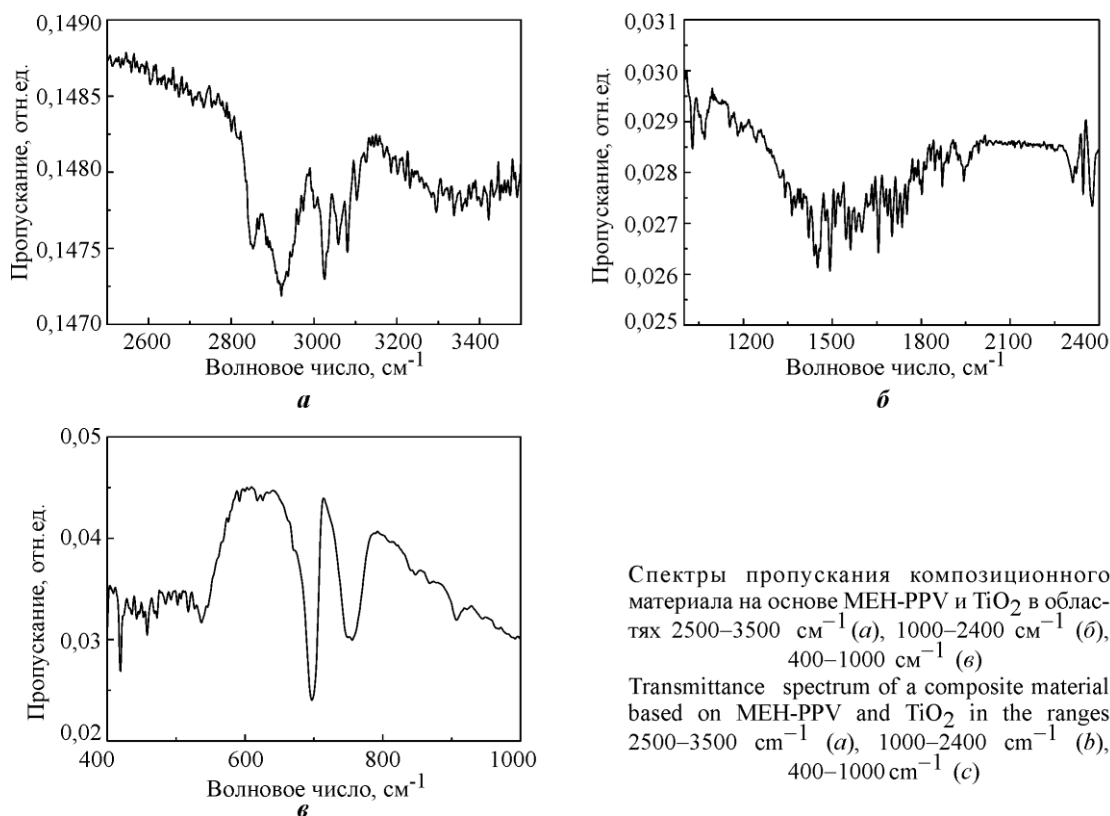
случае композиционного материала подобные сведения могут быть полезны при его использовании для решения существующих технологических задач.

В настоящей работе рассматриваются органические композиционные материалы на основе поли[2-метокси-5-(2-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилена] (МЕН-PPV) и диоксида титана (TiO_2) и исследуются их вибронные характеристики.

Спектры пропускания регистрировались с помощью фурье-спектрометра IFS 113v фирмы «Bruker». Разрешение по волновым числам составляло не менее 1 см^{-1} . Для создания исследуемых образцов использовались МЕН-PPV и нанокристаллы TiO_2 . Для придания дополнительного объема и прочности в состав матрицы добавлялись молекулы полистирола.

Размер частиц в образце значительно влияет на качество получаемых спектров из-за процессов рассеяния излучения, которые приводят к изменению угла наклона базовой линии и появлению сильных шумов в ИК-спектрах. Чтобы избежать эффекта рассеяния, частицы в порошке анализируемого образца должны иметь размер не более 1 мкм. Порошки TiO_2 , используемые в работе, получены АО «Гиредмет», там же разработана оригинальная технология низкотемпературного синтеза наноразмерного порошка TiO_2 со средним размером частиц от 10 до 100 нм. Содержание основных примесей следующее: SiO_2 – 0,002 %; Fe – 0,001 %; Al – 0,001 %; V – 0,001 % [10].

Спектры пропускания исследуемых материалов представлены на рисунке.



Использование полимерных молекул в исследуемых гетеросистемах необходимо для улучшения их механических свойств. Специфическим свойством полимеров, наиболее важным для физики, является высокоэластичность, т.е. способность испытывать большие упругие деформации, достигающие сотен процентов при малом модуле упругости. В качестве добавки применялся TiO_2 , поскольку данный материал характеризуется каталитическими свойствами [9] и может легко переводить в возбужденное состояние расположенные рядом молекулы.

Линии поглощения в области 3400 см^{-1} (рисунок а) могут соответствовать валентным О–Н-колебаниям. Наличие подобной линии поглощения означает, что внутри полимерной мат-

рицы происходят химические процессы, например гидролиз эфирных связей с образованием спиртовых групп. Отметим, что при уменьшении концентрации TiO_2 в полимерной матрице величина поглощения в области 3400 см^{-1} становится меньше. Таким образом, можно предположить, что количество вводимых в полимерную матрицу неорганических примесей приводит к изменению скорости химических процессов, проходящих во всем объеме композиционного материала.

Серия спектральных линий расположена в интервале $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ (см. рисунок *а*). Минимумы пропускания обнаружены в областях 3125 , 3103 , 3080 , 3025 см^{-1} . Все минимумы характеризуются малыми значениями интенсивности поглощения (меньше 1%) и имеют сложную структуру. Природа их происхождения связана с валентными колебаниями CH_2 - и CH_3 -групп. Минимум поглощения в области 3058 см^{-1} отвечает транс-винильным валентным C-H колебаниям. Линии в областях 2958 , 2925 , 2860 см^{-1} характеризуют симметричные C-H_3 , C-H и C-H_2 валентные моды.

Минимумы поглощения в областях 2311 , 2322 , 2377 см^{-1} характеризуют вибронные свойства нанокристаллов TiO_2 (рисунок *б*). Линия в области 1740 см^{-1} отвечает колебаниям эфирных групп, но в литературе по спектроскопии указанный минимум соотносят с колебаниями групп карбоновой кислоты [11]. Валентные C=C колебания фенильных групп проявляют вибронные свойства в диапазоне $1400\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Мода в области 1464 см^{-1} отвечает несимметричным колебаниям C-H_2 алкильных групп. Валентные колебания C-O-C групп наблюдаются в областях 1355 и 1255 см^{-1} . Валентные колебания фенольной OH -группы присутствуют в спектре поглощения в области 1204 см^{-1} . Минимум поглощения в области 1040 см^{-1} отвечает валентным колебаниям OH -группы при первичном атоме углерода в 2-этилгексаноле, образующемся в ходе гидролиза эфирной связи в МЕН-PPV.

В области 969 см^{-1} (рисунок *в*) присутствует линия поглощения, отвечающая C-H деформационным колебаниям. При нагреве или другом стороннем воздействии данная линия поглощения характеризует транс-изомерию полимерной матрицы. Внеплоскостные колебания углерод-водородных групп наблюдаются на 858 см^{-1} . О наличии неорганических нанокристаллов внутри полимерной матрицы свидетельствует наличие в спектре пропускания монотонной составляющей в области $600\text{--}1000\text{ см}^{-1}$, включающей две сильные линии поглощения в областях 697 и 755 см^{-1} .

В результате исследования впервые получены спектры поглощения композитных материалов на основе МЕН-PPV и TiO_2 в диапазоне $400\text{--}3500\text{ см}^{-1}$. Полная расшифровка основных линий поглощения в средней ИК-области показала, что данные линии характеризуют вибронные свойства полученных композитов. Спектральные координаты линий поглощения основных молекулярных групп определяют свойства как нанокристаллов TiO_2 , так и полимерной матрицы.

Установлено, что введение нанокристаллов TiO_2 в полимерную матрицу на основе МЕН-PPV приводит к образованию химически устойчивых композиционных материалов. Описание линий поглощения в диапазоне $400\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ показало, что наличие нанокристаллов TiO_2 внутри полимерной матрицы способствует возникновению локальных окислительных реакций, не приводящих к разрушению композита.

Литература

1. Scott J.C., Bozano L.D. Nonvolatile memory elements based on organic materials // *Advanced Materials*. – 2007. – Vol. 19. – P. 1452 – 1463.
2. Prime D., Paul S. Overview of organic memory devices // *Philosophical Transactions of Royal Society A*. – 2009. – Vol. 367. – P. 4141–4157.
3. Driscoll T., Pershin Y. V., Basov D. N., Ventra M. Di. Chaotic memristor // *Appl. Phys. A*. – 2011. – Vol. 102 – P. 885–889.
4. Chua L.O. Memristor-the missing circuit element // *IEEE transactions on Circuit Theory*. – 1971. – Vol. 18. – P. 507–519.
5. Chua L.O., Kang S.M. Memristive devices and systems // *Proceedings of IEEE*. – 1976. – Vol. 64. – P. 209–223.
6. Yu S., Liang J., Wu Y., PhilipWong H-S. A compact SPICE model for carbon-nanotube field-effect transistors including nonidealities and its application. Part I: Model of the intrinsic channel region // *Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 21. – P. 465202–465208.

7. Галыгин В.Е., Баронин Г.С., Таров В.П., Завражин Д.О. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов. – Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2012. – 180 с.
8. Nalwa H.S. Supramolecular photosensitive and electroactive materials // Stanford Scientific Corporation Los Angeles. California. – 2001. – 995 p.
9. Каталитические реакции на поверхности мезопористых пленок диоксида титана с иммобилизованной гидрогеназой / Горенберг А.А., Костров А.Н., Саркисов О.М. и др. // Труды МФТИ. – 2009. – Т. 1. – С. 41 – 48.
10. АО «ГИРЕДМЕТ»: [сайт]. Нанокристаллический диоксид титана. – URL: <http://rusnanonet.ru/nns/17053/goods/?page=43299> (дата обращения: 03.04.2018).
11. Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учеб. пособие. – Горно-Алтайск: РИО Горно-Алтайского университета, 2009. – С. 61.

Поступило 24.04.2018 г.; принято к публикации 25.09.2018 г.

Белогорохов Иван Александрович – доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник Института физиологически активных веществ Российской академии наук (Россия, 142432, г. Черноголовка, Северный пр., д. 1), jugqwerty@mail.ru

Белогорохова Любовь Ивановна – кандидат физико-математических наук, научный сотрудник физического факультета Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова (Россия, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2).

References

1. Scott J.C., Bozano L.D. Nonvolatile Memory Elements Based on Organic Materials. *Advanced Materials*, 2007, vol. 19, pp. 1452–1463.
2. Prime D., Paul S. Overview of organic memory devices. *Philosophical Transactions of Royal Society A*, 2009, vol. 367, pp. 4141–4151.
3. Driscoll T., Pershin Y.V., Basov D.N., Ventra M.Di. Chaotic memristor. *Appl. Phys. A*, 2011, vol. 102, pp. 885–889.
4. Chua L.O. Memristor-The Missing Circuit Element. *IEEE Transactions on circuit theory*, 1971, vol. 18, pp. 507–519.
5. Chua L.O., Kang S.M. Memristive devices and systems. *Proceedings of IEEE*, 1976, vol. 64, pp. 209–223.
6. Yu S., Liang J., Wu Y., PhilipWong H-S. A compact SPICE model for carbon-nanotube field-effect transistors including nonidealities and its application. Part I: Model of the intrinsic channel region. *Nanotechnology*, 2010, vol.21, pp. 465202–465208.
7. Galygin V.Ye., Baronin G.S., Tarov V.P., Zavrazhin D.O. *Modern technologies of production and processing of polymer and composite materials*. Tambov, Publishing house FGBOU HPE «TSTU», 2012. 180 p. (in Russian).
8. Nalwa H.S. *Supramolecular photosensitive and electroactive materials*. Stanford Scientific Corporation Los Angeles. California, 2001. 995 p.
9. Gorenberg A.A., Kostrov A.N., Sarkisov O.M., Nadtochenko V.A., Nikandrov V.V. Catalytic reactions on the surface of mesoporous films of titanium dioxide with immobilized hydrogenase. *Trudy MFTI = The works of MFTI*, 2009, vol. 1, pp. 41–48. (in Russian).
10. JSC GIREDMET. *Nanocrystalline Titanium Dioxide*. Available at: <http://rusnanonet.ru/nns/17053/goods/?page=43299> (accessed 03.04.2018). (in Russian).
11. Anisimova N.A. *Textbook on Organic Chemistry. Identification of organic compounds*. Gorno-Altai. RIO of the Gorno-Altai University Publ., 2009. P. 61. (in Russian).

Submitted 24.04.2018; Accepted 25.09.2018

Information about the authors:

Ivan A. Belogorokhov – Dr. Sci. (Phys.-Math.), Leading Researcher, Institute of Physiologically Active Compounds Russian Academy of Sciences (Russia, 142432, Chernogolovka, Severniy proezd, 1), jugqwerty@mail.ru

Lyubov I. Belogorokhova – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Science Researcher of the Physics Department, Lomonosov Moscow State University (Russia, 119991, Moscow, GSP-1, Leninskiye Gory, 1-2).