

А. А. Князев, Ю. А. Урюпина, А. С. Крупин,
Е. Ю. Молостова, Ю. Г. Галяметдинов

СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ПММА И МЕЗОГЕННОГО КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ

Ключевые слова: композит, комплекс европия, ПММА, люминесценция.

На основе полиметилметакрилата (ПММА), допированного мезогенным комплексом Eu (III), получена наноструктурированная пленка, эффективно преобразующая УФ-излучение в видимое красное. Пленка практически полностью поглощает УФ-излучение и имеет селективное поглощение в видимой и ИК-области. Интенсивность пропускания видимого света возрастает с увеличением длины волны. Пленка обладает высокой степенью пропускания (70-80%) красного и ИК-света, что позволило получить практически прозрачный эффективный светотрансформирующий материал при сравнительно малых концентрациях комплекса Eu(III) в ПММА.

Keywords: light converting film,, europium complex, PMMA, luminescence.

Nanostructured effectively converts UV radiation into visible red film on the basis of polymethylmethacrylate (PMMA) doped by mesogenic Eu (III) complex has been obtained. The film is almost completely absorbs the UV radiation, and has the selective absorption in the visible and infrared area. The intensity of the visible light transmittance increases with the wavelength. The film has a high transmittance (70-80 %) of the red and infrared light that is allowed to receive effective transparent light-converting material at relatively low concentrations of the complex Eu (III) in PMMA.

Введение

Полимеры с внедренными металлами вызывают повышенный интерес в течение последних десятилетий. Это обусловлено тем, что в материалах такого типа изменяются свойства как полимера, так и металла. Модифицированные данным образом полимеры проявляют особые оптические или электрические свойства. [1]

Одними из перспективных материалов в данном аспекте являются координационные соединения европия(III), зарекомендовавшие себя в качестве эффективных красных излучателей, поскольку они генерируют монохроматический свет с длиной волны 613 нм [2-4]. Кроме прочего, европий применяется для люминесцентного зондирования структуры различных природных и синтетических объектов [5]. Исследование его спектрально-люминесцентных характеристик оказывается весьма полезным при изучении функциональных возможностей материалов, в том числе материалов на полимерной основе [6]. Такие материалы в настоящее время широко востребованы в качестве светотрансформирующих покрытий [7]. В полимерной матрице европий (III) может находиться в различном координационном окружении, которое при выборе соответствующего способа синтеза материала формируется в исходном жидком растворе и во многом зависит от его состава [8].

Среди полимеров наиболее часто применяется полиметилметакрилат (ПММА), благодаря его особым механическим и физико-химическим свойствам [9]. ПММА является одной из наиболее хорошо изученных полимерных матриц, так как он имеет низкое оптическое поглощение, высокую прозрачность (светопропускание 92%) и малую стоимость [10].

Экспериментальная часть

СНЭ элементный микроанализ был проведен на элементном анализаторе CE Instruments EA-1110. Пропускание пленки было измерено на UV-Vis спектрофотометре Perkin Elmer Lambda-35. Спектр люминесценции был снят на спектрофлюориметре Cary Eclipse Varian.

Лиганд 1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион был получен по методике, описанной в [11].

Трис[1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-дион]-[2,2'-бипиридин]европия был синтезирован по стандартной методике [12-16]. К горячему спиртовому раствору, содержащему 0.103 г (0.3 ммоль) β-дикетона (1-(4-(4-пропилциклогексил)фенил)октан-1,3-диона), 0.016 г (0.1 ммоль) 2,2'-бипиридина и 0.017 г (0.3 ммоль) КОН, при перемешивании медленно прикапывался спиртовой раствор 0.038 г $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.1 ммоль). Выпавший осадок желтого цвета отфильтровывался в горячем виде, промывался этанолом и высушивался под вакуумом. Выход 0.92 г (69 %), $t_{\text{пл.}} = 121^\circ\text{C}$. $\text{C}_{79}\text{H}_{107}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_3\text{Eu}$. Найдено, %: С, 67.81; Н, 7.22; N, 1.79. Вычислено, %: С, 68.39; Н, 6.49; N, 1.90.

Пленку смеси получали по стандартной методике [9]. К навеске комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{bpy}$ добавлялся динитрил изомаляной кислоты (инициатор) в количестве 1,0% от массы мономера. Затем к полученной смеси добавлялся ММА. Полученный раствор заливался в специальную установку, состоящую из двух параллельных стеклянных пластин, между которыми помещалась резиновая прокладка, прочно укрепленная специальными зажимами. Полимеризацию раствора проводили в течение 4 часов при 70°C .

Результаты и обсуждение

В работе описывается получение нового светотрансформирующего материала на основе полимерной матрицы (ПММА) и мезогенного комплекса Eu(III), трансформирующего УФ-излучение в красное.

Структура лигандов комплекса Eu(III) была подобрана с учетом диаграммы Яблонского [17,18] и позволяла добиться эффективного переноса энергии на ион Eu(III) [19]. Наличие гибких алкильных заместителей обеспечивало хорошую растворимость в MMA и, соответственно, равномерное распределение в пленке ПММА. Синтез мезогенного аддукта трис (β-дикетонанта) европия (III) с 2,2'-бипиридином (рис. 1) проводили по методике, описанной ранее. Состав и строение комплекса подтверждены данными элементного анализа и спектрами люминесценции.

На основе полимерной матрицы (ПММА) методом *in situ* были получены пленки, содержащие 1% мезогенного комплекса Eu(III). Пленку получали путем полимеризации MMA и растворенного в нем комплекса Eu.

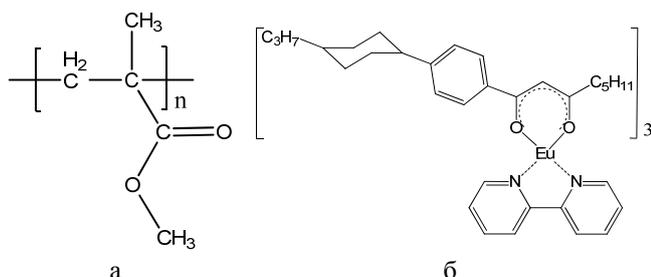


Рис. 1 – Структурная формула ПММА (а) и комплекса европия (III) (б)

Из спектра пропускания (рис. 2) видно, что пленка практически полностью поглощает УФ-излучение и имеет селективное поглощение в видимой и ИК-области. Интенсивность пропускания видимого света возрастает с увеличением длины волны. Пленка обладает высокой степенью пропускания (70-80%) красного и ближнего ИК-диапазона (рис. 2).

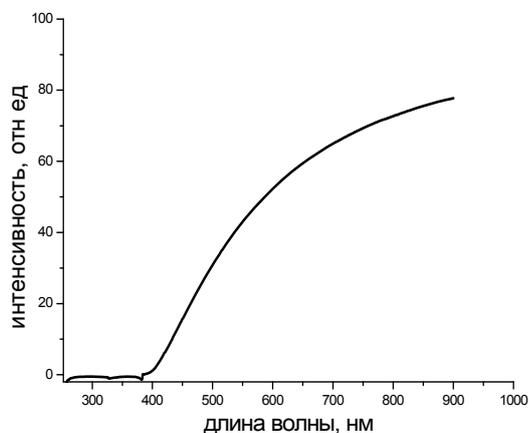


Рис. 2 – Светопропускание пленки Eu(CPDK₃₋₅)₃Br₃ в ПММА

Для пленки смеси максимуму возбуждения соответствует длина волны 393 нм, по сравнению со спектром раствора область возбуждения более широкая и появляется два дополнительных пика на 256 и 266 нм (рис.3), это, по видимому, связано с переносом энергии с ПММА на комплекс европия. Для детального изучения процесса переноса энергии был снят спектр возбуждения пленки ПММА на длине волны излучения 400 нм, соответствующей максимуму возбуждения комплекса.

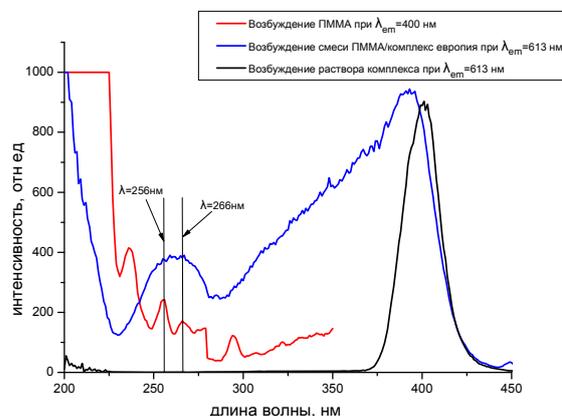


Рис. 3 – Спектры возбуждения пленки ПММА с комплексом Eu(CPDK₃₋₅)₃Br₃, пленки ПММА и раствора индивидуального комплекса

На спектре возбуждения ПММА на длине волны излучения 400 нм присутствуют пики на 256 и 266 нм, что доказывает перенос энергии с полимера на комплекс.

Как видно из сравнения спектров люминесценции пленки и раствора (рис. 4) дихроичное отношение пленки ПММА с комплексом Eu практически идентичное с раствором индивидуального комплекса, что говорит о хорошем поглощении иона европия в смеси.

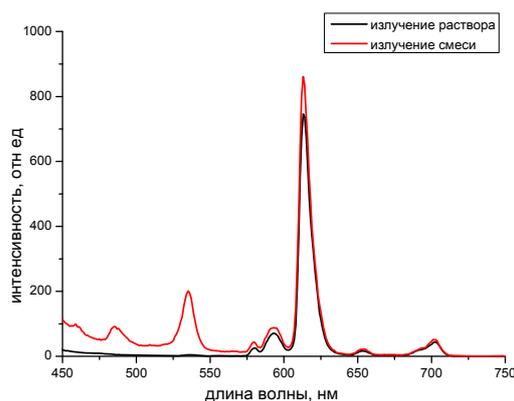


Рис. 4 – Спектры излучения смеси и раствора индивидуального комплекса

Заключение

Получена новая светотрансформирующая пленка, эффективно преобразующая УФ-излучение в видимое красное. Пленка обладает высокой степенью пропускания (70-80%) красного и ИК-света, что позволило получить практически

прозрачный эффективный светопреобразующий материал при сравнительно малых концентрациях комплекса Eu(III) в ПММА. Данная технология может быть применена в устройствах преобразования света, а также в сельском хозяйстве в качестве материала теплиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ гос.контракт № 14.513.11.0129.

Литература

1. М.А. Лазарев, Н.Н. Смирнова, А.В. Будруев, Е.В. Гераськина, И.С. Ильичев, Д.Ф. Гришин, *Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского*, **1**, 1, 77–82 (2012)
2. Н.С. Ахметов *Общая и неорганическая химия. -4-е изд.*, Высш. школа, Москва, 2001, 743 с.
3. М.А. Каткова, А.Г. Вихтуновский, М.Н. Бочкарев *Успехи химии*, **74**, 12, 1193-1215 (2005).
4. В.Ф. Золин, Л.Г. Коренева *Редкоземельный зонд в химии и биологии*. Наука, Москва, 1980. 350 с.
5. А.В. Егорова, Ю.В. Скрипинец, Д.И. Александрова, В.П. Антонович, *Методы и объекты химического анализа*, **5**, 4, 180-201 (2010);
6. K. Binnemans, *Chem. Rev.*, **109**, 9, 4283-4374 (2009);
7. L.-H. Wang, W. Wang, W.-G. Zhang, E.-T. Kang, W. Huang, *Chem. Mater.* **12**, 2212-2213 (2000)
8. Е.В. Кузнецов *Альбом технологических схем производства полимеров и пластических масс на их основе*, Химия, Москва, 1976, 108 с.
9. А. Р. Хачатрян, А. О. Тоноян, С. П. Давтян, *Химический журнал Армении*, **55**, 3, 180-187 (2002).
10. Ю.Д. Семчиков *Высокомолекулярные соединения. Учебник для ВУЗов. 2-е изд.* Издательский центр Академия, Москва, 2005, 368 с.
11. А.А. Князев, В.И. Джабаров, Д.В. Лапаев, В.С. Лобков, В. Хаазе, Ю.Г. Галяметдинов, *Журнал общей химии*, **80**, 4, 594–598 (2010).
12. Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Д.В. Лапаев, А.С. Крупин, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **7**, 97-100, (2012).
13. А.С. Крупин, Е.Ю. Молостова, А.А. Князев, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник Казанского Технологического Университета*, **13**, 28-30, (2012).
14. V.I. Dzhabarov, A.A. Knyazev, M.V. Strelkov, E.Yu. Molostova, V.A. Schustov, W. Naase, Yu.G. Galyametdinov, *Liq. Cryst.*, **37**, 3, 285 — 291 (2010).
15. А.С. Крупин, Р.Д. Шамсутдинова, А.А. Князев, Е.Ю. Молостова, Ю.Г. Галяметдинов, *Вестник КИТУ*, **5**, 56-58 (2013)
16. A. A. Knyazev, E. Yu. Molostova, A. S. Krupin, B. Heinrich, B. Donnio, W. Naase, Yu. G. Galyametdinov. *Liquid Crystals*, **40**, 7, 857-863 (2013)
17. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer Science, New York, 2006, 960 p.
18. Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, А.А. Князев, В.И. Джабаров, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Оптика и спектроскопия*, **104**, 6, 948–954 (2008).
19. Д.В. Лапаев, В.Г. Никифоров, Г.М. Сафиуллин, И.Г. Галявиев, В.И. Джабаров, А.А. Князев, В.С. Лобков, Ю.Г. Галяметдинов, *Журнал структурной химии*, **50**, 4, 809–815 (2009).

© А. А. Князев – д-р хим. наук, доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, knjazev2001@mail.ru; Ю. А. Урюпина – студ. КНИТУ, uryupina_93@mail.ru; А. С. Крупин – студ. КНИТУ, krupin_91@mail.ru; Е. Ю. Молостова – асс. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, elena_molostova@inbox.ru; Ю. Г. Галяметдинов – д-р хим. наук, зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru.