

*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**

Санкт-Петербург  
2010

Работа выполнена на кафедре наноструктурных, волокнистых и композиционных 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<sup>00</sup> 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 СПбГУТД: <http://www.sutd.ru>.

Автореферат разослан " \_\_\_ " 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 (МРС) 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  $\pi$ - $\pi$  стейкингов фталоцианиновых колец, которые обеспечивают эффективный перенос 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-*p*-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) ( $CuPct-Bu$ ) молекулярных неупорядоченных ассоциатов, а из растворов полистирола в циклогексане формируются наноглы  $CuPct-Bu$  кристаллической структуры. Показано, что увеличение температуры раствора полистирола в циклогексане до 60 °С позволяет увеличить содержание нанокристаллов  $CuPct-Bu$  до 70%.

4. Кристаллическая структура  $CuPct-Bu$  в полистироле обуславливает большее значение электропроводности композитной пленки  $CuPct-Bu$ -полистирол. Электроперенос зарядов в композите  $CuPct-Bu$ -полистирол осуществляется благодаря образованию единой сетки нанокристаллов  $CuPct-Bu$ . Показано, что анизотропия электропроводности нанокристаллов  $CuPct-Bu$  определяет анизотропию электропроводности самих нанонанокомпозитов в перпендикулярном и параллельном направлениях к плоскости пленки. С увеличением концентрации кристаллов  $CuPct-Bu$  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 фталоцианиносодержащих полимерных матриц.

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

полистирол со значением удельной электропроводности  $5,4 \times 10^{-8}$  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-Петербург, 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 фталоцианин-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.

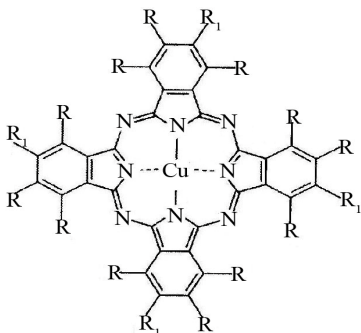
**Глава 2 Методическая часть** содержит подробное описание и обоснование объектов и методов исследования, а также характеристику использованных инструментальных методов анализа.

**Глава 3** отражает исследования структурных превращений металлокомплексов фталоцианина в протонодонорном и апротонных органических растворителях. Для исследования структурной ассоциации металлфталоцианинов 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  $29,5 \times 10^3$  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 обуславливается 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 батохромное смещением Q-полосы на 84 и 93 нм соответственно, относительно  $CuPc$ , а для  $CuPcP$  на 1 нм. Полоса Sore 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  $\pi-\pi$  электронных взаимодействий между макрогетероциклами, и может приводить к формированию упорядоченных ассоциатов с плотной упаковкой молекул в них.

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

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

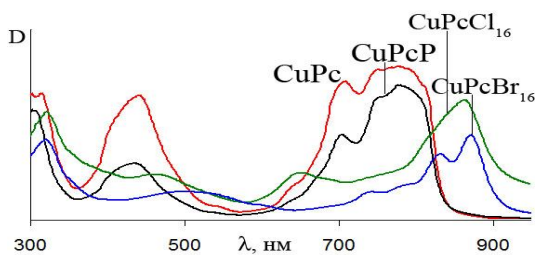


Рис. 2 ЭСП растворов МРС в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Табл. 1. Параметры ЭСП растворов МРС в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

МРС	Полоса поглощения λ <sub>макс</sub> , нм (отношение интенсивностей)	
	Q-полоса; Спутник Q-полосы	Полоса Core
CuPc	778,1; 706,4; (1,1)	315,6
CuPcCl <sub>16</sub>	862,9; –	326,6
CuPcBr <sub>16</sub>	869,0; 831,0; (1,2)	319,6
CuPcP	779,1; 753,2; (1,1)	307,6

Табл. 2. Параметры ЭСП *CuPct-Bu*

Растворитель	Полоса поглощения λ <sub>макс</sub> , нм (отношение интенсивностей)	
	Q-полоса; Спутник Q-полосы	Полоса Core
CHCl <sub>3</sub>	680,3; 610,1; (6,44)	345,6
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	675,9; 619,4; (6,55)	335,9
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	674,3; 613,7; (2,00)	330,5

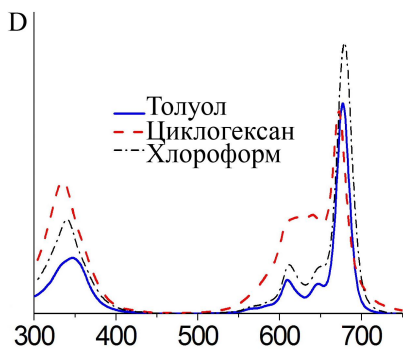


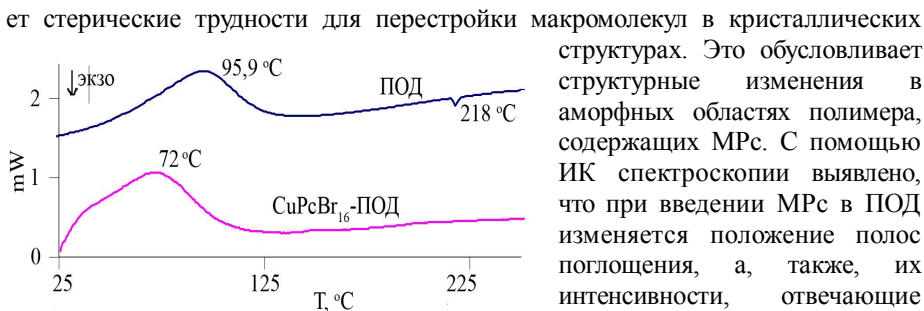
Рис. 3 ЭСП растворов *CuPct-Bu*

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

С помощью ИК спектроскопии установлено, что при введении МРС в ПОД происходит изменение отношения оптических плотностей полос 1190, 1240 см<sup>-1</sup> и 1570, 1590 см<sup>-1</sup>, отвечающих колебаниям групп (ν<sub>ассм.</sub> (=C–O–C), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C=N(+)-) (табл. 3).

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



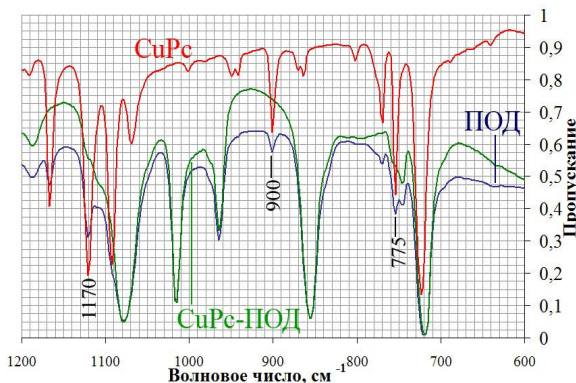


**Рис. 4** ДСК термограмма ПОД и МРС-ПОД

**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 <sub>16</sub> -ПОД	1	1,18
CuPcBr <sub>16</sub> -ПОД	1	0,8
CuPcP-ПОД	1,14	0,84

оси их упаковки в ассоциате (Pc 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



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

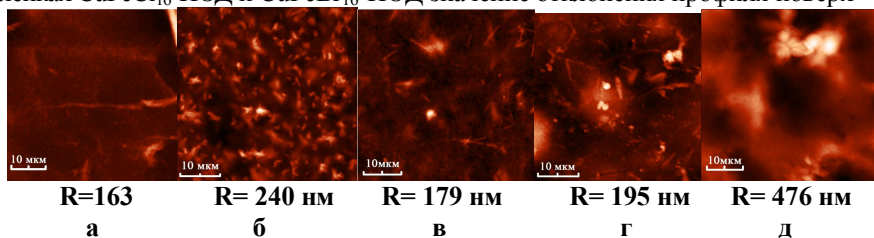
CuPc и CuPcP, не изменяется после их введения в ПОД и соответствует кристал-

лической структуре. При введении CuPc и CuPcP в ПОД происходит смена типа полиморфной кристаллической модификации с  $\alpha$  на  $\beta$ , что сопровождается увеличением отношений оптических плотностей полос в ИК-спектрах CuPc-ПОД CuPcP-ПОД. Структура CuPcCl<sub>16</sub>, CuPcBr<sub>16</sub> в ПОД отличается от структуры исходных CuPcCl<sub>16</sub>, CuPcBr<sub>16</sub>, и соответствует молекулярным неупорядоченным ассоциатам металлокомплексов.

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 <sub>16</sub>	$D_{760}/D_{950}$ 1	$D_{950}/D_{1150}$ 0,4	$D_{760}/D_{1150}$ 0,4
CuPcCl <sub>16</sub> -ПОД	$D_{750}/D_{950}$ 0,42	$D_{950}/D_{1150}$ 3,1	$D_{760}/D_{1150}$ 0,4
CuPcBr <sub>16</sub>	$D_{615}/D_{795}$ 0,42	$D_{615}/D_{920}$ 3,2	$D_{615}/D_{920}$ 1,3
CuPcBr <sub>16</sub> -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 асимметрии был оценен средний размер включений металлокомплексов, равномерность их распределения в пленке, а также полидисперсность размеров фталоцианиновых включений.

Наибольшая полидисперсность размеров включений металлокомплексов наблюдается в CuPcCl<sub>16</sub>-ПОД, наименьшая в пленке с CuPcP-ПОД (рис. 6). В пленках CuPcCl<sub>16</sub>-ПОД и CuPcBr<sub>16</sub>-ПОД значение отклонения профиля поверх-



**Рис. 6** АСМ снимки поверхности пленок а – ПОД; б – CuPc-ПОД; в – CuPcCl<sub>16</sub>-ПОД; г – CuPcBr<sub>16</sub>-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 помощью термогравиметрического (ТГА) дифференциального термического (ДТГ) и дифференциального термогравиметрического анализ (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

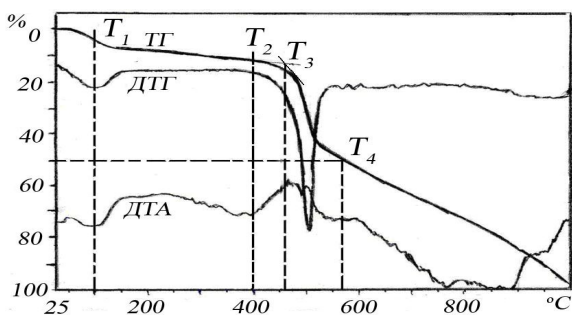


Рис. 7 Кривые ТГА и ДТА для CuPcBr<sub>16</sub>-ПОД

Табл. 6 Параметры образцов

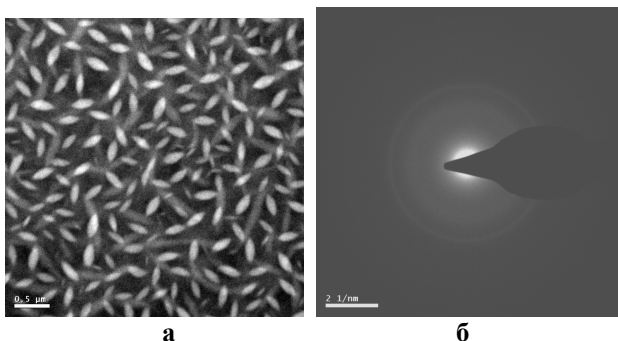
Образец	$E_a$ , кДж/моль	КИ, %
ПОД	30	19,0
CuPc-ПОД	152	22,4
CuPcCl <sub>16</sub> -ПОД	172	22,9
CuPcBr <sub>16</sub> -ПОД	184	23,6

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.

Исследованы свойства волокнистых материалов МРС-ПОД. Было установлено, что по термостойкости модифицированные волокна превосходят волокна

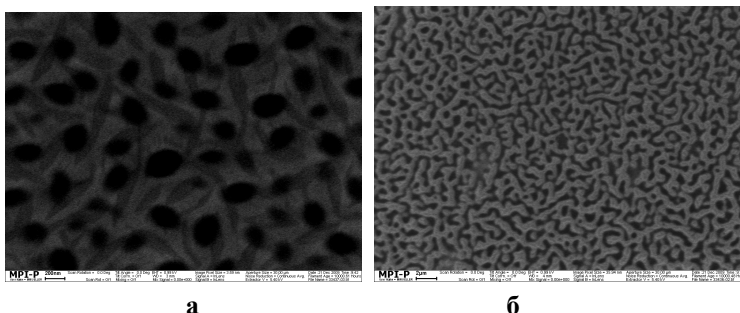
чистого ПОД. Введение металлфталоцианинов в полиоксадиазол приводит к изменению цветовой гаммы материала от желтой до сине-зеленых тонов различной интенсивности, в зависимости от степени наполнения полимера металлокомплексом, что расширяет ассортимент получаемого материала и делает его привлекательным 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-*Bu* в полистирольных пленках, полученных из растворов в толуоле, хлороформе и трихлорэтилене соответствует молекулярным неупорядоченным ассоциатам. Наноиглы CuPc-*Bu* в пленке, полученной из растворов в циклогексане, обладают кристаллической структурой. Дифракционная картина кристаллической структуры CuPc-*Bu* приведена на рис. 8б. Было найдено, что из раствора полистирола в циклогексане при 25 °C с содержанием CuPc-*Bu* до



**Рис. 8 а** – изображение просвечивающей электронной микроскопии композита с наноиглами *CuPct-Bi*; **б** – соответствующая дифракционная картина

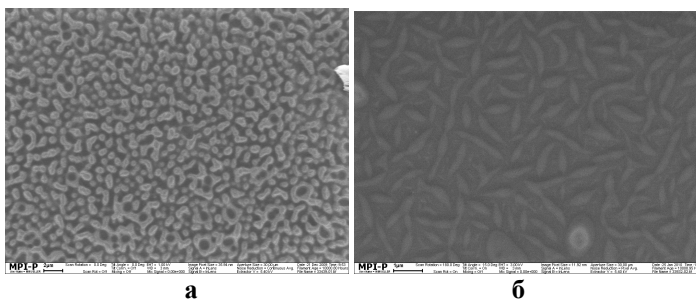
20 % масс. формируются пленки *CuPct-Bi*-полистирол, содержащие наноиглы со средними размерами до 216 нм (рис. 9а). При содержании *CuPct-Bi* выше 20 % масс. формируются композиты неоднородной структуры, не обладающие единой



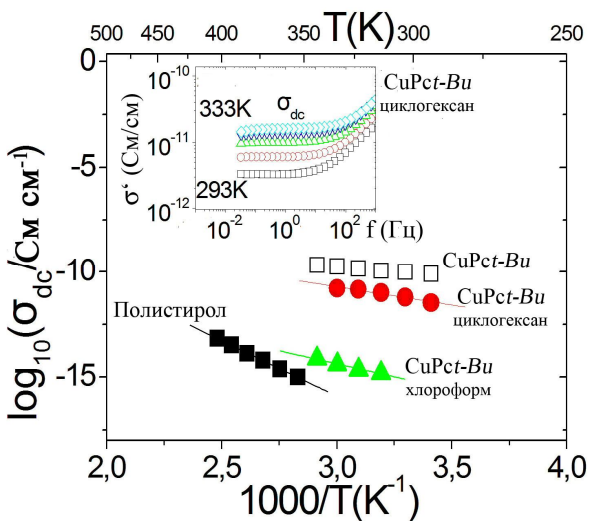
**Рис. 9 СЭМ** изображения поверхностей нанокompозитных пленок, полученных из растворов в циклогексане с содержанием *CuPct-Bi* масс. %: **а** – 20; **б** – 30

целостностью (рис. 9б). 20 % масс. содержание *CuPct-Bi* 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 *CuPct-Bi* 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 ( $\sigma_{dc}$ ) 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  $\sigma_{dc}$  от температуры на данном



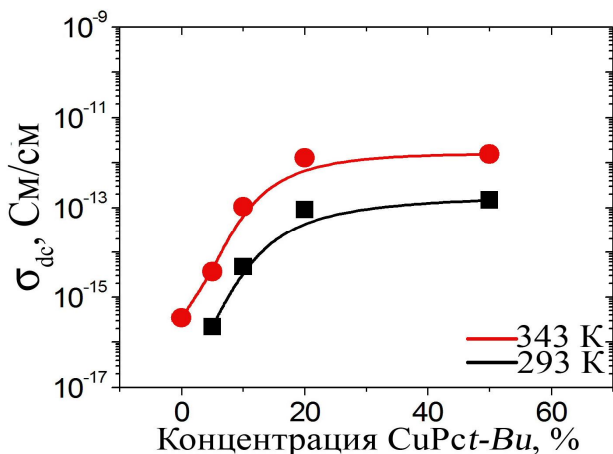
**Рис. 10** СЭМ изображения поверхностей нанокompозитных пленок с 70 масс. % содержанием CuPct-Bu, полученных из растворов в циклогексане при: а – 25 °С; б – 60 °С



**Рис. 11** Температурная зависимость удельной электропроводности образцов

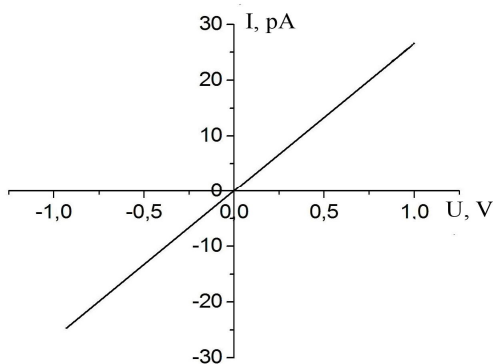
электропроводности для чистого CuPct-Bu, и на 4 порядка выше соответствующего значения для CuPct-Bu в пленке, полученной из раствора в хлороформе ( $3,6 \times 10^{-16}$  См/см). Это объясняется тем, что кристаллическая структура CuPct-Bu способствует более быстрому электропереносу заряда в материале. Установлено, что электроперенос зарядов в системах CuPct-Bu/ПС происходит по системе нанокристаллов CuPct-Bu, которые либо соприкасаются, как и в поликристаллической пленке чистого CuPct-Bu, либо отделены друг от друга тонкими слоями полистирола, не препятствующими туннелированию электронов (рис. 12). Значения электропроводности CuPct-Bu нанокристаллов в полистироле, полученные из вольтамперных измерений пленок с использова-

участке для всех образцов подчиняется закону Аррениуса (рис. 11). Значения удельной электропроводности CuPct-Bu в полимерных пленках, полученных из растворов в циклогексане и хлороформе находятся между значениями электропроводности чистой полистирольной пленки и чистого CuPct-Bu. Значение  $\sigma_{dc}$  фталоцианиновых включений в пленке, полученной из раствора в циклогексане ( $3,4 \times 10^{-12}$  См/см) близко к значению элект-



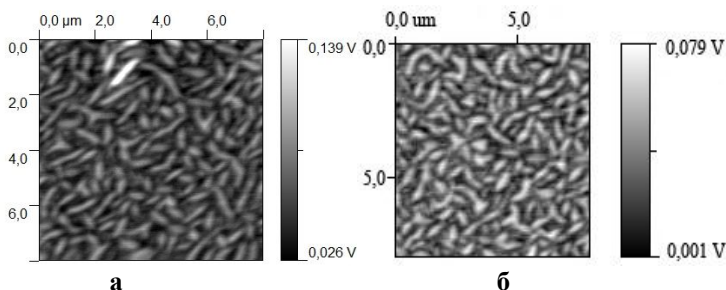
**Рис. 12** Зависимость удельной электропроводности композитов от концентрации CuPct-Bu

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



**Рис. 13** Вольтамперные характеристики композита с наноглами CuPct-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).



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

## Выводы

1. Научно обоснованы структурные превращения медных комплексов фталоцианинов в поли-*p*-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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, в то время как структура молекул CuPcCl<sub>16</sub> и CuPcBr<sub>16</sub> препятствует формированию ассоциатов. С помощью ИК спектроскопии показано, что CuPcCl<sub>16</sub>, CuPcBr<sub>16</sub> 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<sub>16</sub>-ПОД и CuPcBr<sub>16</sub>-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. CuPct-Bu в растворах толуола и хлороформа присутствует в молекулярной форме, в то время как в циклогексане CuPc-Bu склонен к образованию ассоциатов. Кластеры CuPct-Bu в нанонанокompозитах CuPct-Bu-полистирол, полученных из растворов в толуоле, хлороформе и трихлорэтилене соответствуют молекулярным неупорядоченным ассоциатам, в то время как наноиголь CuPct-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 CuPct-Bu в полистироле возрастает с 20 до 70% масс.

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

нанокристаллов *CuPct-Bi* предопределяет анизотропию электропроводности нанонаноконкомпозитов в перпендикулярном и параллельном направлениях к плоскости пленки. С увеличением содержания кристаллов *CuPct-Bi* 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 оксазолных полимерных материалов при модификации нанодисперсными наполнителями. // Известия вузов. Технология легкой промышленности. Технический текстиль и волокнистые наноконкомпозиты. 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 наноконкомпозиты. 2009. № 4. – С. 8–16.

**Статья и заявка на патент:**

5. Lbova Anastasia, Gutmann Jochen S. Formation and structural studies of nanocomposites of copper phthalocyanine and polystyrene. Materialien zum wissenschaftlichen Seminar der Stipendiaten der Programme " Michail Lomonosov II" und "Immanuel 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.