

УДК 678:535.37

## ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ КОМПОЗИЦИЙ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛЮМИНОФОРАМИ ОТ СПОСОБА ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Иваницкий А.Е., Минич А.С., Буценко Е.С., Гизбрехт А.В.

ФГБОУ ВО «Томский государственный педагогический университет», Томск,  
e-mail: aleiv@tspu.edu.ru

В настоящее время полимерные материалы, проявляющие флуоресцентные свойства (флуоресцирующие полимеры), активно используются современной промышленностью в области оптоэлектроники, светотехники, функциональных полимерных материалов для сельского хозяйства, лазерной техники и т.д. В статье рассмотрены фотофизические свойства светопреобразующих композиций, полученных путем введения органических люминофоров на основе комплексных соединений бензоилбензоата и теноилтрифторацетилацетоната европия (III) в полимерные матрицы полистирола и полиметилметакрилата двумя способами. Первый способ основан на смешивании растворов полимера и люминофора, второй – на введении люминофора непосредственно на стадии полимеризации (в блоке) полимеров. Полученные композиции с гомогенно распределенными люминофорами в полимерных матрицах и материалы на их основе обладают высокой способностью поглощать и трансформировать УФ-излучение в видимую область спектра. Первоначально проведены испытания использованных в работе люминофоров на их фотохимическую стабильность в условиях ускоренных испытаний в неводных средах (этилацетате). Оба люминофора показали высокую фотохимическую стабильность в растворах под действием жесткого УФ-излучения (600 мин и более). Однако в полимерных композициях люминофор на основе бензоилбензоата европия оказался менее фотохимически стабилен, чем на основе теноилтрифторацетилацетоната европия независимо от способа получения композиций. Установлено, что введение люминофора теноилтрифторацетилацетоната европия на стадии полимеризации полиметилметакрилата увеличивает его фотохимическую стабильность в 1,5–2 раза, в сравнении с композициями, полученными способом смешения растворов. Вероятно, на стадии синтеза полимера вводимый люминофор способен образовывать межмолекулярные связи с макромолекулами полимера, либо встраиваться в его надмолекулярную структуру. Полученные данные расширяют представления о гомогенном распределении органических люминофоров на основе сложных комплексных соединений европия (III) в полимерных матрицах и представляют научный и практический интерес в проведении дальнейших исследований в этой области.

**Ключевые слова:** бензоилбензоат европия, теноилтрифторацетилацетонат европия, оптические свойства, флуоресценция, полимерная матрица, фотохимическая стабильность

## PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYMERIC LIGHT-TRANSFORMING COMPOSITIONS WITH ORGANIC LUMINOPHORES DEPENDING ON THE METHOD OF THEIR PRODUCTION

Ivanitskiy A.E., Minich A.S., Butsenko E.S., Gizbrekht A.V.

Tomsk State Pedagogical University, Tomsk, e-mail: aleiv@tspu.edu.ru

Currently, polymeric materials exhibiting fluorescence properties (fluorescent polymers) are widely used in modern industry, optoelectronics, lighting, functional polymer materials for agriculture, laser technology, etc. The photophysical properties of light-converting compositions obtained by introducing organic luminophores based on complex compounds of benzoylbenzoate and tenoyltrifluoroacetylacetonate europium (III) in polymeric matrices of polystyrene and polymethylmethacrylate in two ways considered in the article. The first method based on mixing polymer and phosphor solutions, the second one on the introduction of the phosphor directly into the polymerization stage (block) of polymers. The resulting compositions with homogeneously distributed luminophores in polymer matrices and materials based on them have a high proportion of absorbed and transformed UV radiation into the visible region of the spectrum. First, tests of photochemical stability of phosphors under accelerated testing conditions in non-aqueous media (ethyl acetate) were out. Both phosphors showed high photochemical stability in solutions under the influence of hard UV radiation (600 minutes or more). However, in the polymer compositions, the europium benzoylbenzoate was less photochemically stable than the europium tenoyltrifluoroacetylacetonate, regardless of the method of preparation of the compositions. It was found that the introduction of the europium tenoyltrifluoroacetylacetonate in the polymerization stage of polymethylmethacrylate increases its photochemical stability by 1.5-2 times, in comparison with the compositions obtained by the method of mixing solutions. Probably, at the stage of polymer synthesis, the introduced phosphor is able to form intermolecular bonds with polymer macromolecules, or to be embedded in its supramolecular structure. The obtained data broaden the concept of the homogeneous distribution of organic phosphors of europium (III) complex compounds embedded in polymer matrices and are of scientific and practical interest in carrying out further studies in this field.

**Keywords:** europium benzoylbenzoate, europium tenoyltrifluoroacetylacetonate, optical properties, fluorescence, polymer matrix, photochemical stability

Полимерные материалы, содержащие в своем составе специальные добавки или функциональные группы, проявляющие флуоресцентные свойства, получили название флуоресцирующие полимеры. В настоящее время области использования таких материалов обширны – оптоэлектроника, светотехника, функциональные полимер-

ные материалы для сельского хозяйства, лазерная техника и т.д. [1–3]. В частности, уже с 1990-х гг. была показана высокая эффективность применения таких материалов для изготовления пленочных покрытий для сооружений защищенного грунта в сельском хозяйстве. Полимерные пленки, представляющие собой полиэтилен высокого давления (ПЭВД) с добавками люминофоров на основе соединений редкоземельных элементов (РЗЭ), способные преобразовывать часть УФ-излучения солнца в видимую область электромагнитного излучения, нашли широкое применение в современных тепличных хозяйствах [4, 5]. Отличительной чертой таких пленок, определяющей их фотофизические свойства, является гетерофазный, дисперсный характер распределения добавок люминофоров в полимерной матрице полиэтилена, что позволяет преобразовывать только около 1 % УФ излучения солнца [6].

Получение полимеров, содержащих добавки на основе комплексных соединений европия, гомогенно распределенных в подходящих полимерных матрицах, позволит создать светопреобразующие композиции и материалы на их основе с высокой долей поглощенного и трансформированного УФ-излучения в видимую область спектра. Нами проведено исследование по влиянию способа получения на фотофизические свойства (флуоресценцию, фотохимическую деструкцию) композиций на основе полимерных матриц полистирола (ПС) и полиметилметакрилата (ПММА) с гомогенным распределением в них добавок органических люминофоров двух типов на основе бензоилбензоата европия (III) (ББЕу) и теноилтрифторацетилацетоната (ТТФААЕу) европия (III), предоставленный Институтом химии ДВО РАН (г. Владивосток).

#### Материалы и методы исследования

Синтез люминофора ББЕу осуществляли по следующей схеме: к 15 г бензоилбензойной кислоты приливают 150 мл дистиллированной воды и добавляют 2,7 г гидроксида натрия (NaOH). При постоянном перемешивании на мешалке полученный раствор нагревают до температуры 100 °С, если вся бензоилбензойная кислота не растворилась, то добавляют NaOH до  $pH = 8-8,5$ . Полученный раствор соли бензоилбензоата натрия (ББNa) охлаждают на воздухе до комнатной температуры. Далее к раствору при перемешивании приливают 7,6 г нитрата европия, растворенного в 50 мл дистиллированной воды. образо-

вавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и сушат в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Выход ББЕу составил 18,86 г.

Для изготовления полимерных композиций с гомогенным распределением органических люминофоров на основе ББЕу и ТТФААЕу в полимерных матрицах ПС и ПММА применялись два способа:

1) растворный, заключающийся в совместном растворении полимера и люминофора в подходящем растворителе (этилацетате);

2) на стадии синтеза полимеров (радикальная (блочная) полимеризация), в соответствующий мономер (стирол или метиловый эфир метакриловой кислоты) добавлялось определенное количество люминофора и инициатора (пероксида бензоила). Далее синтезированные полимерные композиции растворялись в этилацетате до получения лака.

Лаки равномерно наносились методом полива на подложки из органического стекла размерами 20x30x3 мм и сушились при комнатной температуре. Таким образом, получали образцы нанесенных на подложку светопреобразующих композиций, на которых проводились дальнейшие исследования. Всего было получено по три образца с содержанием люминофоров 0,05–1 % мас. соответственно. Толщина слоя для композиций с люминофором ББЕу на основе ПММА составляла  $25 \pm 5$  мкм, ПС –  $75 \pm 15$  мкм; для композиций ПММА с ТТФААЕу –  $20 \pm 5$  мкм, ПС –  $60 \pm 15$  мкм.

Спектры люминесценции получали по разработанной в Лаборатории полимерных материалов для фотобиологии ТГПУ методике [7] на установке, на базе оптоволоконного спектрометра «Avaspec-2048» (Avantes, Нидерланды) с дейтериево-галогенной лампой «Avalight DT-Hal».

Спектры пропускания электромагнитного излучения (200–900 нм) пленками получены на спектрофотометре «Uvicon 943».

Для определения срока службы люминофора (фотохимическое разложение) в полученных растворах люминофоров в этилацетате и образцах лака использован лабораторный метод ускоренных испытаний. Метод основан на облучении образцов мощным источником УФ-излучения и определении интенсивности люминесцентного излучения через определенный интервал времени. Для растворов используется кварцевая колба и магнитная мешалка, для нанесенного на подложку лака облучение проводят на образцах одинакового размера

(для любой толщины), расположенных непосредственно под лампой ДРТ-400 на расстоянии 200 мм. Образцы облучают светом лампы продолжительностью от 10 с до полного прекращения свечения люминофора, проводя через определенные промежутки времени измерения интенсивности люминесценции [8].

### Результаты исследования и их обсуждение

Исходные люминофоры представляют собой мелкокристаллические порошки ББЕу белого цвета, ТТФААЕу – кремового, имеющие типичные для комплексных соединений европия (III) спектры люминесценции (рис. 1).

Так, в спектре люминесценции ББЕу присутствует характерная для этого люминофора полоса с максимумом в области 612 нм (рис. 1, А), а для ТТФААЕу – 615 нм (рис. 1, Б). Коэффициент преобразования УФ-излучения для ББЕу составляет 0,62, ТТФААЕу – 0,99.

Для определения фотохимической стабильности люминофоров в выбранном растворителе (этилацетате) проведено исследование их устойчивости в условиях ускоренного фотохимического разложения. Стандартной лабораторной методики для измерения фотохимической стабильности люминофора в настоящее время нет. Представленные в литературе результаты не содержат конкретных данных об условиях проведения испытаний и значительно отличаются друг от друга. Общим является использование искусственных источников УФ-излучения для стимулирования ускоренных процессов фотохимических реакций люминофоров, сопровождающихся потерей люминесцентных свойств. Протекание фотохимических реакций в большей степени определяется интенсивностью потока УФ-излучения, попадающего на образец. Интенсивность, в свою очередь, зависит от расстояния от источника УФ-излучения до образца. Нами при выборе конкретных условий исследования фотохимической стабильности фотолюминофоров в растворах использована УФ-лампа ДРТ-400. Расстояние от образца раствора на магнитной мешалке до поверхности лампы установлено 200 мм.

Фотохимическая стабильность люминофора ББЕу в растворе этилацетата (рис. 2, А) увеличивается с повышением его концентрации до 1 % мас., что приводит к увеличению срока его службы в растворе не более 600 мин в условиях ускоренных испытаний.

Растворы ТТФААЕу в этилацетате (рис. 2, Б) обладают высокой начальной интенсивностью люминесцентного излучения при содержании люминофора от 0,05 до 0,1 % мас., что примерно в 20 раз больше, чем растворов, содержащих от 0,1 до 1,0 % мас. ББЕу и составляет 40 нВт/см<sup>3</sup> и 55 нВт/см<sup>3</sup> соответственно. Высокая интенсивность люминесцентного излучения этого люминофора обусловлена его способностью преобразовывать 99,99 % возбуждающего УФ-излучения, что в свою очередь, связано с химическим составом и пространственным строением ТТФААЕу.

При ускоренной фотохимической деструкции интенсивность люминесцентного излучения ТТФААЕу в растворе этилацетата плавно снижается от времени облучения и на 600 минутах выходит на плато. После 600 мин интенсивность люминесценции продолжает оставаться высокой, при сравнении с растворами люминофора ББЕу.

Таким образом, установлено, что люминофор ТТФААЕу имеет более высокую устойчивость к действию УФ-излучения, чем люминофор ББЕу, и, соответственно, должен иметь больший срок службы в готовой полимерной композиции.

Для определения влияния способов получения светопреобразующей композиции на фотохимическую стабильность люминофоров ББЕу и ТТФААЕу в полимерной матрице наработаны по три образца каждого содержания люминофоров (0,1; 0,3; 0,5; 1,0 % мас.) в ПС и ПММА из растворов и на стадии полимеризации.

Полученные образцы светопреобразующих композиций обладают характерной интенсивной флуоресценцией красной области спектра с максимумом в области 612 нм для люминофора ББЕу и 615 нм для ТТФААЕу. Спектры флуоресценции полимерных композиций с добавкой выбранных люминофоров практически идентичны спектрам флуоресценции исходных дисперсных люминофоров ББЕу и ТТФААЕу, что указывает на отсутствие химического взаимодействия с полимерной матрицей. Интенсивность люминесцентного излучения полученных образцов и поглощение ими УФ-излучения возрастает с увеличением содержания люминофора в полимерной композиции, как для полимера ПММА, так и для ПС. Сравнение оптических свойств (пропускание электромагнитного излучения УФ и видимой области спектра) полученных композиций проведено на образцах одинаковой толщины 100 мкм. Установлено, что

светопреобразующие композиции на основе ПММА, содержащие, как люминофор ББЕи, так и ТТФААЕи, обладают высокой прозрачностью и пропускают от  $90,1 \pm 2,3\%$  до  $95,0 \pm 2,5\%$  видимой области спектра соответственно. Тогда как композиции на основе ПС с тем же составом и содержанием люминофоров образуют белые матовые композиты с величинами пропускания электромагнитного излучения видимой области спектра  $80,1 \pm 3,0\%$  (для содержания  $0,1\%$  мас.),  $72,5 \pm 2,1$  (для  $0,3\%$  мас.),  $60,2 \pm 3,5\%$  (для  $0,5\%$  мас.),  $50,2 \pm 1,2\%$  (для  $1,0\%$  мас.), как для ББЕи, так и для ТТФААЕи.

Результаты исследования фотохимической стабильности люминофоров в полимерных светопреобразующих композициях (ПС и ПММА) в зависимости от их содержания и способа получения представлены в таблице.

По результатам проведенных испытаний люминофор ББЕи оказался менее стабилен, чем ТТФААЕи, в изготовленных композициях независимо от способа получения. Так при увеличении содержания люминофора в композициях происходит незначительное увеличение его фотохимической стабильности, достигая максимума  $120 \pm 5$  мин (1 способ),  $170 \pm 5$  мин. (2 способ) в матрице ПС и  $80 \pm 5$  минут (1 способ),  $120 \pm 5$  мин (2 способ) в матрице ПММА и при содержании  $1\%$  мас. Разница в результатах фотохимической стабильности люминофора в растворах этилацетата и в полимерных композициях может быть связана как с разрушением люминофора под действием жесткого УФ-излучения, так и образующихся в полимерной матрице радикалов.

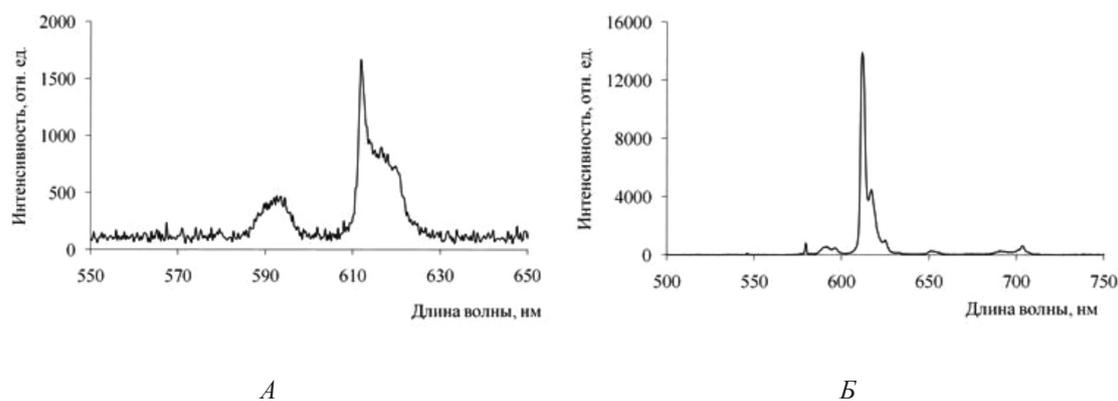


Рис. 1. Спектры люминесценции исходных кристаллических образцов люминофоров: А – ББЕи; Б – ТТФААЕи

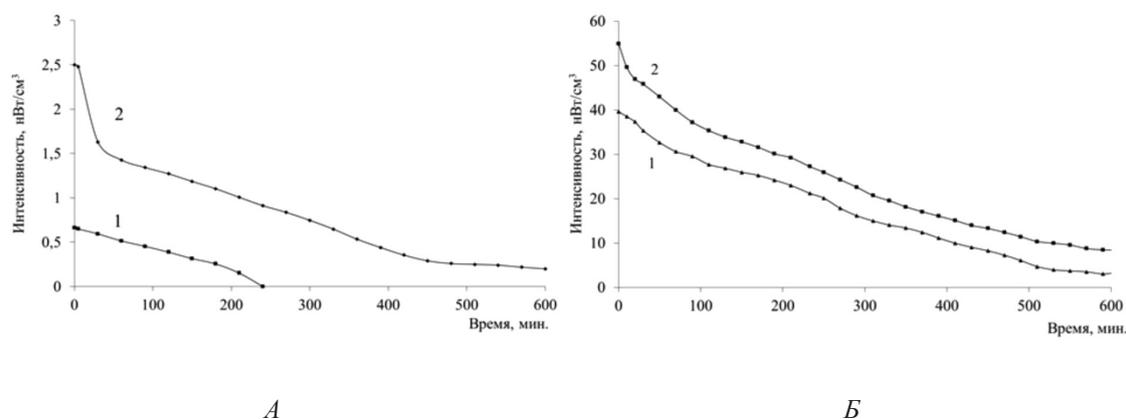


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесцентного излучения при условиях ускоренной фотохимической деструкции люминофоров в растворе этилацетата, содержащих: А – ББЕи:  $0,3\%$  мас. – 1;  $1,0\%$  мас. – 2; Б – ТТФААЕи:  $0,05\%$  мас. – 1;  $0,1\%$  мас. – 2

Фотохимическая стабильность люминофоров в полимерных светопреобразующих композициях, полученных растворным способом (1) и на стадии синтеза полимеров (2)

Содержание люминофора в композиции, % мас.	Время, мин							
	ББЕу				ТТФААЕу			
	ПС		ПММА		ПС		ПММА	
	1	2	1	2	1	2	1	2
0,1	30 ± 2	45 ± 5	15 ± 2	25 ± 3	200 ± 5	290 ± 5	210 ± 2	400 ± 5
0,3	55 ± 5	65 ± 2	35 ± 5	45 ± 2	300 ± 10	380 ± 5	300 ± 5	550 ± 10
0,5	75 ± 5	90 ± 2	55 ± 2	75 ± 5	380 ± 5	420 ± 2	420 ± 2	610 ± 10
1,0	120 ± 6	170 ± 5	80 ± 5	120 ± 5	450 ± 10	520 ± 10	600 ± 5	750 ± 10

Для композиций с ТТФААЕу в ПС независимо от способа получения наблюдается схожая динамика в фотохимической стабильности с композициями люминофора ББЕу в ПС. Также незначительно увеличивается фотохимическая стабильность люминофора в зависимости от содержания, не превышающая его показатели в растворе этилацетата.

Для композиций ТТФААЕу в ПММА, полученных при введении люминофора на стадии полимеризации, наблюдается повышенная в 1,5–2 раза фотохимическая стабильность, в сравнении с композициями, полученными способом смешения растворов. Вероятно, на стадии синтеза полимера вводимый люминофор способен образовывать межмолекулярные связи с макромолекулами полимера, либо встраиваться в его надмолекулярную структуру.

### Заключение

В результате проведенной работы установлено, что фотохимическая стабильность люминофоров в полимерных матрицах в большей степени зависит от природы органического люминофора и его пространственного строения. На показатели фотохимической стабильности люминофора (срок службы) влияет не только способ получения композиции, но и природа полимерной матрицы. Так, введение люминофора ТТФААЕу при полимеризации в блоке ПММА приводит к увеличению срока службы люминофора в 1,5–2 раза, по сравнению с композицией с ПС. Люминофор ББЕу является менее стабильным в полимерных матрицах, чем люминофор ТТФААЕу, что можно связать с его химическим и пространственным строением, а также с химическим взаимодействием с образующимися радикалами при фотохимической деструкции полимеров.

Полученные данные расширяют представления о гомогенном распределении органических люминофоров на основе сложных комплексных соединений европия

(III) в полимерных матрицах ПС и ПММА и представляют научный и практический интерес в проведении дальнейших исследований в этой области.

### Список литературы / References

1. Смагин В.П. Физико-химические основы формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов: автореф. дис. ... докт. хим. наук. Томск, 2013. 45 с.
2. Smagin V.P. Physical and chemical bases of formation and property optically transparent metal-containing polymeric materials: avtoref. dis. ... dokt. xim. nauk. Tomsk, 2013. 45 p. (in Russian).
3. Érica A. de Souza, Caroline B. Azevedo, Lucas A. Rocha, Emerson H. de Faria, Paulo S. Calefi, Katia J. Ciuffi, Eduardo J. Nassar, Jorge V.L. Silva, Marcelo Oliveira, Izaque I. Maia Ultraviolet sensors using a luminescent europium (III) complex on acrylonitrile butadiene styrene polymer. *J. Mater. Res.* 2012. Vol. 27. Issue 16. P. 2088–2095. DOI: 10.1557/jmr.2012.129.
4. Nam Seob Baek, Yong Hee Kim, Dong Hyun Lee, Kang Deuk Seo, Hwan Kyu Kim Effect of coordination environment on the photophysical properties of luminescent europium(III) complexes. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2009. Vol. 30. №. 7. P. 1553–1558. DOI: 10.5012/bkcs.2009.30.7.1553.
5. Kalinovskaya I.V., Karasev V.E., Zadorozhnaya A.N. Photochemical behavior of lanthanide-containing polymer materials. *Russian Journal of General Chemistry.* 2011. Vol. 81. № 5. P. 819–823.
6. Kalinovskaya I.V., Mirochnik A.G., Zadorozhnaya A.N. Photolysis of light-transforming polymeric materials based on europium (III) nitrate with 1,10-phenanthroline and quinaldic acid. *Optics and Spectroscopy.* 2017. T. 123. № 3. P. 388–391.
7. Иваницкий А.Е., Минич А.С., Колчев М.Л., Буценко Е.С., Ивлев Г.А., Белан Б.Д. Определение энергетической освещенности растений люминесцентным излучением флуоресцентных пленок при возбуждении солнечным излучением // Оптика атмосферы и океана. 2014. Т. 27. № 11. С. 1027–1031.
8. Ivanitskii A.E., Minich A.S., Kolchev M.L., Butsenko E.S., Ivlev G.A., Belan B.D. Determination of plants irradiance by luminescent radiation of fluorescent films at excitation by solar radiation // Atmospheric and Oceanic Optics 2014. T. 27. № 11. P. 1027–1031 (in Russian).
9. Иваницкий А.Е., Минич А.С., Райда В.С., Коваль Е.О., Майер Э.А., Климов И.Г. Определение интенсивности флуоресценции полимерных светокорректирующих пленок для сельского хозяйства // XXIV Съезд по спектроскопии: сборник трудов. Москва, 2010. С. 333–335.
10. Ivanitsky A.E., Minich A. S., Rayda V.S., Koval E.O., Maier E.A., Klimov I.G. Determination of intensity of fluorescence of polymeric svetokorrektiruyushchy films for agriculture // XXIV Congress on spectroscopy: collection of works. Moscow, 2010. P. 333–335 (in Russian).
11. Долматова С.Г., Райда В.С., Коваль Е.О. Определение срока службы люминофоров на основе соединений европия в флуоресцентных полиэтиленовых пленках // Пластические массы. 2003. № 10. С. 42–45.
12. Dolmatov S.G., Rayd V.S., Koval E.O. Definition of service life of phosphors on the basis of compounds of europium in fluorescent polyethylene films // Plastics. 2003. № 10. P. 42–45 (in Russian).