

ХИМИЯ

УДК 678.046:535.372

А. Е. Иваницкий, М. Л. Колчев, Е. С. Буценко

ОСОБЕННОСТИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИМЕР-ЛЮМИНОФОР С ГОМОГЕННЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Рассматривается вопрос взаимного влияния природы полимерной матрицы и типа люминофора на люминесцентные свойства их композиций с гомогенным распределением люминофора. Приведены данные о фотохимической стабильности двух типов люминофоров в полимерах (полистироле, полиметилметакрилате), интенсивности люминесценции.

Ключевые слова: люминесценция, полимерная матрица, фотохимическая стабильность, органический люминофор, оптические свойства.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все больше находят применение полимерные материалы, содержащие в своем составе люминофоры различного химического состава, преобразующие УФ-излучение в узкополосное люминесцентное излучение, как в промышленности, так и в научно-исследовательской работе (фотоника, лазерная оптика) [1]. Одной из областей применения является сельское хозяйство, где в качестве укрывного материала защищенного грунта используется полиэтиленовая пленка с добавками люминофоров на основе редкоземельных элементов (РЗЭ), активизирующая рост и развитие под ней растений [2–6]. Отличительной чертой таких пленок, которая определяет их фотофизические свойства, является гетерофазный, дисперсный характер распределения добавок люминофоров в полимерной матрице, что позволяет поглощать и преобразовывать около 1 % УФ-излучения солнца [7–8]. Использование для указанной области применения полимерных пленок с гомогенным распределением люминофоров в полимерной матрице в литературе практически не описано. Одним из требований к получаемым пленкам является наличие люминесцентных свойств и сохранение их в условиях эксплуатации полимерных покрытий сооружений защищенного грунта в сельском хозяйстве. В связи с этим необходимо проведение исследования флуоресцентных свойств полученных пленок и их сохранение в условиях фотохимического разложения люминофоров, определение интенсивности люминесценции в зависимости от содержания люминофоров и толщины полученных пленок.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для исследования особенностей флуоресцентных свойств выбраны два органических люминофора на основе бензоилбензоата европия (ББЕу) и теноилтрифторацетилацетоната европия

(ТТФААЕу). Для изготовления полимерных композиций выбран растворный метод, заключающийся в совместном растворении полимера и люминофора в подходящем растворителе. Растворителем, в котором растворяются полимеры – полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА) и люминофор, является хлороформ. Для изготовления из полученных растворов пленок выбран метод «купающегося ролика». Формование пленки из раствора происходит на медленно вращающемся барабане диаметром 15 см и шириной 3 см [9]. Сушку пленок проводят при комнатной температуре. Получены прозрачные пленки шириной 2 см, длиной до 5 см различной толщины.

Спектры люминесценции получали по разработанной в Лаборатории полимерных материалов для фотобиологии ТГПУ методике [10] на установке на базе оптоволоконного спектрометра «Avaspec-2048» (Нидерланды, Avantes), лампа дейтериево-галогенная «Avalight DT-Hal».

Для определения показателя относительной интенсивности люминесценции флуоресцентных пленок использовали установку со скрещенными светофильтрами [11]. Установка состоит из источника УФ-излучения (лампы ДДС-30), первичного светофильтра, позволяющего формировать возбуждающее УФ-излучение определенной длины волны, вторичного светофильтра, имеющего пропускание в красной области спектра, и фотоприемника.

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

Для определения срока службы люминофора (фотохимическое разложение) в полученных пленках использован лабораторный метод ускоренных испытаний. Метод основан на облучении пленок мощным источником УФ-излучения. За основу взят пункт 3.20 ГОСТ 16337–77 по определению

стойкости композиций полиэтилена высокого давления (ПЭВД) к фотоокислительному старению методом облучения. Метод заключается в облучении образцов пленки одинакового размера (для любой толщины) с люминофором на подложке из черной ткани лампой ДРТ-375 (ПРК-2) на расстоянии 200 мм. Образцы облучают светом лампы продолжительностью от 10 с до полного прекращения свечения люминофора в пленке, проводя через определенные промежутки времени измерения относительной интенсивности люминесценции [12, 13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Люминесцентное излучение красной области спектра полученных пленок с добавками люминофоров наблюдается визуально при их облучении УФ-лампой типа «Black Light 9W» (Philips). Исследование пленок методом флуоресцентной спектроскопии показывает, что предложенный метод позволяет получать полимерные пленки из оптически прозрачных полимеров, обладающих фотолюминесцентными свойствами. В спектрах люминесценции для всех полученных пленок наблюдается интенсивная флуоресценция красной области спектра с максимумом в области 612–615 нм. В качестве примера на рис. 1 представлен спектр люминесценции пленки ПММА с добавкой 0,5 % мас. люминофора ТТФААЕу.

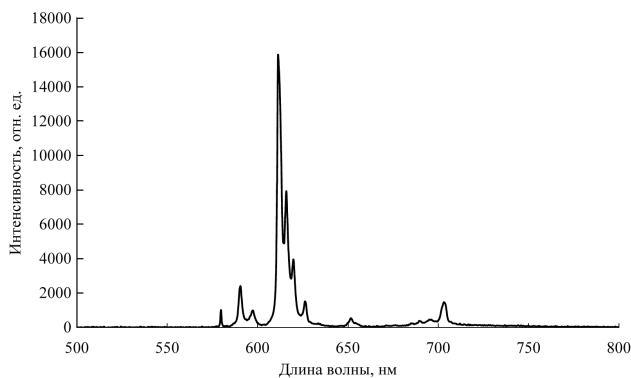


Рис. 1. Спектр люминесценции пленки ПММА с содержанием 0,5 % мас. ТТФААЕу

Спектры люминесценции полимерных пленок с добавкой выбранных люминофоров практически идентичны спектрам люминесценции исходных дисперсных люминофоров ББЕу и ТТФААЕу. Однако для люминофора ТТФААЕу наблюдается сдвиг максимума полосы люминесценции в пленке ПММА в область 613–614 нм, что связано с типичным сдвигом полосы люминесценции для растворов комплексных соединений европия [14], где его величина определяется эффектами сольватации (в данном случае ПММА).

Одним из важных требований для сельскохозяйственных пленок является их светопропускание.

Спектры пропускания электромагнитного излучения УФ и видимой областей разработанных флуоресцентных пленок получены по стандартной методике на спектрофотометре «Uvikon 943», представлены на рис. 2, 3.

Данные, приведенные на рис. 2, показывают, что пленка с добавкой 0,5 % мас. люминофора ТТФААЕу имеет интенсивное поглощение в области 330–380 нм, которое совпадает с областью возбуждения люминесценции люминофора.

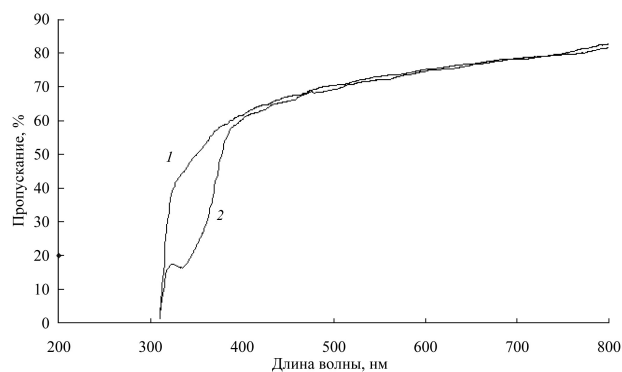


Рис. 2. Спектры пропускания электромагнитного излучения пленками: 1 – исходного ПММА; 2 – ПММА с 0,5 % мас. ТТФААЕу

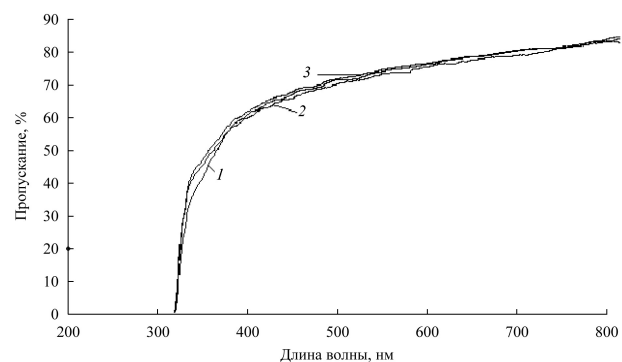


Рис. 3. Спектры пропускания электромагнитного излучения пленками ПММА с содержанием 1,5 % мас. ББЕу (1), 1,0 % мас. ББЕу (2) и без люминофора (3)

На рисунке 3 наблюдается поглощение в области с максимумом 320–360 нм, интенсивность которого зависит от содержания люминофора и закономерно увеличивается с ростом содержания добавок в пленках.

Наиболее интенсивное поглощение УФ-излучения имеют пленки ПС с добавкой 7 % мас. ББЕу (рис. 4). Для них наблюдается в отличие от немодифицированных пленок практически полное поглощение в области до 300 нм (кривая 2 на рис. 4).

В видимой области пропускание пленок без добавок и после введения люминофора практически не изменяется. Это коренным образом отличает оптически прозрачные пленки с гомогенным распределением добавок люминофоров в полимерной

матрице от традиционных флуоресцентных пленок с гетерофазным распределением люминофоров.

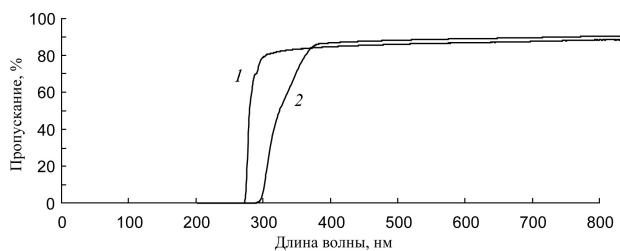


Рис. 4. Спектры пропускания электромагнитного излучения пленками ПС (1) и с добавкой 7 % мас. ББЕу (2)

Для материалов с гетерофазным распределением добавок спектры пропускания электромагнитного излучения УФ и видимой области спектра представлены на рис. 5 (для сравнения представлен спектр аналогичной пленки без добавок). Здесь введение в состав пленок люминофоров приводит к уменьшению пропускания излучения по сравнению с немодифицированными пленками по всей исследованной области за счет его отражения и рассеивания [15, 16].

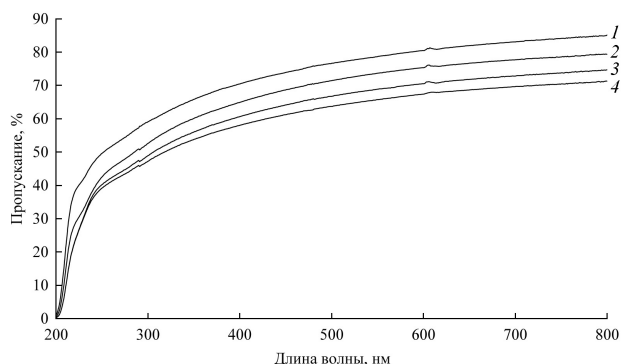


Рис. 5. Спектры пропускания электромагнитного излучения, полученные на спектрометре «Uvikon 943» для пленок ПЭВД (1), с содержанием неорганического люминофора (марки КС-626) 0,1 % мас. (2), 0,3 % мас. (3) и 0,5 % мас. (4)

В качестве примера на рис. 6 представлены результаты определения относительной интенсивности люминесценции полученных пленок ПММА и ПС в зависимости от содержания в них люминофора ББЕу.

Относительная интенсивность люминесценции пленок возрастает с увеличением содержания люминофора в полимерной композиции как для пленок ПММА, так и для пленок ПС. Наблюдаемая разница в значениях относительной интенсивности люминесценции для пленок ПС (максимальное значение 50 отн. ед. при содержании люминофора 15 % мас.) и для пленок ПММА (42 отн. ед. при содержании люминофора 20 % мас.) связана с боль-

шей толщиной пленок ПС по сравнению с пленками ПММА, получаемых по разработанной методике. Для пленок ПММА и ПС с добавкой люминофора ТТФААЕу наблюдается аналогичная зависимость.

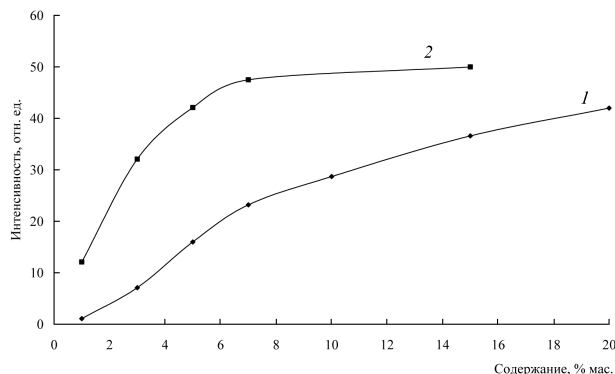


Рис. 6. Зависимость относительной интенсивности люминесценции от содержания ББЕу в пленках ПММА (1) и ПС (2)

Результаты исследования фотохимической стабильности люминофоров в полимерных матрицах представлены на рис. 7. Люминофор ББЕу менее стабилен в полимерных матрицах, чем люминофор ТТФААЕу. Так, среднее время свечения при ускоренных испытаниях для люминофора ББЕу составляет 80 мин в матрице ПММА и 170 мин в матрице ПС при значительном содержании 20 % мас. (кривые 1, 2 на рис. 7). При содержании до 10 % мас. время фотохимической стабильности люминофора ББЕу не превышает 60–100 мин. Фотохимическая стабильность люминофора ТТФААЕу в матрице ПММА при содержании 3 % мас. составляет 210 мин (кривая 3, рис. 7), с повышением содержания в полимерной матрице время стабильного люминесцентного излучения увеличивается до 600 мин. Установлено, что 180 мин ускоренного фотохимического старения полимерной матрицы с добавкой люминофора соответствует одному сельскохозяйственному сезону [12, 13].

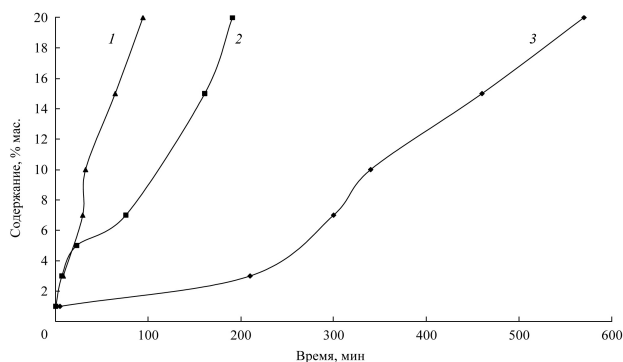


Рис. 7. Зависимость фотохимической стабильности люминофора от содержания в пленках: 1 – ББЕу в ПММА; 2 – ББЕу в ПС; 3 – ТТФААЕу в ПММА

Таким образом, полимерная пленка с люминофором ББЕу не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к специальным светопреобразующим пленкам для сельского хозяйства в связи с низким сроком фотохимической стабильности люминофора при значительном содержании в полимерной матрице. Достаточно высокую стабильность в полимерной матрице показал люминофор на основе ТТФААЕу, при содержании до 10 % мас. он удовлетворяет эксплуатационным требованиям для использования таких пленок в сельском хозяйстве не менее 2 сезонов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимерные пленки с гомогенным распределением люминофоров обладают рядом преимуществ

по отношению к пленкам на основе ПЭВД с гетерофазным распределением люминофоров. Такие пленки пропускают практически без изменений электромагнитное излучение области фотосинтетически активной радиации (380–710 нм) до 98 %, обладают равномерным люминесцентным излучением по всей поверхности пленки. Недостатком является низкая фотохимическая стабильность люминофоров в пленке, которая соответствует пленкам ПЭВД первого поколения (1–2 сезона) и значительное введение люминофора в полимер до 10 % мас. Полученные данные расширяют представления о гомогенном распределении люминофоров в полимерной матрице и позволяют проведение дальнейших исследований в этой области.

Список литературы

1. Домрачев Г. А., Семенов В. В., Золотарева Н. В. и др. Спектрально-люминесцентные и оптические свойства малодефектных органических стекол, допированных трис(бензоилтрифторацетонатом) европия // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 3–4. С. 128–138.
2. Kusnetsov S. I., Leplianin G. V., Mironov U. I. et. al. "Polisvetan", a high performance material for cladding greenhouses // *Plasticulture*. 1989. V. 3, № 83. P. 13–20.
3. Минич А. С., Минич И. Б., Иваницкий А. Е., Райда В. С. Биологическое тестирование пленок для закрытого грунта с различными физическими свойствами // *Вестн. Том. гос. пед. ун-та*. 2000. № 2. С. 70–73.
4. Минич А. С., Минич И. Б., Райда В. С., Карначук Р. А., Толстиков Г. А. Биологическое тестирование светокорректирующих пленок в условиях закрытого грунта при выращивании белокочанной капусты // *Сельскохозяйств. биология*. 2003. № 3. С. 43–56.
5. Минич А. С., Минич И. Б., Зеленчукова Н. С., Иваницкий А. Е., Райда В. С. Определение вклада люминесцентного излучения полиэтиленовых пленок с фотолюминофорами на основе соединений европия в увеличение продуктивности растений в защищенном грунте // *Вестн. Том. гос. пед. ун-та*. 2010. № 3. С. 22–26.
6. Минич А. С., Минич И. Б., Шайтарова О. В., Пермьякова Н. Л., Зеленчукова Н. С., Иваницкий А. Е., Филатов Д. А., Ивлев Г. А. Жизнедеятельность *Lactuca sativa* и микроорганизмов почвы под флуоресцентными пленками // *Вестн. Том. гос. пед. ун-та*. 2011. № 8. С. 78–84.
7. Райда В. С., Коваль Е. О., Иваницкий А. Е., Андриенко О. С., Толстиков Г. А. Особенности люминесцентных свойств полиэтиленовых пленок с добавками фотолюминофоров на основе соединений европия // *Пластические массы*. 2001. № 12. С. 39–41.
8. Raida V. S., Ivanitskiy A. E., Bushkov A. V., Fedorov A. I., Tolstikov G. A. Investigation of peculiarities in conversion of the UV and visible sunlight by light transforming films with europium luminophores // *Atmospheric and Oceanic Optics*. 2003. V. 16, № 12. P. 1029–1034.
9. Такасахи Г. Пленки из полимеров. Л.: Химия, 1971. 152 с.
10. 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 // Сб. тр. XXIV Съезда по спектроскопии, Москва, 28 февраля – 5 марта 2010 г. С. 333–335.
11. Минич А. С., Райда В. С., Майер Р. А. Способ измерения интенсивности люминесценции фотокорректирующих полиэтиленовых пленок сельскохозяйственного назначения // *Пластические массы*. 1992. № 6. С. 59–60.
12. Минич А. С., Райда В. С. Лабораторный метод определения срока службы люминофора в фотокорректирующих пленках // *Пластические массы*. 1998. № 5. С. 34.
13. 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.
14. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
15. Райда В. С., Коваль Е. О., Минич А. С., Акимов А. В., Толстиков Г. А. Поглощение УФ-излучения полиэтиленовыми пленками с добавками фотолюминофоров на основе соединений европия // *Пластические массы*. 2001. № 3. С. 31–33.
16. Райда В. С., Иваницкий А. Е., Майер Э. А., Толстиков Г. А. Особенности пропускания света светокорректирующими пленками ПЭВД с люминофорами на основе комплексных соединений европия // *Пластические массы*. 2002. № 12. С. 35–39.

Иваницкий А. Е., доцент, кандидат технических наук.

Томский государственный педагогический университет.

Ул. Киевская, 60, Томск, Россия, 634041.

E mail: aleiv@tspu.edu.ru

Колчев М. Л., аспирант.

Томский государственный педагогический университет.

Ул. Киевская, 60, Томск, Россия, 634041.

E-mail: maksimizator@gmail.com

Буценко Е. С., студент.

Томский государственный педагогический университет.

Ул. Киевская, 60, Томск, Россия, 634041.

E-mail: gochan@sibmail.com

Материал поступил в редакцию 06.05.2013.

A. E. Ivanitskiy, M. L. Kolchev, E. S. Butsenko

FEATURES OF THE LUMINESCENCE PROPERTIES OF THE POLYMER-PHOSPHOR COMPOSITIONS WITH HOMOGENEOUS DISTRIBUTION IN THE POLYMERIC MATRIX

The deals with the questions of the mutual influence of the nature the polymeric matrix and the type phosphor on luminescence properties of their compositions with homogeneous distribution of the phosphor. It presents data on the photochemical stability of two types phosphors in the polymers (polystyrene, polymethylmethacrylate), the intensity of luminescence.

Key words: *luminescence, the polymer matrix, photochemical stability, organic phosphor, optical properties.*

Ivanitskiy A. E.

Tomsk State Pedagogical University.

Ul. Kievskaya 60, Tomsk, Russia, 634061.

E-mail: aleiv@tspu.edu.ru

Kolchev M. L.

Tomsk State Pedagogical University.

Ul. Kievskaya 60, Tomsk, Russia, 634061.

E-mail: maksimizator@gmail.com

Butsenko E. S.

Tomsk State Pedagogical University.

Ul. Kievskaya 60, Tomsk, Russia, 634061.

E-mail: gochan@sibmail.com