

УДК 541.64:546.65:535.37

ЕВРОПИЙСОДЕРЖАЩИЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВИНЦОМ (II) ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2024 г. В. П. Смагин *, П. М. Котельникова

Алтайский государственный университет, Россия, 656049 Барнаул, пр. Ленина, 61

*e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.01.2024 г.

После доработки 20.03.2024 г.

Принята к публикации 21.03.2024 г.

Композиты на основе полиметилметакрилата (ПММА), солей свинца и европия состава ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ синтезированы отверждением растворов на основе метилметакрилата (ММА) радикальной термической полимеризацией ММА в блоке. Показано линейное увеличение показателя преломления растворов $\text{MMA}+\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и плотности полимерных композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ с увеличением концентрации соли свинца до 83 мас.% (40 мас.% в пересчете на элементный свинец). Оптическая прозрачность композитов при длинах волн >450 нм при предельных концентрациях свинца и европия достигает 90 % для образцов толщиной до 5 мм. Свинцовый эквивалент при концентрации $\text{Pb}(\text{II})$ 40 мас.% равен 0.010. Фотолюминесценция композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ связана с электронными переходами в ионах Eu^{3+} с метастабильного 5D_0 -электронного уровня энергии на 7F_j -подуровни основного электронного уровня. Показано влияние свинца(II) и европия(III) на свойства матрицы, а также влияние матрицы и $\text{Pb}(\text{II})$ на спектрально-люминесцентные свойства европия(III).

Ключевые слова: свинец, лантаноиды, европий, полиметилметакрилат, композиты, люминесценция

DOI: 10.31857/S0002337X24050133, EDN: MWACRU

ВВЕДЕНИЕ

Полиметилметакрилат (ПММА) является одним из наиболее востребованных акрилатных полимеров. Способы синтеза, химические и физические свойства “чистого” ПММА хорошо исследованы и представлены в научной литературе [1–3]. Области применения ПММА обширны, среди них оптоэлектроника, светотехника, медицина, машиностроение. В подавляющем большинстве случаев применяется модифицированный ПММА или композиты на его основе с нехарактерными для ПММА оптическими, электрофизическими и механическими свойствами [3–9]. В качестве модифицирующих добавок в ПММА применяются соединения металлов [3–5, 8, 9]. В составе композитов ионы металлов

являются центрами функциональности. Способы введения соединений металлов в ПММА приведены в работах [5, 8, 9]. При использовании галогенацетатов, (мет)акрилатов, β -дикетонатов металлов получают металлсодержащие композиты, не уступающие ПММА по оптической прозрачности [4, 5, 9–11]. При этом только отверждение композитов полимеризацией мономера в блоке, не разрушающее структуру формирующейся полимерной матрицы, обеспечивает им максимально возможную оптическую прозрачность [9–11].

Свинец $\text{Pb}(\text{II})$ представляет интерес в качестве компонентов композитов различной природы, в том числе и полимерных. Стекла с большим содержанием ионов Pb^{2+} характеризуются высоким показателем прелом-

ления. Кроме того, они эффективно поглощают излучение высокой энергии и потоки элементарных частиц. Благодаря этим свойствам “свинцовые” стекла востребованы в качестве оптических компонентов в приборостроении, а также элементов защиты от электромагнитного излучения и частиц высокой энергии, в частности от рентгеновского излучения.

Среди люминесцирующих компонентов композитов особое место занимают лантаноиды [4, 9–18]. Вследствие экранирования $4f$ -электронной оболочки $5s5p$ -электронами спектры поглощения и люминесценции ионов Ln^{3+} содержат узкие спектральные полосы [19, 20]. Положение полос слабо зависит от вида матрицы. Наблюдающиеся в спектрах изменения связаны с интенсивностью, шариковой структурой и шириной полос. Величина этих изменений определяется составом и структурой люминесцирующих центров. Их формирование происходит в процессе синтеза композитов и зависит от состава полимеризуемых смесей и условий синтеза. Возбуждение люминесценции лантаноидов осуществляется различными способами, в том числе действием оптического и рентгеновского излучения.

Одним из востребованных как с практической точки зрения, так и в качестве компонента модельных систем, предназначенных для изучения люминесценции лантаноидов, является европий(III). При действии оптического излучения на системы, содержащие ионы Eu^{3+} в составе простых и комплексных соединений в кристаллическом состоянии, в растворах и в различных композитах, они люминесцируют в красной области электромагнитного спектра. Это свойство позволяет применять такие системы в качестве люминесцирующих и генерирующих излучение материалов, а также в сенсорах электромагнитного излучения. Интенсивность люминесценции ионов Eu^{3+} значительно увеличивается в присутствии сенсibilизаторов [4, 9, 10, 13]. В полиакрилатных матрицах сенсibilизирующее действие оказывают не только комплексообразующие с ионами Eu^{3+} добавки, например, 2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин, но и карбонильные группы ма-

кромолекул. При разработке композитов необходимо учитывать процессы тушения люминесценции, которое, как и сенсibilизация, зависит от вида полимера, концентрации люминесцирующих ионов, а также от природы и концентрации других компонентов композита.

Совместное введение в ПММА свинца(II) и европия(III) расширяет функциональность композитов. Они приобретают способность одновременно проявлять защитные и сенсорные свойства по отношению к рентгеновскому и УФ-излучению. При высокой степени разработанности данного направления исследования, включая основные принципы синтеза подобных материалов [3, 9, 11–13, 21, 22], ограниченными остаются данные, раскрывающие взаимное влияние полимерной матрицы и соединений металлов на их физико-химические свойства, а также физические свойства композитов при тех или иных сочетаниях компонентов [3, 5, 6, 10, 13, 23–25].

Цель данной работы заключалась в установлении влияния свинца(II) и органической матрицы на спектрально-люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} , а также установление оптических свойств композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ при предельно больших концентрациях свинца(II) в их составе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПММА и композиты ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, ПММА/ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ синтезированы отверждением растворов $\text{MMA} + \text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, $\text{MMA} + \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и $\text{MMA} + \text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2 + \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ радикальной термической полимеризацией метилметакрилата (ММА) (Merck) в присутствии перекиси бензоила (ПБ) в качестве инициатора по методике, приведенной в работе [13]. В ММА растворяли расчетные навески трифторацетатов свинца и европия, а также ПБ в количестве 0.10 % от массы ММА. Растворы нагревали при температуре 70 °С до перехода в вязкое состояние. Вязкими растворами заполняли разборные

стеклянные кюветы и продолжали нагревание до перехода композитов в стеклообразное состояние. В общей сложности процесс проводили в течение суток.

Трифторацетаты металлов предварительно синтезированы по методике [13] и идентифицированы методами химического, ИК-спектроскопического и термогравиметрического анализов. Применение этих солей в синтезе объясняется их высокой растворимостью в ММА. Объяснение их растворимости в растворителях различной полярности, включая ММА, исходя из структуры кристаллических солей и реализующихся в растворах взаимодействий, приведены в работах [13, 26–29]. Навески солей рассчитывали исходя из выбранных концентраций (табл. 1).

Показатель преломления растворов ММА+Pb(CF₃COO)₂ определен рефрактометрическим методом на установке ИР-Ф-454Б2М по методике [30]. Измерения проведены при комнатной температуре с последующей коррекцией к температуре 24 °С. Для этого использована зависимость показателя преломления от температуры, согласно которой при увеличении температуры на 1 °С показатель преломления уменьшается на 0.00015 ед. Плотность полимерных композитов определена пикнометрическим методом по методике [31]. Рентгеноаморфность полимерных композитов при предельно высоких концентрациях солей металлов

подтверждена рентгеновскими спектрами, полученными на установке XRD-6000. Электронные спектры поглощения, возбуждения люминесценции и люминесценции образцов композитов записаны при комнатной температуре на спектрофлуориметре Shimadzu RF-5301PC. Спектры поглощения образцов регистрировали при перпендикулярном образцу потоке излучения относительно пластин немодифицированного ПММА сопоставимой толщины. При регистрации люминесценции полимерные пластины располагали под углом 45° к потоку возбуждающего излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения показателя преломления растворов ММА+Pb(CF₃COO)₂ при различной концентрации трифторацетата свинца приведены в табл. 2. Зависимость $n_D = f(C)$, где n_D – показатель преломления раствора, имеет линейный характер. Уравнение зависимости показателя преломления от концентрации трифторацетата свинца в растворе ($C_{\text{соль Pb}}$) имеет вид $n_D = 1.40 + 2.0 \times 10^{-4} C_{\text{соль Pb}}$ (при пересчете на концентрацию ионов свинца: $n_D = 1.41 + 4.00 \times 10^{-4} C_{\text{ионы Pb}}$). Коэффициент линейности зависимостей равен 0.992. Величина свободного члена в уравнениях соответствует справочному показателю преломления ММА. При введении в растворы, содержащие 20 мас.% соли свинца, трифторацетата европия в кон-

Таблица 1. Состав полимеризуемых растворов и композитов

Раствор	Концентрация в полимеризуемом растворе, мас.%				Композит
	Соль Pb ²⁺	Pb ²⁺	Соль Eu ³⁺	Eu ³⁺	
ММА+Pb(CF ₃ COO) ₂	5.0	2.4	–	–	ПММА/Pb(CF ₃ COO) ₂
	10	4.8	–	–	
	20	9.6	–	–	
	40	19	–	–	
	83	40	–	–	
ММА+Eu(CF ₃ COO) ₃	–		20	6.2	ПММА/Eu(CF ₃ COO) ₃
ММА+Pb(CF ₃ COO) ₂ + +Eu(CF ₃ COO) ₃	20	9.6	5.0	1.6	ПММА/Pb(CF ₃ COO) ₂ , Eu(CF ₃ COO) ₃
ММА+Pb(CF ₃ COO) ₂ + +Eu(CF ₃ COO) ₃	20	9.6	20	6.2	ПММА/Pb(CF ₃ COO) ₂ , Eu(CF ₃ COO) ₃

центрациях 5 мас.% и 20 мас.% зарегистрированы значения показателя преломления, близкие между собой и с показателем преломления раствора, содержащего только соль свинца. Полученный результат показывает незначительное влияние соли европия на величину показателя преломления. Это связано с меньшим размером ионов Eu^{3+} по сравнению с ионами Pb^{2+} (ионные радиусы: $\text{Eu}^{3+} - 0.095$ нм, $\text{Pb}^{2+} - 0.120$ нм).

Плотность композитов после введения трифторацетата свинца увеличивается (табл. 2). Зависимость плотности (q , г/см³) от концентрации соли свинца ($C_{\text{соль Pb}}$ – концентрация трифторацетата свинца в исходном растворе) линейная. Уравнение зависимости $q = f(C_{\text{соль Pb}})$ имеет вид $q = 1.10 + 6.5 \times 10^{-3} C_{\text{соль Pb}}$ (при пересчете на концентрацию ионов свинца: $q = 1.09 + 1.34 \times 10^{-2} C_{\text{ионы Pb}}$). Коэффициент линейности зависимостей равен 0.995. Справочный интервал значений плотности ПММА в зависимости от степени очистки исходного ММА, способа полимеризации, вида инициатора и других факторов составляет 1.10 – 1.19 г/см³. Величина свободного члена в уравнениях экспериментальных зависимостей $q = f(C)$ входит в справочный интервал значений плотности ПММА.

Рентгеновские спектры ПММА и композитов с различным содержанием солей идентичны. Они содержат широкую полосу в области малых углов ($2\theta < 10^\circ$), характерную для аморфных акрилатных полимеров. Этот результат указывает на отсутствие в композите гетерогенных кристаллических образова-

ний, которые могли бы сформировать соли свинца и европия. Данное заключение подтверждается результатами исследования оптических спектров композитов.

ПММА поглощает электромагнитное излучение с длинами волн < 300 нм. В области длин волн > 400 нм его пропускание для образцов толщиной < 5 мм достигает 92 % (рис. 1, спектр 1).

Введение трифторацетата свинца в ПММА в малых и средних концентрациях практически не сказывается на пропускании излучения с длинами волн > 450 нм. Оно составляет 90–92 %. При близких к предельным концентрациям трифторацетата свинца светопропускание композитов достигает 90 %. В то же время после введения трифторацетата свинца в ПММА в интервале длин волн 300–400 нм отмечено увеличение коэффициента поглощения (рис. 1, спектры 2 и 3). У образцов появляется слабая желтая окраска. С увеличением концентрации трифторацетата свинца она усиливается. Этот эффект является характерным для свинец-содержащих стекол различной природы. Он связан с электронным строением ионов Pb^{2+} . Объясняется переходами валентных электронов ионов Pb^{2+} со связывающих на разрыхляющие орбитали при поглощении энергии данного спектрального диапазона (300 – 400 нм). При этом надо отметить, что после введения в ПММА ионов Pb^{2+} в предельно высокой концентрации ($C_{\text{соль Pb}} = 83$ мас. %, $C_{\text{ионы Pb}} = 40$ мас. %) свинцовый эквивалент композита при толщине пластины, равной 3 мм, составляет 0.010 при сопоста-

Таблица 2. Показатель преломления растворов $\text{MMA} + \text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ и плотность композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ при различной концентрации трифторацетата свинца

Состав раствора	Концентрация соли $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, мас. %	Концентрация ионов Pb^{2+} , мас. %	Показатель преломления растворов $t = 24^\circ\text{C}$	Плотность композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, г/мл
ММА	–	–	1.413	1.126
ММА+ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$	5.0	2.4	1.413	1.120
	10	4.8	1.416	1.164
	20	9.6	1.418	1.182
	40	19	1.421	1.352
	83	40	1.430	1.640

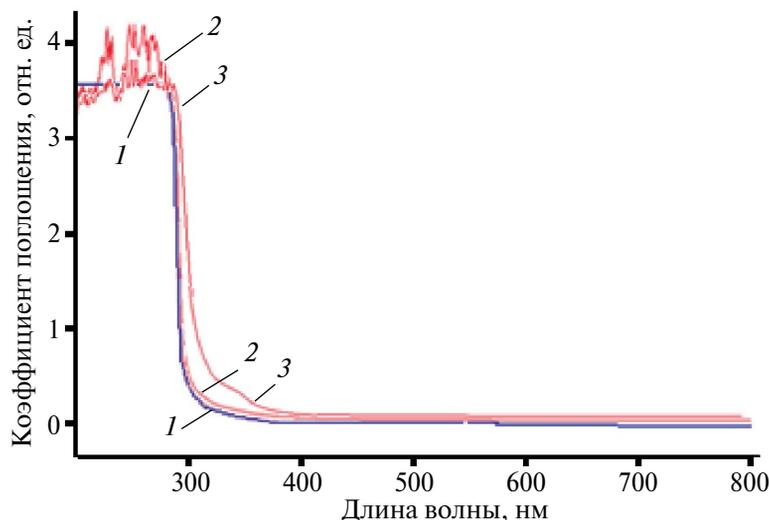


Рис. 1. УФ-ВИД-спектры поглощения ПММА (1) и композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, содержащих соль свинца (ионы свинца) в исходном растворе в концентрации: $C_{\text{соль Pb}} = 5.0$ мас. % ($C_{\text{Pb}} = 2.4$ мас. %) (2) и $C_{\text{соль Pb}} = 83$ мас. % ($C_{\text{Pb}} = 40$ мас. %) (3).

вимой оптической прозрачности композита и “чистого” ПММА. Полученное значение сравнимо с величиной свинцового эквивалента аналогичного образца промышленного неорганического “свинцового” стекла. Данный результат зарегистрирован на рентгеновской установке РУМ-17 с рентгеновской трубкой для промышленного просвечивания образцов и приведен в работе [13].

В УФ-ВИД-спектрах композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, кроме отмеченного эффекта увеличения коэффициента поглощения при длинах волн 300–400 нм, зарегистрированы полосы поглощения ионов Eu^{3+} (рис. 2 и 3). Наиболее интенсивные из них связаны с ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ - и ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ -переходами $4f$ -электронов ионов Eu^{3+} . Маленькая интенсивность полос в спектрах объясняется низкими коэффициентами поглощения ионов Eu^{3+} . Их величи-

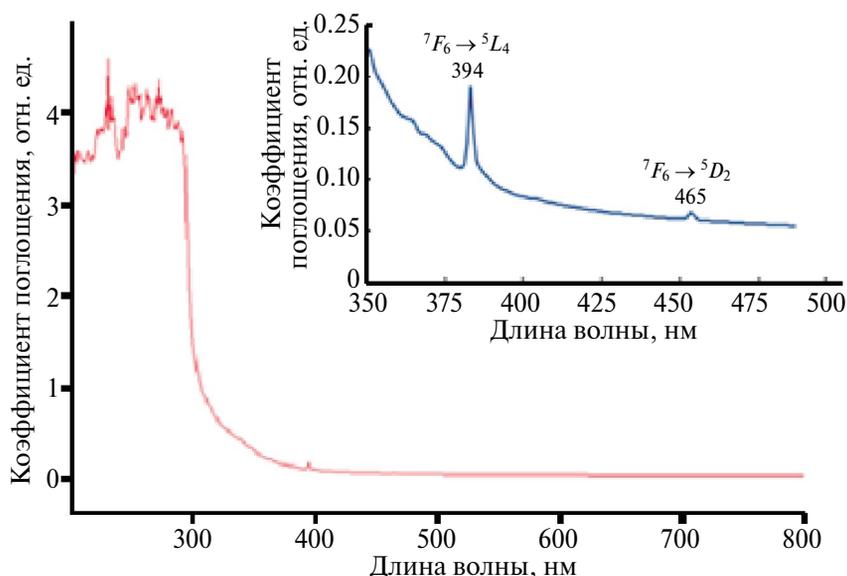


Рис. 2. УФ-ВИД-спектр композита ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2$, $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; концентрация соли свинца (ионов свинца) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Pb}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Pb}} = 9.6$ мас. %), концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 5.0$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 1.6$ мас. %); на вставке приведен фрагмент УФ-ВИД-спектра композита.

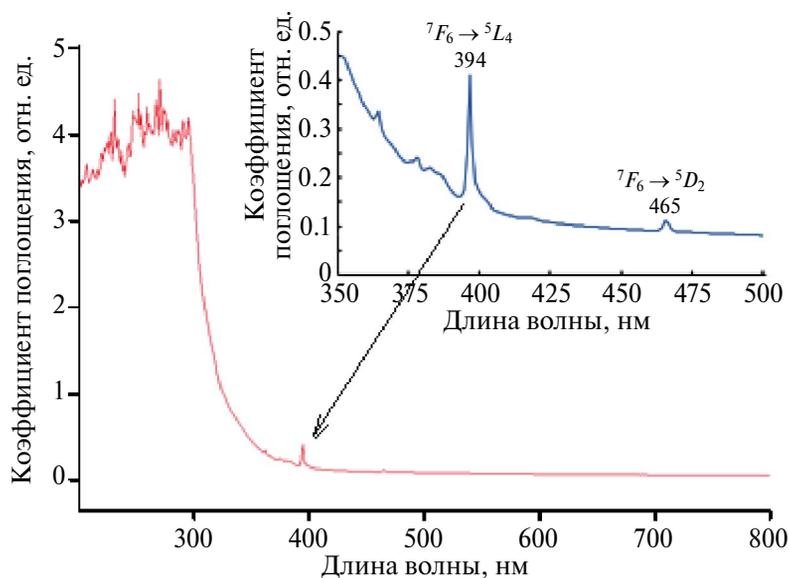


Рис. 3. УФ-ВИД-спектр композита ПММА/ $Pb(CF_3COO)_2.Eu(CF_3COO)_3$; концентрация соли свинца (ионов свинца) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Pb}} = 20$ мас. % ($C_{Pb} = 9.6$ мас. %), концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. % ($C_{Eu} = 6.2$ мас. %); на вставке приведен фрагмент УФ-ВИД-спектра композита.

на имеет значения < 10 л/(моль·см). С увеличением в композитах концентрации ионов Eu^{3+} интенсивность полос увеличивается. Более детально спектры показаны на вставках к рисункам 2 и 3.

В УФ-ВИД-спектре композита ПММА/ $Eu(CF_3COO)_3$ ($C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. %, $C_{Eu} =$

$= 6.2$ мас. %), не содержащего трифторацетат свинца, кроме полосы поглощения ПММА, зарегистрированы полосы поглощения ионов Eu^{3+} (рис. 4). Отсутствие в составе композита соли $Pb(CF_3COO)_2$ привело к уменьшению коэффициента поглощения в интервале длин волн 300–400 нм, связанного с поглощением излучения ионами

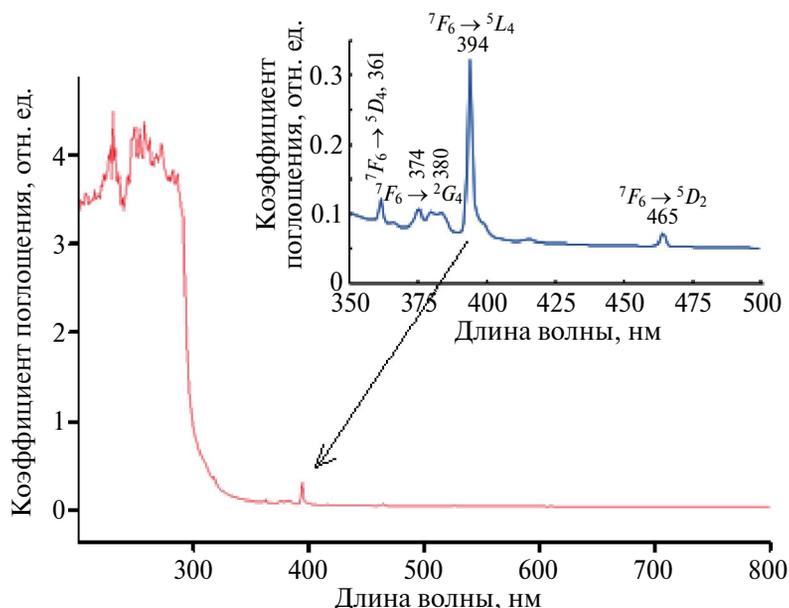


Рис. 4. УФ-ВИД-спектр композита ПММА/ $Eu(CF_3COO)_3$; концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. % ($C_{Eu} = 6.2$ мас. %); на вставке приведен фрагмент УФ-ВИД-спектра данного композита.

Pb^{2+} , и к более детальному проявлению полос, соответствующих электронным переходам ионов Eu^{3+} (рис. 4, вставка).

Спектры композитов $\text{PMMA}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и $\text{PMMA}/\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ в части полос, связанных с поглощением ионов Eu^{3+} (рис. 2 – 4, вставки), являются типичными для ионов Eu^{3+} . По своему виду они близки к УФ-ВИД-спектру поглощения кристаллического трифторацетата европия [13]. Уширение полос в спектрах композитов связано с влиянием аморфной полимерной матрицы. Отмеченное сходство спектральных полос поглощения указывает на слабое влияние полимерной матрицы (PMMA) на координационное окружение ионов Eu^{3+} в составе композитов. Это заключение соответствует выводам [13].

Композиты $\text{PMMA}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ и $\text{PMMA}/\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ люминесцируют в красной области спектра. Люминесценция связана с присутствием в их составе ионов Eu^{3+} и является их характеристикой. Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции композита $\text{PMMA}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ приведены на рис. 5. В спектре люминесценции (рис. 5, спектр 2) при длинах волн >550 нм наблюдаются пять наиболее интенсивных узких спектральных полос люминесценции ионов Eu^{3+} .

Они соответствуют ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2,3,4}$ -переходам $4f$ -электронов ионов Eu^{3+} со связывающих на разрыхляющие орбитали. Максимумы полос принимают значения соответственно $0 \rightarrow 4$: 584, 598, 618, 655 и 703 нм. Штарковская структура полос практически не проявляется. Ее отсутствие связано с различным геометрическим положением ионов Eu^{3+} в аморфной полимерной матрице, обуславливающим неоднородное уширение полос. В то же время отметим наличие полосы электронного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, которая из-за малой интенсивности не всегда проявляется в спектрах, и достаточно высокую интенсивность полосы электронного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, у которой из трех возможных штарковских компонент в спектре проявляется две (плечо на восходящей ветви основного пика).

Спектр люминесценции композита $\text{PMMA}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ по положению и соотношению интенсивностей полос близок к спектру люминесценции кристаллического трифторацетата европия (рис. 6). Меньшая ширина и более выраженная структура полос люминесценции в спектре соли объясняются ее кристаллическим состоянием с сформированной структурой и, соответственно, с более однородными по составу

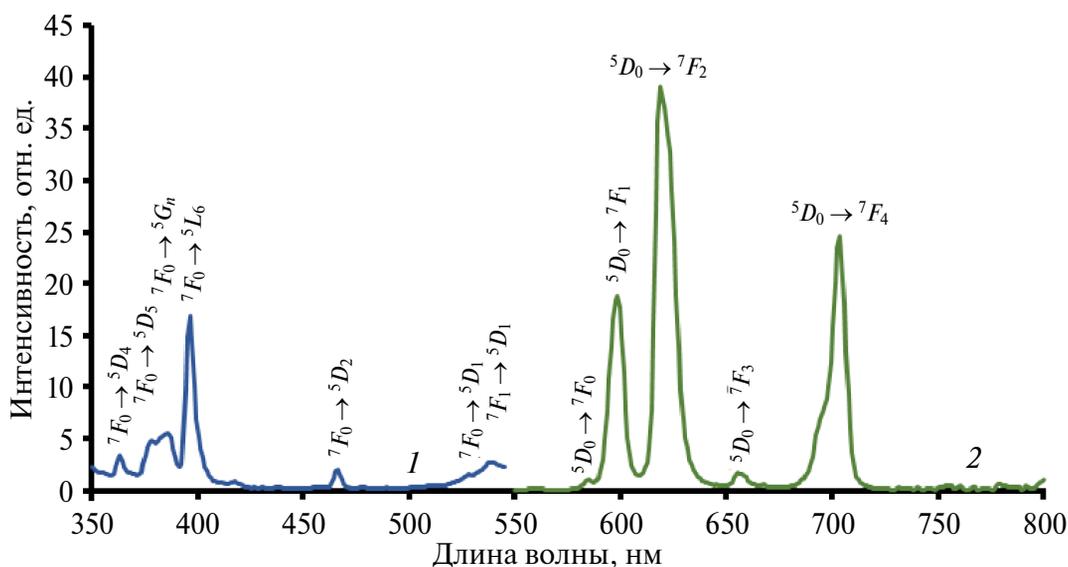


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции для люминесценции 596 нм (1) и люминесценции при возбуждении излучением с длиной волны 395 нм (2) композита $\text{PMMA}/\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 6.2$ мас. %).

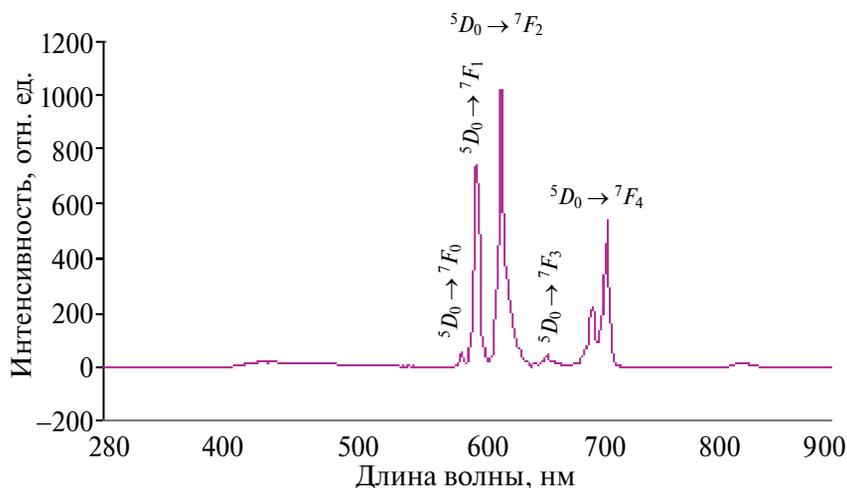


Рис. 6. Спектр люминесценции кристаллического $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (порошок, $\lambda_{\text{в}} = 310 \text{ нм}$) [13].

и симметрии люминесцирующими центрами.

В спектре возбуждения люминесценции (рис. 5, спектр 1) зарегистрирован ряд узких характеристичных для ионов Eu^{3+} полос с максимумами 363, 378, 385, 396, 417, 466 нм, а также серия близко расположенных полос в области $>530 \text{ нм}$ (538, 540 нм). Положение полос возбуждения (рис. 5, спектр 1) совпадает с положением полос в спектре поглощения (вставка к рис. 4). Это указывает на связь наблюдаемой люминесценции с поглощением энергии непосредственно ионами Eu^{3+} . Плохое разрешение в диапазоне длин волн 370–390 нм объясняется наложением полос, относящихся непосредственно к ионам Eu^{3+} , и полос, связанных с матрицей, в которой они находятся. В этом случае можно говорить о переносе энергии, поглощенной координационно связанными с ионами Eu^{3+} карбонильными группами соединений из состава матрицы, на возбужденные уровни энергии ионов Eu^{3+} с последующим выделением этой энергии в виде люминесценции европия.

На рис. 7 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции композита ПММА/ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, зарегистрированные для различной длины волны люминесценции (рис. 7, спектры 1 и 2) и при возбуждении излучением с различной длиной волны (рис. 7, спектры 3–5). При схожести спектральной картины значительно большая интенсивность полос в спектре

люминесценции, зарегистрированном при возбуждении излучением с длиной волны 396 нм (рис. 7, спектр 4), указывает на то, что основная доля люминесцентного излучения обусловлена поглощением энергии, связанным с ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ электронным переходом ионов Eu^{3+} . Практически полное наложение спектральных кривых возбуждения, зарегистрированных для наиболее интенсивных полос люминесценции (596 нм и 618 нм) (рис. 7, спектры 1 и 2) указывает на равновероятное распределение энергии возбуждения между уровнями при возбуждении излучением с различной длиной волны.

На рис. 8 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции композита ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$. Основные отличия спектров композитов ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ со спектрами композитов ПММА/ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ наблюдаются в области возбуждения люминесценции (рис. 5 и 8, спектры 1). Они объясняются взаимным влиянием солей. В спектральной области $<390 \text{ нм}$ (рис. 8, спектр 1) наблюдается полоса возбуждения, совпадающая с ниспадающей ветвью полосы в спектре поглощения, связанной с присутствием в составе композита соли свинца (рис. 1 и 2). На ее фоне расположены полосы возбуждения, совпадающие с полосами поглощения ионов Eu^{3+} . Кроме этого, в спектре наблюдается увеличение интенсивности группы близко распо-

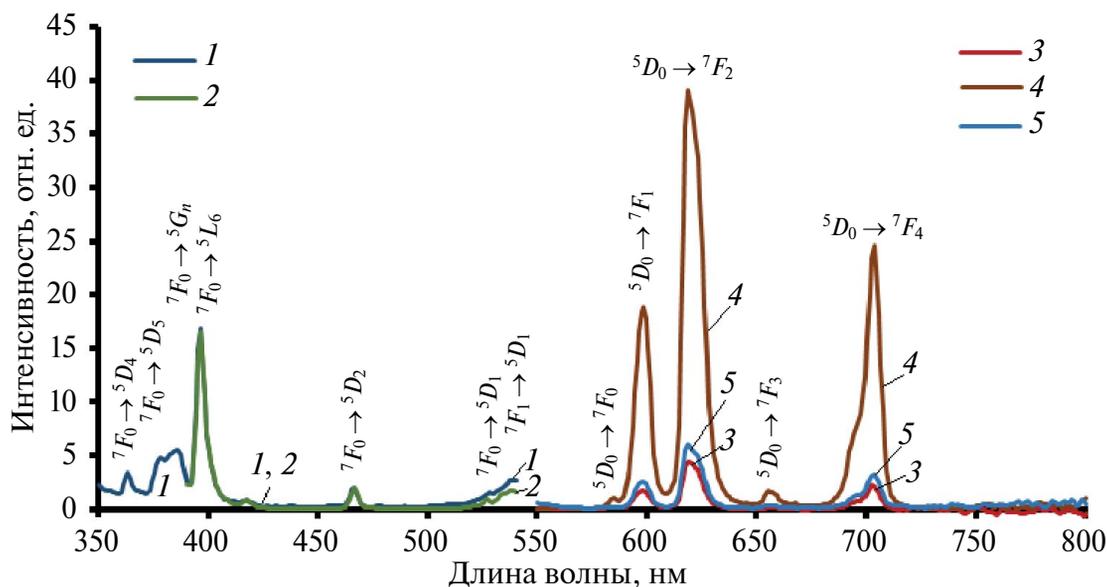


Рис. 7. Спектры возбуждения люминесценции (1 и 2) и люминесценции (3–5) композита ПММА/ $\text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; для люминесценции с длиной волны 596 (1) и 615 нм (2), при возбуждении люминесценции излучением с длиной волны 370 (3), 395 (4) и 466 нм (5); концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 6.2$ мас. %).

ложенных полос при длинах волн >500 нм, связанных с ионами Eu^{3+} . Увеличение их интенсивности, как и появление широкой полосы в спектре возбуждения при длинах волн <390 нм (рис. 8, спектр 1), связанной с ионами Pb^{2+} , указывает на участие ионов Pb^{2+} в формировании энергетического потока на уровнях ионов Eu^{3+} . Принимая во

внимание отмеченное ранее влияние карбонильных групп в составе ПММА и трифторацетат-ионов на спектр возбуждения люминесценции ионов Eu^{3+} , результирующий энергетический поток, проходящий по уровням ионов Eu^{3+} , можно связать с их собственным поглощением энергии; с энергией, переданной им с возбужденных уров-

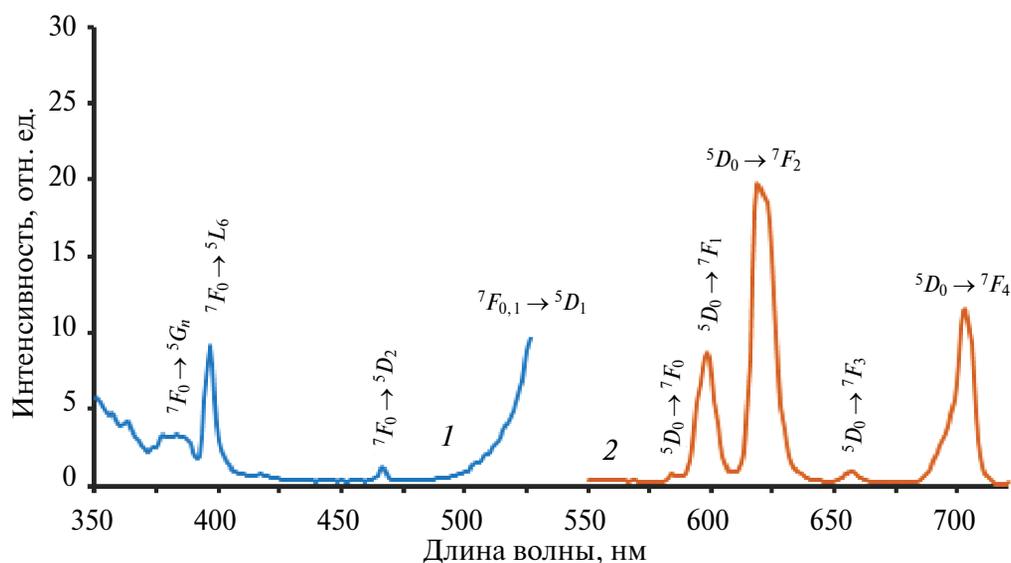


Рис. 8. Спектры возбуждения люминесценции для люминесценции с длиной волны 596 нм (1) и люминесценции при возбуждающем излучении с длиной волны 395 нм (2) композита ПММА/ $\text{Pb}(\text{CF}_3\text{COO})_2, \text{Eu}(\text{CF}_3\text{COO})_3$; концентрация соли свинца (ионов свинца) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Pb}} = 20$ мас. % ($C_{\text{Pb}} = 9.6$ мас. %), концентрация соли европия (ионов европия) в исходном растворе равна $C_{\text{соль Eu}} = 5.0$ мас. % ($C_{\text{Eu}} = 1.6$ мас. %).

ней матрицы, поглощенной карбонильными группами ПММА и трифторацетат анионов; а также с энергией, поглощенной ионами Pb^{2+} в спектральной области 300 – 400 нм. Часть этого потока, преобразованную в люминесцентное излучение ионов Eu^{3+} , наблюдаем в спектре возбуждения композиции в виде спектральных полос (рис. 8, спектр 1).

Спектры люминесценции композитов ПММА/ $Eu(CF_3COO)_3$ и ПММА/ $Pb(CF_3COO)_2, Eu(CF_3COO)_3$ (рис. 5 и 8) по положению максимумов и относительной интенсивности полос практически идентичны. Меньшая интенсивность полос в спектре люминесценции ПММА/ $Pb(CF_3COO)_2, Eu(CF_3COO)_3$ (рис. 8, спектр 2) по сравнению с интенсивностью полос в спектре люминесценции композита ПММА/ $Eu(CF_3COO)_3$ (рис. 5, спектр 2) связана с меньшей концентрацией соли европия в составе композита (5 и 20 мас.%). При увеличении концентрации соли европия до 20 мас.% ($C_{Eu} = 6.2$ мас.%) в составе композита ПММА/ $Pb(CF_3COO)_2, Eu(CF_3COO)_3$ наблюдается увеличение интенсивности спектральных полос. Непропорциональное увеличение интенсивности полос в спектрах возбуждения и люминесценции при увеличении концентрации ионов европия (1.6 мас.% → 6.2 мас.%) указывает на усиливающееся влияние ионов Pb^{2+} на люминесценцию. Оно связано с увеличением вероятности близкого пространственного расположения солей в полимерной матрице. Кроме этого, такой эффект может проявиться при образовании локальных областей с высокой концентрацией ионов Eu^{3+} , что также происходит под влиянием соли свинца при формировании композита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано сохранение общих закономерностей в проявлении свойств металлсодержащих полиакрилатных композитов данного вида. Установлена не характерная для ПММА функциональность, проявляющаяся после совместного введения в его состав солей свинца в концентрациях до 83 мас.% соли (40 мас.% ионов свинца) и европия

в концентрациях до 20 мас.% соли (6.2 мас.% ионов европия) при сохранении базового светопропускания композитов при длинах волн >450 нм, не уступающего пропусканию “чистого” ПММА (92 %, <5 мм). Приобретенная функциональность ПММА после введения в его состав соли свинца заключается в увеличении показателя преломления и поглощении рентгеновского излучения, которое при максимальной концентрации свинца (40 мас.% ионов свинца) сопоставимо с поглощением промышленных свинцовых стекол (свинцовый эквивалент 0.01). Приобретенная функциональность ПММА после введения в его состав соли европия заключается в селективном поглощении электромагнитного излучения с длинами волн в диапазоне 350–550 нм и в люминесценции в красной области спектра. Взаимное влияние солей при их одновременном введении в ПММА проявилось в переносе энергии поглощения матрицы (ПММА, ионы Pb^{2+} , трифторацетат-ионы) на уровне энергии ионов Eu^{3+} с последующем выделением ее части в виде люминесценции. Негативное влияние ионов Pb^{2+} при их высокой концентрации, или при высоком суммарном содержании ионов Pb^{2+} и Eu^{3+} в составе композита, проявилось в нарушении линейности зависимости $I_{\lambda} = f(C_{Eu})$. Это связано с близким пространственным расположением ионов Pb^{2+} и Eu^{3+} в полимерной матрице при их высоких концентрациях, а также возможным образованием локальных областей с высоким содержанием ионов Eu^{3+} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по инициативной научно-исследовательской тематике (Тематический план инициативных научно-исследовательских работ Алтайского государственного университета на 2021 – 2025 г.г., приказ № 100/п от 04.02.2021 г.г.).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968. 545 с.
2. *Коршак В.В.* Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970. 419 с.
3. *Серова В.Н.* Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: Изд-во КГТУ, 2010. 540 с.
4. *Okamoto Y.* Synthesis, Characterization and Applications of Polymers Containing Lanthanide Metals // *J. Macromol. Sci.* 1987. V. A 24. № 3–4. P. 455–477.
5. *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С.* Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988. 384 с.
6. *Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М.* Нанокристаллы полупроводников в полимерной матрице – новые оптические среды // *Оптика и спектроскопия.* 1992. Т. 72. Вып. 4. С. 1026–1032.
7. *Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е.* Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
8. *Джардималиева Г.И.* Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Черногоровка: Ин-т проблем хим. физики РАН. 2009. 52 с.
9. *Смагин В.П.* Оптически прозрачные металлсодержащие полимерные материалы // *Обзорный журн. по химии.* 2013. Т. 3. № 2. С. 180–195. <https://doi.org/10.1134/S2218114813020036>
10. *Карасев В.Е., Петроченкова Н.В.* Лантаноидсодержащие полимеры. Владивосток: Дальнаука, 2005. 194 с.
11. *Бирюков А.А., Изаак Т.И., Светличный В.А., Бабкина О.В.* Методика синтеза и оптические свойства наноконпозитов CdS – полиметилметакрилат // *Изв. вузов. Физика.* 2006. № 12. С. 81–85.
12. *Галяметдинов Ю.Г., Сагдеев Д.О., Воронкова В.К. и др.* Парамагнитные квантовые точки Mn:CdS/ZnS: синтез, люминесценция, магнитные свойства // *Изв.АН. Сер. хим.* 2018. Т. 67. № 1. С. 172–175.
13. *Смагин В.П., Мокроусов Г.М.* Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. (<http://elibrary.asu.ru/xmlui/bitstream/handle/asu/840/read.7book?sequence=1>)
14. *Mukherjee P., Shade Ch.M., Yingling A.M. et al.* Lanthanide Sensitization in II–VI Semiconductor Materials: A Case Study with Terbium(III) and Europium(III) in Zinc Sulfide Nanoparticles // *J. Phys. Chem. A.* 2011. V. 115. № 16. P. 4031–4041. <https://doi.org/10.1021/jp109786w>
15. *Mukherjee P., Sloan R.F., Shade Ch.M.* Post-synthetic Modification of II–VI Nanoparticles to Create Tb³⁺ and Eu³⁺ Luminophores // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. № 27. P. 14451–14460. <https://doi.org/10.1021/jp404947x>
16. *Liang Z., Mu J., Han L., Yu H.* Microbe-Assisted Synthesis and Luminescence Properties of Monodispersed Tb³⁺-Doped ZnS Nanocrystals // *J. Nanomater.* 2015. P. 19303. <http://dx.doi.org/10.1155/2015/519303>
17. *Debnath G.H., Mukherjee P., Waldeck D.H.* Optimizing the Key Variables to Generate Host Sensitized Lanthanide Doped Semiconductor Nanoparticle Luminophores // *J. Phys. Chem. C.* 2020. V. 124. P. 26495–26517. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07548>
18. *Tuan C.A., Yen V.H., Cuong K.C. et al.* Optical Properties and Energy Transfer Mechanism of Eu³⁺, Ce³⁺ Doped and Co-doped ZnS Quantum Dots // *J. Lumin.* 2021. V. 236. P. 118106. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118106>
19. *Ельяшевич М.А.* Спектры редких земель. М.: Гостехиздат, 1953. 456 с.
20. *Dieke G.H.* Spectra and Energy Levels of Rare Earth in Crystals. N.Y.: Interscience, 1968. 401 с.
21. *Смагин В.П., Еремина Н.С., Исаева А.А., Ляхова Ю.В.* Синтез и спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат: CdS:Ln(III) // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 3. С. 252–259. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17030083>
22. *Смагин В.П., Еремина Н.С., Леонов М.С.* Спектрально-люминесцентные свойства композиций полиметилметакрилат/ZnS:Eu(III), Tb(III) // *Неорган. материалы.* 2018. Т. 54. № 2. С. 115–123. <https://doi.org/10.7868/S0002337X1802001X>
23. *Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Баталов А.П.* Радиационная и термическая

- устойчивость полиметилметакрилата, модифицированного ионами редкоземельных элементов // Высокомол. соединения. Сер. Б. 1999. Т. 41. № 4. С. 711–714.
24. Буянов А.В., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Смагин В.П. Спектральные свойства полиметилметакрилата, модифицированного ионами Nd^{3+} // Высокомол. соединения. Сер. Б. 1999. Т. 41. № 10. С. 1675–1678
25. Смагин В.П., Исаева А.А., Казаков С.А. Влияние наноразмерных частиц легированного сульфида кадмия на термические и оптические свойства полиметилметакрилата // Высокомол. соединения. Сер. Б. 2023. Т. 65. № 2. С. 142–150. <https://doi.org/10.31857/S2308113923700432>
26. Larionov S.V., Kirichenko V.N., Rastorguev A.A. et al. Perfluorinated Europium(III) Carboxylates: Synthesis and Properties // Russ. J. Coord. Chem. 1997. V. 23. № 6. P. 432–438.
27. Романенко Г.В., Соколова Н.П., Ларионов С.В. Кристаллическая и молекулярная структура тригидрата трис(трифторацетато)диспрозия (III) // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 2. С. 387–392.
28. Расторгуев А.А., Ремова А.А., Романенко Г.В., Соколова Н.П., Белый В.И., Ларионов С.В. Димерная структура $\text{Tb}(\text{CF}_3\text{COO})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и особенности ее электронного строения по данным люминесцентного анализа // Журн. структур. химии. 2001. Т. 42. № 5. С. 907–916.
29. Белый В.И., Расторгуев А.А., Ремова А.А. и др. Изомерия в димере тригидрата трифторацетата тербия (III) // Журн. структур. химии. 2002. Т. 43. № 4. С. 634–641.
30. Устинова О.М., Устинов А.Ю. Определение показателей преломления и коэффициентов дисперсии жидкостей при помощи рефрактометра. Владивосток: Дальневост. федерал. ун-т, 2016. 16 с.
31. Кочанова А.С., Эйсмонт Н.Г. Оценка эффективности методов определения плотности твердых тел неправильной формы. Омск: Изд-во ОмГТУ, 2022. С. 129–133.