

## ВЛИЯНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ ЛЕГИРОВАННОГО СУЛЬФИДА КАДМИЯ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2023 г. В. П. Смагин<sup>а,\*</sup>, А. А. Исаева<sup>а</sup>, С. А. Казаков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Алтайский государственный университет  
656049 Барнаул, пр. Ленина, 61, Россия

\*e-mail: smaginV@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.10.2022 г.

После доработки 08.02.2023 г.

Принята к публикации 22.02.2023 г.

Методом коллоидного синтеза в среде полимеризующегося метилметакрилата синтезированы наноразмерные частицы сульфида кадмия, легированного ионами  $\text{Eu}^{3+}$ . Радикальной полимеризацией мономера в массе получены высокопрозрачные стеклообразные композиты с содержанием  $\text{CdS}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ , проявляющие широкополосную люминесценцию  $\text{CdS}$  и узкополосную люминесценцию ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , которые предназначены для использования в качестве люминесцирующих элементов различных электронных устройств, оптических сенсоров, линз и призм. Определена температура стеклования и деструкции композитов. Установлены спектральные области поглощения, возбуждения фотолюминесценции и фотолюминесценции. Показано влияние полупроводниковых модификаторов на термические и спектрально-люминесцентные свойства полиметилметакрилата и соответствующих композитов.

DOI: 10.31857/S2308113923700432, EDN: WZJYFP

### ВВЕДЕНИЕ

Акрилатные полимеры широко распространены в оптоэлектронике, светотехнике, медицине. Модификацией полиакрилатов получают композиты с нехарактерными для них оптическими, электрофизическими и механическими свойствами. Модификаторами композитов служат металлы и их соединения [1–5]. В последние годы значительное количество работ посвящено композитам, модифицированным наноразмерными частицами полупроводников [6–13]. Востребованными полупроводниковыми модификаторами являются халькогениды металлов, свойства которых достаточно хорошо изучены [2, 14–18]. Для описания оптических свойств полупроводниковых структур применяют схемы Шена–Классенса, Ламбе–Клика и Вильямса–Пренера [19, 20], в основе которых лежат энергетические диаграммы. Одним из эффективных способов формирования энергетических диаграмм полупроводниковых структур является легирование, включая послонное внедрение различных катионов в кристаллическую структуру отдельных слоев. Легирование существенно изменяет физические свойства полупроводниковых кристаллов и композитов [10, 13, 21, 22]. В ряду люминесцирующих компонентов композитов особое место занимают

ионы лантаноидов [4, 10, 23–28], их энергетические уровни мало чувствительны к влиянию координационного окружения катионов [29, 30]. На поверхности кристаллов полупроводника ионы  $\text{Ln}^{3+}$  образуют комплексы с компонентами матрицы. В результате сочетания свойств композиты характеризуются широкополосной люминесценцией полупроводниковых кристаллов и узкополосной люминесценцией ионов  $\text{Ln}^{3+}$ , она же, в свою очередь, эффективно сенсibiliзируется энергией, поглощенной кристаллами полупроводника и хромофорными группами комплексных соединений на поверхности кристаллов [6, 10, 23, 31, 32].

Одним из наиболее часто используемых полимеров для формирования основы композитов является полиметилметакрилат [5, 6, 10, 31, 32]. Термические и оптические свойства ПММА достаточно хорошо изучены и представлены в научной литературе [5, 33, 34]. Граница светопоглощения ПММА для образцов толщиной  $<5$  мм проходит в области 300 нм. Пропускание электромагнитного излучения ПММА при длине волн  $>400$  нм достигает 92% ( $<5$  мм). Пропускание тонких (доли мм) пленок и пластин ПММА сопоставимо с пропусканием неорганических стекол на основе оксида кремния, включающего оптически прозрачные катионы щелочных металлов, ба-

рия, свинца. Вместе с тем необходимо отметить неудовлетворительную пленкообразующую способность немодифицированных полиакрилатов, которую можно улучшать, регулируя состав и молекулярную массу макромолекул или применяя методы физико-химической модификации.

Основными стадиями термического разрушения ПММА являются переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние, деполимеризация с выделением в окружающую среду молекул мономера, деструкция, сопровождающаяся разрывом внутримолекулярных химических связей и окислением образующихся продуктов. Стеклование ПММА происходит при температуре 95–120°C (в большинстве источников для ПММА в виде порошка приводится температура стеклования 105°C). Процесс термического разрушения, как правило, заканчивается при температуре ~450°C. Остаточные органические фрагменты, образующиеся при деструкции ПММА на поверхности неорганических носителей, сохраняются до температуры ~600°C. Конкретные численные значения температурных параметров ПММА переменны. Они определяются его природой и структурой, которая, в свою очередь, зависит от чистоты мономера, способа синтеза полимера, ММ и ММР, наличия модификаторов и способа модификации и т.д.

Синтез и легирование полупроводниковых кристаллов осуществляют во время предварительного эксперимента. Затем их вводят в полимер [5]. Для улучшения однородности композитов эти процессы совмещают в коллоидном синтезе. При его проведении легированные полупроводниковые кристаллы синтезируют непосредственно в среде полимеризующегося мономера [6, 12, 13, 31, 32]. В качестве источника сульфид-ионов применяют сероводород [6] или органические серосодержащие соединения [12, 13, 31, 32]. Мономер и образующийся полимер в этом синтезе служат не только матрицей, обеспечивающей единство композита, но и реакционной средой коллоидного синтеза полупроводниковых модификаторов.

В литературе содержится достаточно много сведений, относящихся к способам синтеза, спектральным, магнитным и другим характеристикам подобных композитов [5, 6, 31, 32, 35–39]. Значительно меньше информации касается композитов, модифицированных сложными полупроводниковыми структурами и смесями модификаторов [10, 40–44]. Практически отсутствуют данные о влиянии полупроводниковых модификаторов на термическую устойчивость полимеров и термические свойства таких композитов.

Цель настоящей работы — установление влияния лантаноидсодержащих полупроводниковых модификаторов на основе сульфида кадмия на

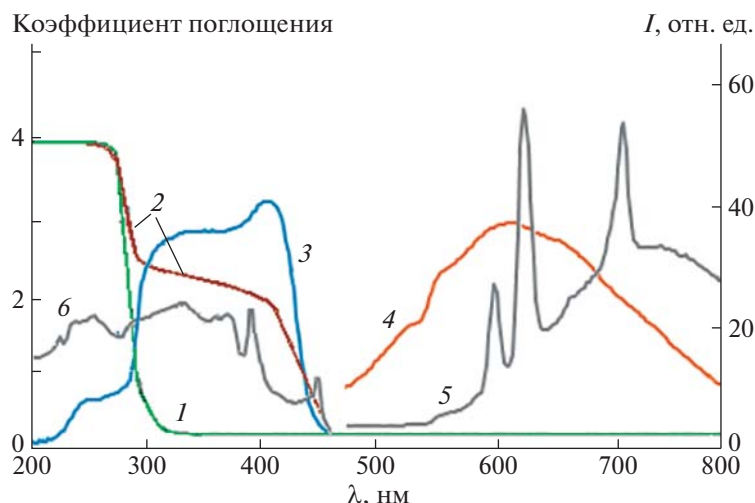
термические и оптические свойства ПММА в составе композитов ПММА/CdS : Eu<sup>3+</sup>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиметилметакрилат и композиты состава ПММА/CdS и ПММА/CdS : Eu<sup>3+</sup> синтезировали радикальной термической полимеризацией в присутствии пероксида бензоила по методике, приведенной в работах [31, 32]. Синтез осуществляли с использованием оптического метилметакрилата фирмы “Merck”, в котором растворяли навески трифторацетатов кадмия и европия, а также тиацетамида (ТАА) в качестве сульфидизатора. Растворы выдерживали при температуре 70°C в течение 20 мин до появления устойчивой желто-зеленой (канареечного цвета) окраски сульфида кадмия, затем вносили навеску пероксида бензоила в количестве 0.10% от массы ММА и далее нагревали до перехода растворов в вязкое состояние. Вязкими растворами заполняли разборные стеклянные кюветы, после чего продолжили полимеризацию до перехода композитов в стеклообразное состояние. В общей сложности длительность процесса составила 24 ч.

Трифторацетаты металлов предварительно синтезировали по принципу работы [23] и идентифицировали методами химического, ИК-спектроскопического и термогравиметрического анализа. Их применение в синтезе объясняется высокой растворимостью в ММА [23]. Тиацетамид перед использованием перекристаллизовывали. Навески солей рассчитывали, исходя из концентрации в исходных растворах, равных для трифторацетата кадмия 0.0100 моль/л, трифторацетата европия 0.0100 и 0.100 моль/л. Концентрация ТАА соответствовала концентрации соли кадмия. Высокую, нехарактерную для легирующего компонента (особенно во втором случае), концентрацию трифторацетата европия применяли, исходя из намерения получить частицы CdS, в которых ионы Eu<sup>3+</sup> оказываются не только в объеме кристаллов в качестве легирующих компонентов, но и закрепляются на их поверхности в составе комплексных соединений с компонентами матрицы, а во втором случае (при концентрации 0.100 моль/л) еще и находятся в составе матрицы, не взаимодействуя с полупроводниковыми частицами.

Термические исследования композитов проводили на установках “DSC Q2000 V24.10 Build 122” и “SDT Q600 V20.9 Build 20”. Для исследования навески стеклообразного композита массой до 12 мг помещали в платиновые тигли и подвергали нагреванию на воздухе со скоростью 10 град/мин. Электронные спектры поглощения и возбуждения фотолюминесценции, а также фотолюминесценции образцов ПММА и композитов состава ПММА/CdS и ПММА/CdS : Eu<sup>3+</sup> записывали



**Рис. 1.** Спектры поглощения ПММА (1) и композита ПММА/CdS (2), спектры возбуждения фотолюминесценции для фотолюминесценции с длиной волны 620 нм (3) и фотолюминесценции для возбуждающего излучения с длиной волны 370 нм (4) композита ПММА/CdS, спектры фотолюминесценции композита ПММА/CdS :  $\text{Eu}^{3+}$  для возбуждающего излучения с длиной волны 394 нм (5) и возбуждения фотолюминесценции для фотолюминесценции с длиной волны 620 нм (6); 1 и 2 – левая координатная ось, 3–6 – правая координатная ось.  $[\text{Eu}^{3+}] = 0.10$  моль/л.; продолжительность полимеризации ПММА/CdS и ПММА/CdS :  $\text{Eu}^{3+}$  – 24 и 8 ч соответственно.

при комнатной температуре на спектрофлуориметре “Shimadzu RF-5301PC”. Для регистрации спектров вырезали пластины стекол размером  $2 \times 2$  см; толщина пластин составляла 2 мм. Спектры фотолюминесценции снимали под углом  $45^\circ$  к потоку возбуждающего излучения. Спектры поглощения композитов регистрировали относительно пластин немодифицированного ПММА сопоставимой толщины.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

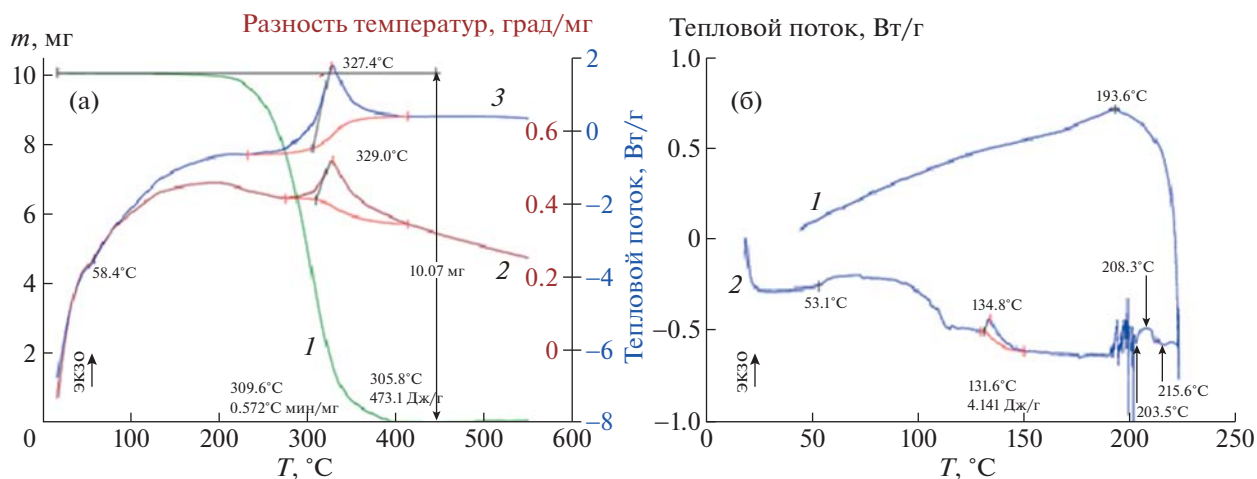
Электронные спектры поглощения, результаты дифференциального термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии ПММА, синтезированного в ходе данного исследования, приведены на рис. 1 (спектры 1) и на рис. 2. Область пропускания ПММА расположена при длине волн  $>300$  нм, положение которой соответствует литературным данным [5]. Полимер прозрачен в области поглощения и фотолюминесценции наноразмерных частиц CdS и ионов  $\text{Eu}^{3+}$  [31, 32].

Фотолюминесценция ПММА проявляется малоинтенсивной широкой спектральной полосой с максимумом в области 450 нм. Она связана с хромофорными фрагментами пероксида бензоила, введенного в мономер в качестве инициатора радикальной полимеризации.

На термограмме ПММА (рис. 2а) зарегистрировано незначительное уменьшение массы образца при температуре  $>50^\circ\text{C}$ , соответствующее удалению низкомолекулярных компонентов (спектр 1). Его можно минимизировать “отжи-

гом” при температуре меньше температуры стеклования в процессе подготовки образцов к исследованию или практическому применению. Активное уменьшение массы образца ПММА начинается при температуре близкой к  $170^\circ\text{C}$ . При дальнейшем увеличении температуры происходит деполимеризация. При температуре  $\sim 275^\circ\text{C}$  происходит деструкция полимера, сопровождающаяся окислением образующихся продуктов. На температурной зависимости (спектр 2) наблюдается результирующий экзотермический эффект с температурным максимумом  $329^\circ\text{C}$ . Соответствующие изменения теплового потока начинаются при температуре  $230^\circ\text{C}$  с максимумом  $327.4^\circ\text{C}$  (спектр 3). Процесс разложения ПММА завершается при значениях температуры близких к  $450^\circ\text{C}$  “выгоранием” образца.

На диаграмме ДСК прослеживается незначительное плавное увеличение теплового потока при значениях температуры, начиная с  $53^\circ\text{C}$  (рис. 2б, спектр 2). Его регистрация, плавный ход зависимости и незначительная величина позволяют связать ранее отмеченный процесс удаления низкомолекулярных компонентов из состава полимера (см. рис. 2а, спектр 1) с релаксационными изменениями на поверхности образца, открывающими возможность выхода низкомолекулярных компонентов в атмосферу. Изменения теплового потока в интервале температуры  $120\text{--}150^\circ\text{C}$  с максимумом  $134.8^\circ\text{C}$  (рис. 2б) связаны с расстекловыванием полимера. Величина теплового потока, соответствующая этому процессу, невелика и составляет  $4.141$  Дж/г ( $131.6^\circ\text{C}$ ). Тепловые изменения при значениях температуры



**Рис. 2.** а – Зависимость ДСК–ДТА–ТГА для образца ПММА,  $m = 10.0850$  мг: 1 – изменение массы (ТГА), 2 – разность температур (ДТА), 3 – тепловой поток (ДСК); б – зависимость ДСК для образца ПММА,  $m = 5.7300$  мг: 1 – тепловой поток, 2 – изменение теплового потока.

>193°C соответствуют началу процессов деполимеризации и далее деструкции полимера.

Примеры спектров поглощения, возбуждения фотолюминесценции и фотолюминесценции композитов ПММА/CdS в одном координатном поле показаны на рис. 1 (спектры 2–4). Процесс образования наноразмерных частиц CdS через стадию комплексообразования рассмотрен в работах [35, 37]. Полученные результаты подтверждены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Электронные фотографии исходных растворов и композитов ПММА/CdS, как и их оптические спектры, приведены в работах [31, 32, 35–37]. Полоса поглощения CdS расположена на границе области пропускания ПММА. Ее восходящая ветвь накладывается на ниспадающую ветвь полосы поглощения ПММА (см. рис. 1, спектры 1 и 2). Оценочные значения радиуса частиц CdS, рассчитанные из спектральных данных по методике [22], не превышают 6 нм. Расчетные значения подтверждаются данными ПЭМ [35–37]. Широкая сложная полоса возбуждения фотолюминесценции расположена в спектральном диапазоне 280–450 нм. Она накладывается на полосу поглощения частиц CdS (рис. 1, спектры 2 и 3). Вид полосы указывает на формирование неоднородных люминесцирующих центров. Они возбуждаются в результате перехода электронов из валентной зоны в зону проводимости и на уровне дефектов в объеме кристаллической решетки CdS, а также на уровне дефектов на поверхности частиц. Появление малоинтенсивного плеча с максимумом 260 нм может быть вызвано переносом энергии, поглощенной ПММА, на уровне CdS, а также переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости в поглоща-

ющих центрах, расположенных в объеме кристаллов CdS. В спектре фотолюминесценции композитов зарегистрирована сложная широкая полоса с максимумом 610 нм. Она связана с дефектами кристаллической структуры на поверхности частиц CdS [6, 31]. Положение максимума этой полосы можно прогнозируемо изменять в широких границах (580–800 нм) формированием поверхности частиц CdS. Для этого задают время синтеза и отжига композита, вводят легирующие катионы (см. рис. 1, спектр 5), а также целенаправленно формируют среду в объеме полимерной матрицы введением разнополярных растворителей [23].

Зависимости, полученные при исследовании композитов ПММА/CdS методами ТГА и ДСК, приведены на рис. 3. При их рассмотрении выделены несколько сложных перекрывающихся процессов в интервале температуры 50–420°C. Они сопровождаются понижением массы образца, соответственно в интервалах температуры 50–230°C 0.2202 мг (3.427% от исходной массы образца), 230–300°C 1.010 мг (15.72%) и 300–420°C 5.183 мг (80.66%). Масса остатка образца после завершения процессов равна 0.0128 мг (0.199%). Оценочный расчет по массе остатка вещества указывает на образование в остатке CdSO<sub>4</sub>: при концентрации Cd<sup>2+</sup> в исходном растворе 0.010 моль/л масса остатка, с учетом значимости величины, должна составлять 0.013 мг, по данным термограммы она равна 0.0128 мг. Полученный результат не противоречит данным рентгенофазового анализа, подтверждающим переход CdS → CdSO<sub>4</sub> при нагревании сульфида кадмия на воздухе.

Как и для ПММА, первый процесс на термограмме ПММА/CdS (рис. 3а) при значениях тем-

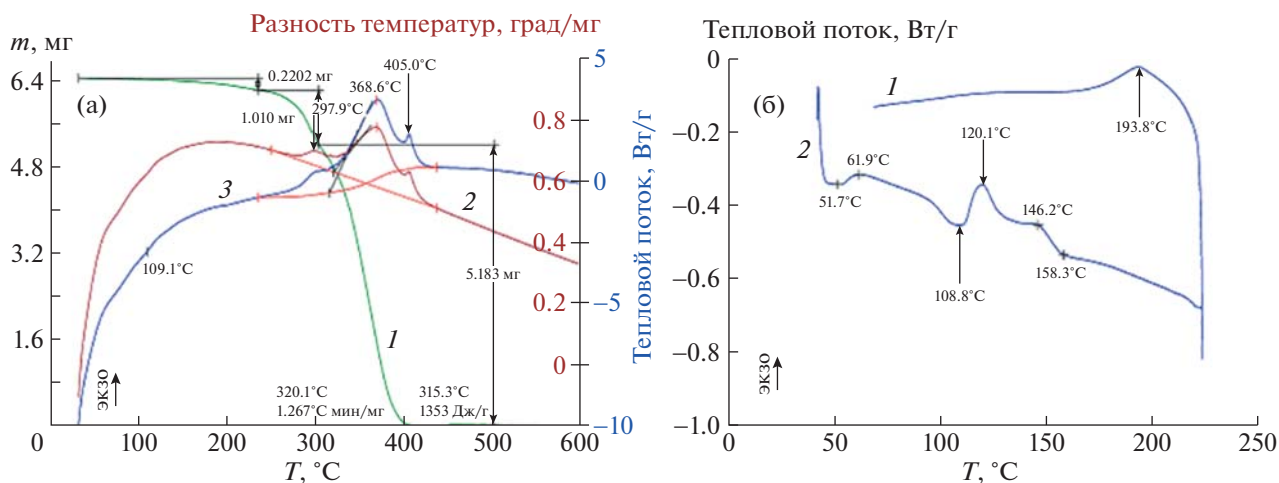


Рис. 3. а – Зависимость ДСК–ДТА–ТГА для образца композита ПММА/CdS,  $m = 6.4260$  мг: 1 – изменение массы (ТГА), 2 – разность температуры (ДТА), 3 – тепловой поток (ДСК); б – зависимость ДСК для образца композита ПММА/CdS,  $m = 5.0580$  мг: 1 – тепловой поток, 2 – изменение теплового потока.

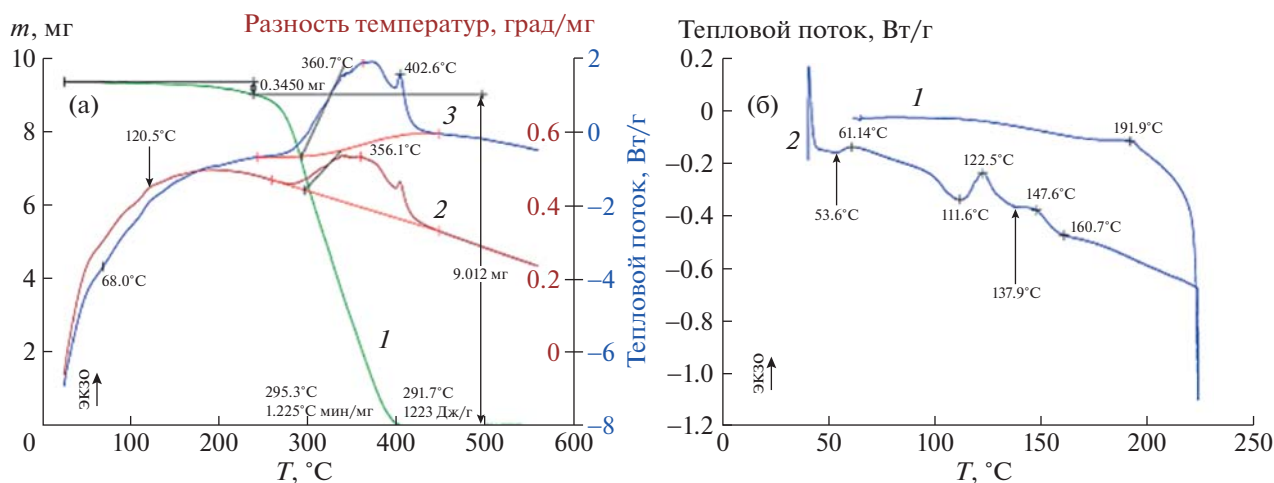
пературы, начиная с  $50^{\circ}\text{C}$ , связан с удалением низкомолекулярных компонентов из состава композита. Процесс сопровождается незначительной потерей массы (до температуры  $235^{\circ}\text{C}$  потеря массы составляла  $0.2202$  мг,  $3.4\%$ ), а также незначительным увеличением теплового потока (рис. 3). В отличие от ПММА, здесь можно видеть небольшой экзотермический эффект с максимумом по ДТА  $297.9^{\circ}\text{C}$  (рис. 3а), который связан с разложением комплексов трифторацетатов металлов [23]. Следующий экзотермический эффект, как и для ПММА (рис. 3а), отражает процесс деполимеризации. Далее, при температуре  $405.0^{\circ}\text{C}$  наблюдается еще один экзотермический эффект, которого нет на термограмме ПММА. Его появление связано с дальнейшим преобразованием модификаторов при увеличении температуры [23, 38].

Первый, проявившийся на диаграмме ДСК процесс в интервале температуры  $50\text{--}100^{\circ}\text{C}$  (рис. 3б), как и для ПММА (см. рис. 2б), связан с изменениями поверхности образца и удалением низкомолекулярных компонентов из состава композита. Второй процесс более сложный. Он отражает растекловывание композита. Исходя из реперных значений температурных максимумов на рис. 2б и 3б (спектры 2), для немодифицированного ПММА максимум эффекта можно считать усредненным по положению. Для композита ПММА/CdS он оказывается разрешенным на две компоненты. Формирование первой компоненты в интервале температуры  $108\text{--}130^{\circ}\text{C}$  с максимумом  $120.1^{\circ}\text{C}$  связано с изменением состояния областей “свободного” полимера, не взаимодействующего с частицами модификатора. При более высокой температуре ( $130\text{--}160^{\circ}\text{C}$ ) меняется состояние полимера, окружающего части-

цы модификатора. Так, появление эффекта можно объяснить образованием более жестких структур в результате сшивки макромолекул при взаимодействии с частицами модификатора на их поверхности.

В спектрах фотолюминесценции композитов ПММА/CdS:  $\text{Eu}^{3+}$  присутствуют широкая полоса фотолюминесценции CdS с максимумом в области  $610\text{--}620$  нм и накладывающиеся на нее узкие полосы люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  [31, 32]. Наиболее интенсивные полосы люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  связаны с  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  ( $\sim 598$  нм),  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  ( $\sim 620$  нм) и  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  ( $\sim 702$  нм) переходами  $4f$ -электронов. Спектральная картина, относящаяся к люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , по виду близка к спектрам люминесценции композита ПММА:  $\text{Eu}^{3+}$  и порошка трифторацетата европия [23]. Малые отличия спектров люминесценции ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в различных матрицах объясняются экранированием  $4f$ -электронной оболочки  $5s^25p^6$  электронами [29, 30]. Неоднородное уширение спектральных полос вызвано неэквивалентностью люминесцирующих центров в аморфной полимерной матрице. Дополнительным фактором неоднородного уширения является неэквивалентность расположения ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в составе композита. Они находятся на поверхности частиц CdS и в полимерной матрице в несвязанном с частицами CdS состоянии. При увеличении концентрации трифторацетата европия в полимеризуемой смеси доля ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , несвязанных с частицами CdS в полимерной матрице, возрастает.

Увеличение концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$ , как и уменьшение времени синтеза композитов с 24 до 8 ч, определяющих состояние поверхности ча-



**Рис. 4.** а – Зависимость ДСК–ДТА–ТГА для образца композита ПММА/CdS : Eu<sup>3+</sup>,  $m = 9.3710$  мг: 1 – изменение массы (ТГА), 2 – разность температур (ДТА), 3 – тепловой поток (ДСК); б – зависимость ДСК для образца композита ПММА/CdS : Eu<sup>3+</sup>,  $m = 3.1910$  мг: 1 – тепловой поток, 2 – изменение теплового потока. [Eu<sup>3+</sup>] = 0.010 моль/л полимеризуемой смеси.

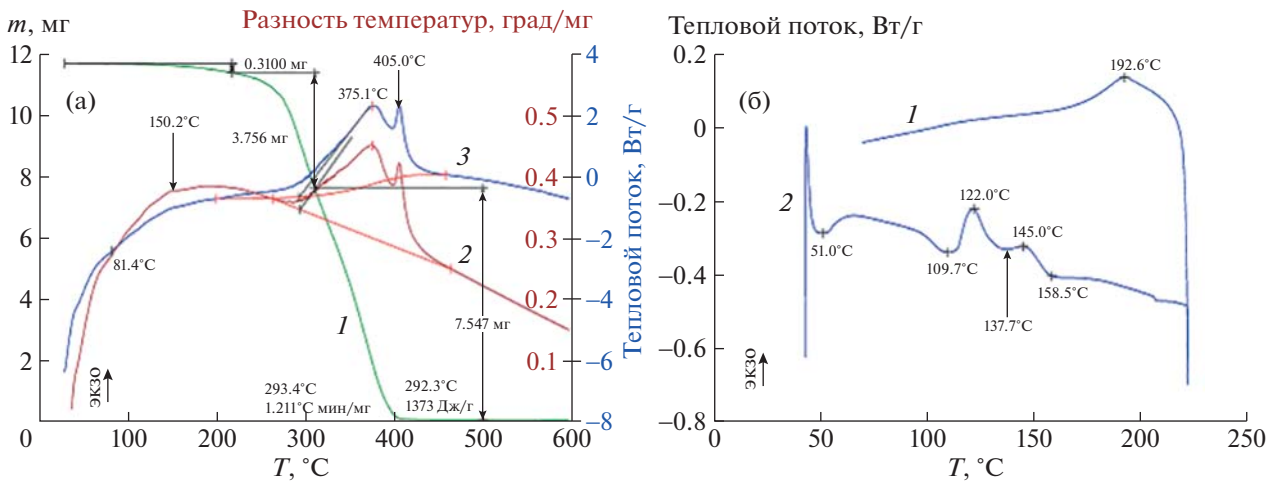
стиц CdS [31, 32], приводит к смещению максимума широкой полосы фотолюминесценции CdS в область  $>700$  нм (см. рис. 1, спектр 5). Данный технологический прием позволяет разделить в шкале длины волн области люминесценции CdS и ионов Eu<sup>3+</sup>, обеспечивая этим чистоту “цвета” свечения ионов Eu<sup>3+</sup> и создавая возможность изменять цвет свечения одного и того же образца при изменении длины волны возбуждающего излучения.

В спектре возбуждения люминесценции композита ПММА : CdS : Eu<sup>3+</sup> на фоне широкой полосы возбуждения фотолюминесценции CdS зарегистрированы полосы возбуждения люминесценции ионов Eu<sup>3+</sup> с максимумом 394 и 466 нм (рис. 1, спектр 6). Их положение соответствует наиболее интенсивным полосам  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$  и  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  электронных переходов в спектре поглощения ионов Eu<sup>3+</sup> [31, 32]. Полоса с максимумом 326 нм [23, 31, 32] отвечает за сенсibilизационную составляющую люминесценции ионов Eu<sup>3+</sup>. Баттохромное смещение максимума данной полосы относительно ее положения в спектрах трифторацетата европия (порошок) и композиций ПММА : Eu<sup>3+</sup> (312  $\rightarrow$  326 нм) связано с аддитивным вкладом интенсивности полосы возбуждения CdS. Изменения в спектрах композитов ПММА/CdS : Eu<sup>3+</sup> после увеличения концентрации ионов Eu<sup>3+</sup> в составе полимеризуемой смеси до 0.10 моль/л, а, следовательно, и в составе композита, проявились возрастанием интенсивностей полос, связанных с переходами 4f-электронов ионов Eu<sup>3+</sup>, а также уширением, обусловленным различным

положением ионов Eu<sup>3+</sup> в составе композита [32]. В целом, спектральная область возбуждения фотолюминесценции композита ПММА/CdS : Eu<sup>3+</sup> накладывается на полосы в его спектре поглощения. Положение составляющих этой сложной полосы соответствует положению полос поглощения и возбуждения в спектрах отдельных компонентов композита, а именно CdS, комплексов европия с органическими лигандами (карбоксильные группы макромолекул, трифторацетат ионы) на поверхности частиц CdS и в объеме полимерной матрицы. Обсуждение данного спектра приведено в работе [31].

На зависимостях ТГА (рис. 4а) наблюдаются изменения, связанные с усложнением состава композитов после введения ионов Eu<sup>3+</sup>. Они выражаются в уширении сигналов в результате наложения термических процессов. В целом, отмеченные ранее процессы воспроизводятся. Однако после удаления низкомолекулярных компонентов композита и перестройки его поверхности (начало эффекта при 53.6°C по ДСК; рис. 4б), на диаграмме зарегистрирован один сложный экзоэффект в интервале температуры 230–440°C по кривой ДТА (рис. 4а). Эффект включает, по крайней мере, три составляющих. Первая выражена слабо, она проявляется в виде плеча на восходящей ветви с максимумом  $\sim 300$ °C. Максимум наиболее интенсивной и широкой компоненты находится при 358°C. Температура третьего максимума 402.6°C.

Общий вид зависимостей ДСК после введения в состав композитов ионов Eu<sup>3+</sup> воспроизводится (рис. 4б). Изменение теплового потока в интерва-



**Рис. 5.** а – Зависимость ДСК–ДТА–ТГА для образца композита ПММА/CdS :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $m = 11.6780$  мг: 1 – изменение массы (ТГА), 2 – разность температур (ДТА), 3 – тепловой поток (ДСК); б – зависимость ДСК для образца композита ПММА/CdS :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $m = 5.3600$  мг: 1 – тепловой поток, 2 – изменение теплового потока.  $[\text{Eu}^{3+}] = 0.10$  моль/л полимеризуемой смеси.

ле температуры 111.6–160.7°C, соответствующее выходу композита из стеклообразного состояния, является сложным. Значения температуры максимумов его компонент равны 122.5 и 147.6°C. Как и на диаграмме композита ПММА/CdS, они соответствуют изменениям состояния ПММА в областях, свободных от модификатора и в его окружении.

На рис. 5 приведены диаграммы ТГА и ДСК композита ПММА/CdS :  $\text{Eu}^{3+}$  после увеличения концентрации ионов  $\text{Eu}^{3+}$  до 0.10 моль/л. При общей воспроизводимости хода зависимостей на диаграмме ТГА (рис. 5а) есть ряд отличий. Зависимость ДТА в интервале температуры 250–450°C сложная и лучше разрешенная. Это видно из сравнения зависимостей 2 на рис. 4а и 5а. Лучшее разрешение в последнем случае связано с первым из трех процессов, протекающим при температуре 250–350°C, отнесенном к разложению трифторацетата европия [23]. На зависимости 1 рис. 5а, отражающей изменения массы, проявляются три участка, которым соответствуют значения потери массы 0.3100 (2.7%), 3.756 и 7.547 мг, с остатком после завершения процесса, равным 0.065 мг (0.556%). Увеличение доли остатка с 0.15% для композита, содержащего 0.010 моль/л соли европия (рис. 4а), до 0.56% для композита, содержащего 0.10 моль/л соли европия, обусловлено формированием в остатке при температуре 450°C бóльшего количества смеси фторида, оксифторида и оксида европия. Образование этих продуктов при разложении трифторацетата европия подтверждено результатами ТГА [23, 38].

С помощью метода ДСК, как и в предыдущих случаях, зарегистрированы три процесса (рис. 5б). Процесс, связанный с удалением низкомолекулярных компонентов из состава композита, протекает при значениях температуры <200°C. По зависимости ДТА ему соответствуют большие значения температуры: 81.4 и 150.2°C (рис. 5а), 68.0 и 120.5°C (рис. 4а). На диаграммах ДСК значения температуры, отражающие изменение тепловых потоков, практически совпадают; реперные значения температуры процессов в интервале 100–175°C также близки (рис. 4б и 5б). Это подтверждает их связь с изменением состояния полимерной матрицы.

Отметим и увеличение изменения температуры после введения в ПММА модификаторов с 0.572 град мин/мг (309.6°C; рис. 2а) до 1.267 град мин/мг (320.1°C; рис. 3а), 1.225 град мин/мг (295.3°C; рис. 4а) и 1.211 град мин/мг (293.4°C; рис. 5а). Изменение величины теплового потока на стадии разложения ПММА 473.1 Дж/г (305.8°C; рис. 2а). Для композитов оно составляет 1353 Дж/г (315.3°C; рис. 3а), 1223 Дж/г (291.7°C; рис. 4а), 1373 Дж/г (292.3°C; рис. 5а). Эти изменения объясняются вкладом модификаторов в процессы, протекающие при термическом разложении композитов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования обнаружено возникновение новой оптической функциональности у ПММА, появляющейся после введения в его состав наноразмерных частиц люминесцирующего полупроводника и ионов  $\text{Eu}^{3+}$ . Базовое

светопропускание композитов при длине волн >450 нм соответствует пропусканию немодифицированного ПММА (92% при толщине образца до 5 мм). Расстекловывание композитов происходит в интервале температуры 106–160°C, при этом процесс является сложным. Увеличение температуры расстекловывания композита объясняется возникновением сшивок в результате взаимодействия макромолекул с частицами модификатора на их поверхности. В целом, процесс термического разрушения композитов завершается при значениях температуры ~450°C практически полным “выгоранием” исследуемых образцов. Выделение низкомолекулярных компонентов из состава композита может быть минимизировано “отжигом” образцов при значениях температуры меньше температуры стеклования в процессе их подготовки к практическому применению.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Okamoto Y. // J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 24. № 3–4. P. 455.
- Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. // Оптика и спектроскопия. 1992. Т. 72. № 4. С. 1026.
- Помагайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000.
- Карасев В.Е., Петроченкова Н.В. Лантаноидсодержащие полимеры. Владивосток: Дальнаука, 2005.
- Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров. Казань: Казанский гос. тех. ун-т, 2010.
- Biryukov A.A., Izaak T.I., Babkina O.V., Svetlichnyi V.A. // Russ. Physics J. 2006. V. 49. № 12. P. 1354.
- Mohan S., Oluwafemi O.S., Songca S.P., George S.C., Miska P., Rouxel D., Kalarikkal N., Thomas S. // Mater. Sci. Semicond. Proc. 2015. V. 39. P. 587.
- Rosiles-Perez C., Cerdán-Pasarán A., Sidhik S., Esparza D., López-Luke T., E. de la Rosa // Solar Energy. 2018. V. 174. P. 240.
- Kunstman P., Coulon J., Kolmykov O., Moussa H., Balan L., Medjahdi G., Lulek J., Schneider R. // J. Lumin. 2018. V. 194. P. 760.
- Galyametdinov Y.G., Sagdeev D.O., Voronkova V.K., Sukhanov A.A., Shamilov R.R. // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. № 1. P. 172.
- Abozaid R.M., Lazarević Z.Ž., Radović I., Gilić M., Šević D., Rabasović M.S., Radojević V. // Opt. Mater. 2019. V. 92. P. 405.
- Isaeva A.A., Smagin V.P. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 10. P. 1199.
- Smagin V.P., Isaeva A.A. // Techn. Phys. 2021. V. 66. № 5. P. 784.
- Казанкин О.Н., Марковский Л.Я., Миронов И.А., Пекерман Ф.М., Петошина Л.Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975.
- Zgaren I., Sellami K., Jaziri S. // Sensor Lett. 2009. V. 7. № 5. P. 967.
- Серова В.Н. // Вестн. Казанского техн. ун-та. 2010. № 9. С. 221.
- Корсаков В.Г., Сычев М.М., Бахметьев В.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 1. С. 41.
- Морозова Н.К., Данилевич Н.Д., Олешко В.И., Вильчинская С.С. // Изв. вузов. Сер. Электроника. 2012. Т. 95. № 3. С. 3.
- Vineeshkumar T.V., Rithesh R.D., Prasanth S., Unnikrishnan N.V., Philip R., Sudarsanakumar C. // Opt. Mater. 2014. V. 37. P. 439.
- Saluja J.K., Parganiha Y., Tiwari N., Dubey V., Tiwari R., Prabhath A. // Optik. 2016. V. 127. P. 7958.
- Пивен Н.Г., Щербак Л.П., Фейчук П.И., Калитчук С.М., Крылюк С.Г., Корбутяк Д.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 4. С. 315.
- Khairutdinov R.F. // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. № 2. P. 37.
- Смагин В.П., Мокроусов Г.М. Физико-химические аспекты формирования и свойства оптически прозрачных металлсодержащих полимерных материалов. Барнаул: Алтайский гос. ун-т, 2014.
- Mukherjee P., Shade Ch.M., Yingling A.M., Lamont D.N., Waldeck D.H., Petoud S. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 16. P. 4031.
- Mukherjee P., Sloan R.F., Shade Ch.M. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. № 27. P. 14451.
- Liang Z., Mu J., Han L., Yu H. // J. Nanomater. 2015. Article ID 519303.
- Debnath G.H., Mukherjee P., Waldeck D.H. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. P. 26495.
- Tuan C.A., Yen V.H., Cuong K.C., Thuy N.T.M., An P.M., Ngoc N.T.B., Hue D.T., Xayyadeth A., Peng Y., Le N.N., Van N.T.K., Ha L.T., Kien N.T., Ha C.V. // J. Lumin. 2021. V. 236. P. 118106.
- Dieke G.H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth in Crystals. New York: Interscience Publ., 1968.
- Кузнецова В.В., Севченко А.Н. // Изв. АН СССР. Сер. Физическая. 1959. Т. 23. № 1. С. 2.
- Smagin V.P., Eremina N.S., Isaeva A.A., Lyakhova Yu.V. // Inorg. Mater. 2017. V. 53. № 3. P. 263.
- Smagin V.P., Eremina N.S., Leonov M.S. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 2. V. 103.
- Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968.
- Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. М.: Наука, 1970.
- Smagin V.P., Davydov D.A., Unzhakova N.M., Biryukov A.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. № 12. P. 1588.
- Smagin V.P., Isaeva A.A., Eremina N.S., Biryukov A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 6. P. 1020.



37. *Isaeva A.A., Smagin V.P., Zyablitskaya V.A.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 144.
38. *Smagin V.P., Maier R.A., Mokrousov G.M., Batalov A.P.* // Polymer Science B. 1999. V. 41. № 3–4. P. 83.
39. *Buyanov A.V., Mayer R.A., Mokrousov G.M., Smagin V.P.* // Polymer Science B. 1999. V. 41. № 9–10. P. 292.
40. *Tong X., Kong X.-T., Wang C., Zhou Y., Navarro-Pardo F., Barba D., Ma D., Sun S., Govorov A.O., Zhao H., Wang Z.M., Rosei F.* // Adv. Sci. 2018. V. 5. № 8. P. 1800656.
41. *Feng H., Tang L., Zeng G., Zhou Y., Deng Y., Ren X., Song B., Liang Ch., Wei M., Yu J.* // Adv. Coll. Int. 2019. V. 267. P. 26.
42. *Esquivel-Castro T.A., Ibarra-Alonso M.C., Oliva J., Martínez-Luévanos A.* // Mater. Sci. Eng. C. 2019. V. 96. P. 915.
43. *Selopal G.S., Zhao H., Liu G., Zhang H., Tong X., Wang K., Tang J., Sun X., Sun S., Vidal F., Wang Y., Wang Z.M., Rosei F.* // Nano Energy. 2019. V. 55. P. 377.
44. *Исаева А.А.* Дис. ... канд. хим. наук. Томск: ТГУ, 2023.