

УДК 541(14+49+64)

ИЗУЧЕНИЕ ФОТОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛЕНОК, ДОПИРОВАННЫХ КОМПЛЕКСАМИ Eu(III)¹

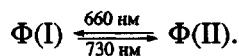
© 1995 г. С. С. Остахов, С. И. Кузнецов, Ю. И. Муриков, Г. В. Леплянин, В. П. Казаков

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 02.03.94 г.

Методом кинетической люминесцентной спектроскопии изучено влияние строения лигандов на скорость фотодеструкции соединений Eu(III) в ПЭ- и ПВХ-пленках. Установлено, что наибольшей фотокомплексной стабильностью обладают комплексы трибензоилбензоата Eu(III) в ПЭ и *n*-терефталата Eu(III) в ПВХ. Показано, что скорость снижения люминесцентных свойств фоторедуцирующих полимерных пленок увеличивается с ростом концентрации вводимого комплекса Eu(III) и снижается при добавлении стабилизатора 2,2',6,6'-тетраметил-4-бис-циклогексааминоолигоэтиленсебацината.

Проблема эффективного использования лучистой энергии солнца привлекает пристальное внимание. Создание в 50-х годах фитохромной концепции фоторегуляции роста растений [1] стимулировало появление работ по молекулярной фотобиологии, результатом которых явилось установление стимулирующего действия красного (660 нм) и подавляющего дальнего красного (730 нм) света. Было также доказано существование в тканях растений двух форм пигмента фитохрома (Φ), претерпевающих фотообратимые изменения



Оптимизирующая направленность действия физиологически активной формы фитохрома $\Phi(II)$, являющегося полифункциональным регулятором жизнедеятельности растений, может быть эффективно использована для решения практических задач. Из способов светового воздействия на растения наиболее изучено применение фильтрованного и лазерного красного света. Весьма перспективной представляется идея преобразования ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения в область фотосинтетически активной радиации. Создание светотрансформирующих полимерных материалов "Полисветан" [2] является одним из примеров успешного решения этой задачи и открывает новый этап в изучении стимулирующего влияния красного света на продуктивность растений и регулирование биосинтеза препаратов в биотехнологических системах.

Весьма эффективными фотостимуляторами роста растений оказались комплексы Eu(III), вве-

денные в полимер. В настоящей работе изучен ряд комплексов Eu(III), введенных в ПЭ- и ПВХ-пленки. В координационную сферу комплексов входили такие лиганды, как теноилтрифторацетонат (TTA), 1,10-фенантролин (ФН), *o*-бензоилбензоат (ББ), 2,2'-дипиридин (ДП), *n*-терефталат (ТФ). Мы надеялись, варьируя лиганды, изучить возможности максимального совмещения спектров излучения Eu(III) и поглощения фитохрома $\Phi(I)$. Нас интересовала также фотохимическая устойчивость полученных полисветановых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы на основе ПЭ получали путем приготовления следующей композиции: комплекса Eu(III) в количестве от 0.01 до 0.05 мас. % от ПЭ, стабилизатора – 2,2',6,6'-тетраметил 4-бис-циклогексааминоолигоэтиленсебацината ($n = 100 - 150$) в количестве 0.6 мас. % от ПЭ. Компоненты перемешивали в расплаве ПЭ. Использовали ПЭНП 0.919 - 0.929 кг/м³, $T_m = 108 - 112^\circ\text{C}$, перемешивание вели при температуре выше T_m ПЭ на 50 - 60°C, затем получали пленку способом экструзии, толщина пленки 120 мкм. Образцы на основе ПВХ марки С-70 готовили из 5%-ного раствора ПВХ в ТГФ с добавкой комплекса Eu(III) в количестве 0.1 мас. % от ПВХ и стабилизатора (0.5 мас. % от ПВХ). Пленки отливали на целлофановой подложке и сушили в вакууме, толщина пленок 400 - 550 мкм. Фотохимическое старение пленок в естественных условиях проводили на стенде, ориентированном перпендикулярно к зениту солнца, ускоренное старение – при облучении нефильтрованным светом ртутной лампы среднего давления ДРТ-400.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-08-12291).

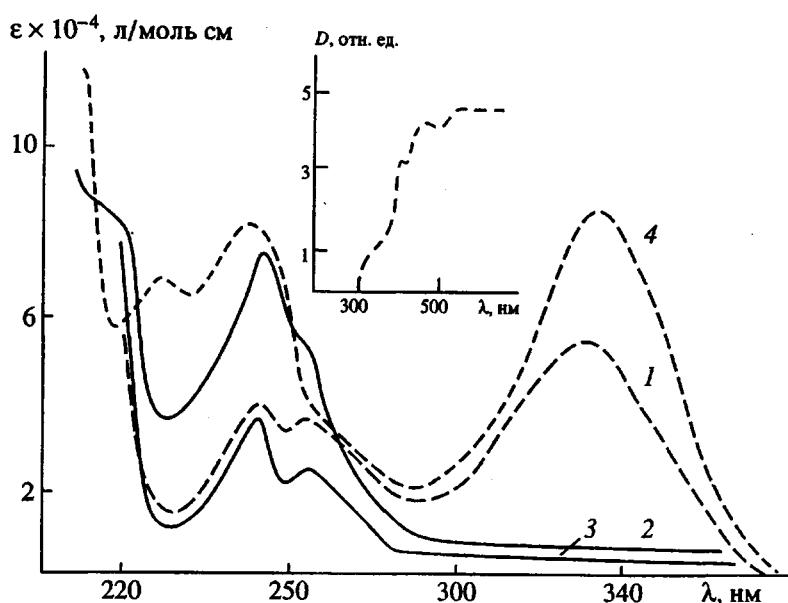


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{ФН}$ (1); $\text{Eu}(\text{ББ})_3 \cdot 2\text{ДП}$ (2); $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН}$ (3); смесь $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН}$ и $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{ФН}$ (4) (этанол, 25°C, $l = 1$ см). На вставке показано относительное спектральное распределение энергии солнечного света [6].

Время жизни $\text{Eu}(\text{III})$ в возбужденном состоянии τ определяли анализом кривых затухания интенсивности люминесценции, полученных освещением образца импульсом азотного лазера ЛГИ-21 ($T = 20$ нс, $\lambda = 337$ нм). Сигнал с ФЭУ-79 регистрировали на экране осциллографа С1-70. Спектры флюoresценции снимали на спектрофлюориметре "Hitachi MPF-4", спектры поглощения — на спектрофотометре "Specord M-40".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные характеристики и высокие квантовые выходы флюoresценции β -дикетонатов и других комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ предопределили попытки их использования в качестве легирующих добавок к фоторедуцирующим полимерным пленкам [2, 3].

Интенсивно поглощая в коротковолновой части солнечного спектра (рис. 1), комплексы $\text{Eu}(\text{III})$ обладают яркой флюoresценцией с квантовым выходом в десятки процентов в области светопоглощения активной формы фитохрома ($\lambda_{\max} = 612 - 615$ нм). Выбор допантов к полимерным пленкам определялся ранее установленными для β -дикетонатов $\text{Eu}(\text{III})$ основными закономерностями флюoresценции, а именно: квантовый выход флюoresценции $\text{Eu}(\text{III})$ возрастает с увеличением объема и электроотрицательности заместителей в β -дикетонате, а также может быть повышен путем образования аддуктов хелатов $\text{Eu}(\text{III})$ с нейтральными лигандами — фенантролином, дипиридилом и др. [4, 5].

Для изученных нами соединений $\text{Eu}(\text{III})$ в ПЭ и ПВХ сохраняются отмеченные выше закономерности (таблица). Наиболее яркой флюoresценцией обладают β -дикетонаты европия с объемными электроотрицательными заместителями ($\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{ФН}$), что, по-видимому, связано с уменьшением безызлучательных потерь энергии в хелате при увеличении ионности связи металл-лиганд [4]. Образование аддуктов хелатов $\text{Eu}(\text{III})$ с нейтральными лигандами (ФН и ДП) повышает интенсивность флюoresценции $I_{\text{фл}}$. Ее усиление в таких аддуктах может быть объяснено стабилизацией хромофорных группировок, что сопровождается увеличением эффективности передачи энергии с лиганда на центральный ион. Особенно сильно флюoresценция возрастает в комплексах $\text{Eu}(\text{III})$ с ФН. Это связано, очевидно, с вытеснением из первой координационной сферы иона европия молекул воды, тушителя его люминесценции.

Дневной свет и климатические условия могут вызывать светоиндуцированное разрушение полимера и изменение флюoresцентных характеристик допантов. Эти изменения в основном обусловлены УФ-частью спектра дневного света и особенно коротковолновыми его составляющими. Фотохимическую устойчивость покрытий исследовали, помещая объект в природные условия на фиксированное время или с помощью ускоренных лабораторных испытаний. В спектре солнечного излучения энергия компонентов с длиной волны короче 350 нм составляет только 3 - 5% общей энергии (рис. 1). Энергия УФ-излучения ртутной лампы среднего давления ДРТ-400 с $\lambda < 310$ нм на несколько порядков выше суммарной энергии

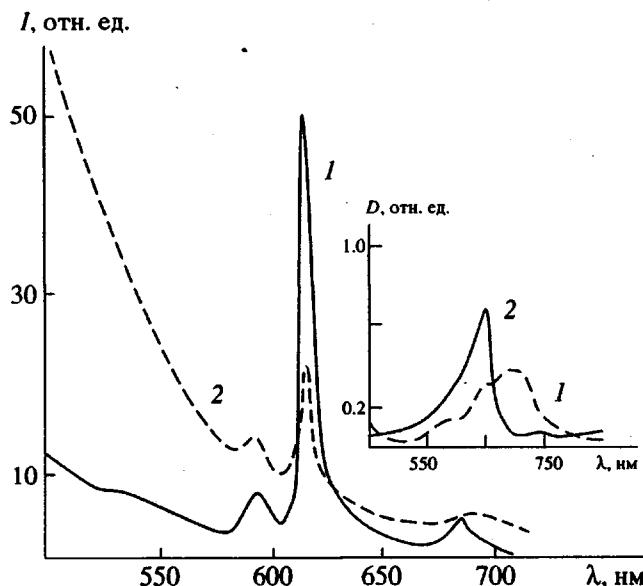


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН}$ (0.05 мас. % в ПЭ): 1 – этанол, 2 – естественное старение (130 сут) ($\lambda_b = 365$ нм; 25°C). На вставке приведены спектры поглощения очищенного фитохрома (1 – $\Phi(I)$, 2 – $\Phi(II)$), из проростков овса [1].

соответствующих компонентов солнечного света, и это позволяет проводить ускоренные испытания фотохимической стабильности пленок.

За фотоиндуцированной деградацией флюoresцентных характеристик комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ и разрушением полимерной матрицы следили по изменению спектров, интенсивности флюoresценции и τ $\text{Eu}(\text{III})$ в возбужденном состоянии. Облучение полимера нефильтрованным УФ-светом приводит к уменьшению флюoresценции в полосе $\text{Eu}(\text{III})$ с $\lambda = 615$ нм и росту свечения в сине-зеленой области (400 - 500 нм), обусловленному люминесценцией продуктов фотодеструкции полимера (рис. 2). Облучение чистого ПЭ УФ-светом

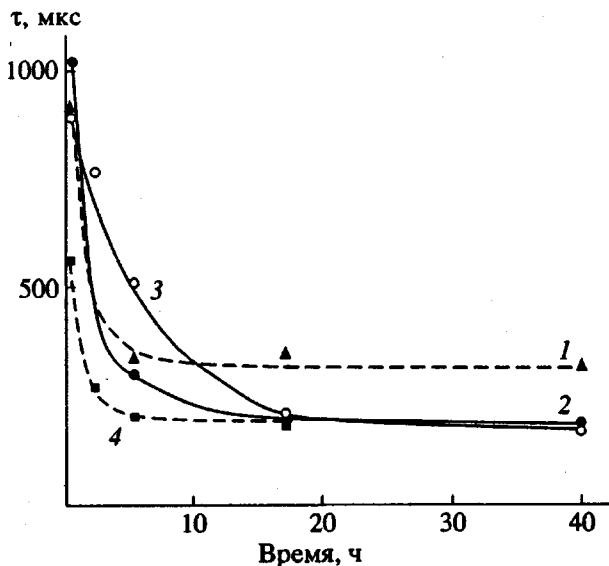
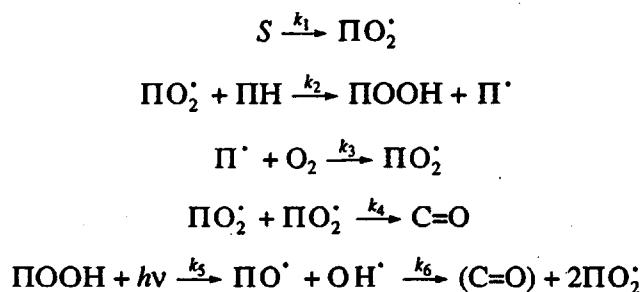


Рис. 3. Зависимость τ $\text{Eu}(\text{III})^*$ от времени УФ-облучения (ДРТ-400) ПЭ-пленок, допированных комплексами $\text{Eu}(\text{ББ})_3$ (0.01 мас. %) + стабилизатор (0.6 мас. %) (1); $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ДП}$ (0.01 мас. %) + + стабилизатор (0.6 мас. %) (2); $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН}$ (0.01 мас. %) (3); $\text{Eu}(\text{ББ})_3$ (0.01 мас. %) (4). $\lambda_b = 365$ нм, $\lambda_a = 615$ нм, 25°C.

на воздухе приводит к поглощению кислорода, образованию карбонильных, гидроксильных и виниловых групп, выделению ацетона, ацетальдегида, воды, окиси и двуокиси углерода и протекает по схеме [7]



Изменение τ и интенсивности флюoresценции комплексов $\text{Eu}(\text{III})$ в ПЭ и ПВХ при облучении нефильтрованным УФ-светом (ДРТ-400, $T = 30^\circ\text{C}$)

Матрица	Соединение	Концентрация комплекса, мас. %	τ , мкс	τ_0/τ_{40}	I_0/I_{40}
ПЭ	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН} + \text{стабилизатор}$	0.01	900	5.2	16
	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН}$	0.01	890	5.0	30
	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ДП} + \text{стабилизатор}$	0.01	1020	5.4	5
	$\text{Eu}(\text{ББ})_3 + \text{стабилизатор}$	0.01	912	2.8	1.2
	$\text{Eu}(\text{ББ})_3$	0.01	560	–	–
ПВХ + ВА*	$\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{ФН}$	0.1	713	3.2	40
ПВХ	$\text{Eu}(\text{TФ})_3 \cdot \text{ФН}$	0.05	1270	1.0	10

* Композиция поливинилхлорида и винилацетата.

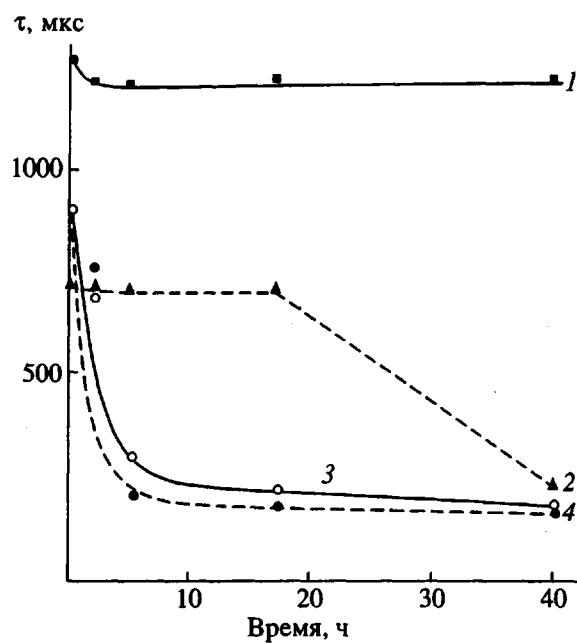


Рис. 4. Зависимость τ Eu(III)* от времени УФ-облучения (ДРТ-400) комплексов Eu(TF)₃ · ФН (0.05 мас. %) в ПВХ (1); Eu(TTA)₃ · ФН (0.1 мас. %) в ПВХ + ВА (2); Eu(NO₃)₃ · ФН (0.01 мас. %) + стабилизатор (0.6 мас. %) в ПЭ (3); смеси Eu(NO₃)₃ · ФН (1 ч) + Eu(TTA)₃ · ФН (3 ч) (0.01 мас. %) в пленке марки БТА-34 (Япония) (4). $\lambda_{\text{в}} = 365$ нм, $\lambda_{\text{а}} = 615$ нм, 25°C.

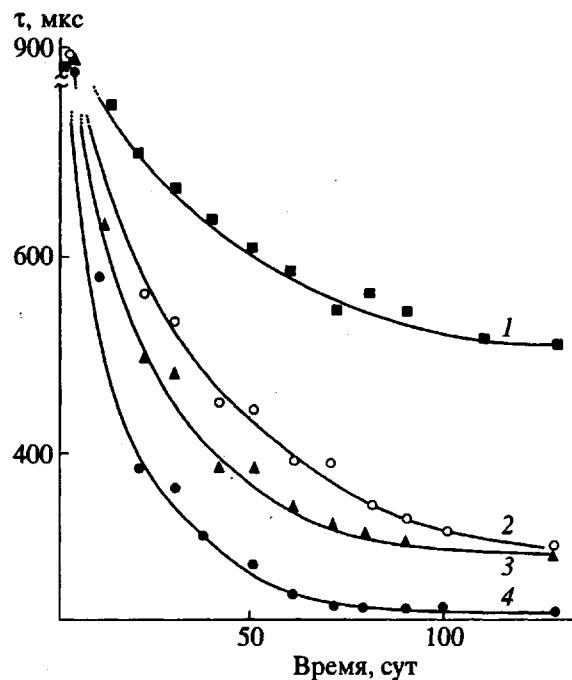
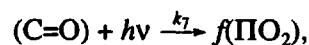


Рис. 5. Зависимость τ Eu(NO₃)₃ · ФН в ПЭ, содержащем стабилизатор, от времени старения в естественных атмосферных условиях. Концентрация комплекса в пленке 0.05 (1); 0.01 (2); 0.02 (3) и 0.03 мас. % (4).



где S – сенсибилизатор, имеющийся в полимере и обеспечивающий первичное инициирование, PO_2^{\cdot} – свободные пероксидные радикалы полимера ПН, POOH – гидропероксид, $(C=O)$ – карбонильные группы, f – вероятность выхода радикалов в объем при фотолизе карбонильных групп.

Частоты максимумов спектра флюоресценции Eu(III) при фотолизе не изменяются (рис. 2). Наиболее значительные изменения τ Eu(III)* в ПЭ при облучении в течение 40 ч наблюдаются для комплексов Eu(NO₃)₃ · ФН и Eu(NO₃)₃ · ДП (5.4 - 5.0 раза), обладающих яркой люминесценцией (рис. 3, 4), в то время как слабо люминесцирующий комплекс Eu(ББ)₃ проявляет довольно высокую фотохимическую стабильность (рис. 3, таблица). Добавление стабилизатора ПЭ не оказывает существенного влияния на изменение τ Eu(III)* (таблица) при фотолизе, однако приводит к увеличению начальной интенсивности флюоресценции и τ Eu(III)*, по-видимому, вследствие безызлучательного переноса энергии на центральный ион. Здесь следует отметить, что данные по фотохимическому старению пленок "Полисветан", полученные из изменения τ Eu(III)*, не коррелируют с таковыми для измерений интенсивности флюоресценции (таблица). Отсутствие корреляции может быть, по-видимому, объяснено тривиальным эффектом изменения оптической плотности полимера при фотодеструкции. Это предположение подтверждается наличием влияния стабилизатора на скорость уменьшения интенсивности флюоресценции (таблица). Стабилизатор старения полимера не только увеличивает выход флюоресценции комплекса Eu(NO₃)₃ · ФН, но и замедляет спад интенсивности флюоресценции почти в 2 раза. Таким образом, изменения τ позволяют контролировать фотохимические превращения собственно комплексов Eu(III), в то время как интенсивность флюоресценции отражает суммарные процессы фотодеградации, протекающие в изучаемой системе. Наиболее существенные различия в скорости уменьшения τ и $I_{\text{ф}}$ наблюдаются для комплексов Eu(NO₃)₃ · ФН в ПЭ и Eu(TTA)₃ · ФН в ПВХ (таблица). Для комплексов Eu(NO₃)₃ · ДП и Eu(ББ)₃ в ПЭ эти различия незначительны.

Изучение ускоренного фотоиндуцированного старения комплексов Eu(TF)₃ · ФН, Eu(TTA)₃ · ФН и смеси Eu(NO₃)₃ · ФН с Eu(TTA)₃ · ФН в ПВХ-пленках (таблица) показало, что оптимальными свойствами для использования в качестве легирующих добавок к фотоиндуцирующим покрытиям (высокий квантовый выход флюоресценции и фотохимическая устойчивость) обладает комплекс Eu(TF)₃ · ФН (рис. 1).

Многообразие факторов воздействия в естественных условиях (влажность, температурный

режим, спектральный состав солнечного света и т.д.) невозможно полностью воспроизвести в модельных экспериментах и ускоренные испытания позволяют сделать лишь предварительные выводы о характере фотохимического старения пленок. Для комплексов $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН}$ в ПЭ были проведены испытания в естественных условиях.

Фотохимическое старение в естественных атмосферных условиях в течение 130 дней приводит к снижению τ и $I_{\text{фн}}$ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН}$ в ПЭ от 830 до 300 мкс. Интенсивность флюoresценции $\text{Eu}(\text{III})^*$ изменяется со временем атмосферного старения симбатно τ $\text{Eu}(\text{III})^*$ (рис. 5). Как видно из рисунка, скорость деградации люминесцентных свойств пленок зависит от концентрации комплекса $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН}$ в ПЭ и возрастает с ее увеличением. Введение стабилизатора старения ПЭ, не снижая квантовый выход флюoresценции $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{ФН}$, ингибитирует скорость уменьшения τ $\text{Eu}(\text{III})^*$ почти в 2 раза (рис. 5).

Таким образом, метод кинетической люминесцентной спектроскопии с успехом может быть применен для оценки действия УФ-стабилизаторов и УФ-абсорберов, используемых [8] в качест-

ве активных добавок в оптически прозрачные фоторедуцирующие полимерные матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузнецов Е.Д., Сечняк Л.К., Киндрук Н.А., Смосаренко О.К. Роль фитохрома в растениях. М.: Агропромиздат, 1986. С. 288.
2. Карасев В.Е. Дис. ... д-ра хим. наук. Владивосток: Институт химии ДО АН СССР, 1988.
3. Шелоков Р.И. // Вест. АН СССР. 1986. № 10. С. 50.
4. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Муравьев Э.Н. // Журн. неорган. химии. 1984. Т. 29. № 1. С. 259.
5. Havlerson F., Brinen J.S., Leto J.R. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 1. P. 157.
6. Hautala R.R., Little J., Sweet E. // Solar Energy. 1977. V. 19. P. 503.
7. Слободецкая Е.М. // Успехи химии. 1980. Т. 59. № 8. С. 1594.
8. Golodkova L.N., Lepaev A.F., Dmitriev V.M., Zavoronkov N.M., Ziskin G.L., Izmajlov G.I., Ippolitov J.G., Karasev V.J., Karaseva E.T., Kirilenko V.V., Lepljanin G.V., Murinov Ju.I., Nikitin Ju.J., Troickaja L.S., Tolstikov G.A., Troickij B.B., Givadze A.J., Rafikov S.R., Cchakaja N.S., Scelokov R.N. // Int. Patentanmeldung PST/SU 83/00041. 1983.

Photophysical Properties of Polyethylene and Polyvinylchloride Films Doped by Eu(III) Complexes

S. S. Ostakhov, S. I. Kuznetsov, Yu. I. Murinov, G. V. Leplyanin, and V. P. Kazakov

Institute of Chemistry, Bashkir Research Center, pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia

Abstract – Kinetic luminescence spectroscopy was used to investigate the effect of ligand structure on the rate of photodegradation of compounds of Eu(III) in polyethylene and polyvinylchloride films. It was established that complexes of tribenzoylbenzoate of Eu(III) in polyethylene and *n*-terephthalate of Eu(III) in polyvinylchloride exhibit the highest photostability. It was shown that the rate of deterioration of luminescence properties of photoreducing polymer films increases with a rise in the content of Eu(III) complex. In contrast, addition of stabilizer 2,2',6,6'-tetramethyl-4-*bis*-cyclohexaamino-oligoethylene-sebacate, slows down deterioration of luminescence.