

Сдвиг максимума флуоресценции в красную область путем излучательного переноса энергии в сцинтилляционных полимерах на основе метилметакрилата

Fluorescence maximum red shift by means of energy radiating transfer in scintillator polymers on the basis of methylmethacrylate

Мантель А.И.¹, Иргибаетова И.С.¹, Барашков Н.Н.²

¹Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (E-mail: Wunderbar@pochta.ru);

²Micro-Tracers, Inc, Department of R&D, San Francisco, CA, 94124, United States

Нафталиндер және антраценнің хромофорлы және хромофорсыз бөлігі болатын метакрил қышқылы метилметакрилаттың сополимерлерінің топтамасы алынған. Сополимеризацияның оптимизацияланған әдістемесі келтірілген. Сополимерлердің құрамы ИК, ЯМР ¹H және УК-спектроскопия әдістерімен зерттелген. Флуоресценциялар спектрлерінің арқасында энергияның екіншілік хромофордан біріншілікке нұр шашу жолымен тасымалдауына хромофорқұрамды полимерлік үлгілердің берілуі қабілеттілігі көрсетілген. Бір немесе екі хромофорлы сцинтилляционды полимерлер мысалындағы метилметакрилатпен салыстырғанда 9-винилантраценнің төменгі реакциялық қабілеттілігі көрсетілген.

Obtained a copolymer series methylmethacrylate–methylacrylic acid containing chromophore naphthalene and anthracene and without them. Presented an optimized copolymerization way. Investigated the copolymers composition by the IR-, NMR ¹H- and UV-spectroscopy methods. With the help of spectroscopy spectres revealed the energy transfer ability from a secondary chromophore to the primary by means of radiating transfer into chromophore-containing polymer samples. Displayed low reaction ability of 9-vinylanthracene in comparison with methylmethacrylate on the example of scintillator polymers with one or two chromophores.

Введение

Одним из наиболее перспективных методов регистрации ионизирующих излучений является сцинтилляционный. Сцинтилляторы — вещества, обладающие способностью излучать свет при поглощении ионизирующего излучения (гамма-квантов, электронов, альфа-частиц и т.д.). Излучаемое количество фотонов при этом для данного типа излучения приблизительно пропорционально поглощённой энергии, что позволяет получать энергетические спектры излучения [1].

Технически востребованными являются пластмассовые сцинтилляторы (PSc), так как они весьма удобны с точки зрения механической обработки и возможности их изготовления любой геометрической формы. Основным их достоинством является низкое время высвечивания (2–4 наносекунды). К недостаткам же можно отнести низкий квантовый выход по сравнению с неорганическими сцинтилляционными материалами [2]. Создание PSc, квантовый выход которых будет лучше или, по крайней мере, близок к квантовому выходу неорганических сцинтилляторов, является весьма перспективной задачей.

Один из примеров эффективных PSc — системы, состоящие из полимерной основы, содержащей первичный и вторичный органические люминофоры. Описаны PSc, которые содержат первичный и вторичный люминофоры, соединенные атомами кремния в наноразмерные разветвленные макромолекулы, состоящие из 3–45 звеньев при соотношении первичного люминофора к вторичному — от 2 до 14. В качестве полимерной основы использован винилароматический полимер, при этом первичный люминофор имеет максимум длинноволновой полосы спектра поглощения — от 270 до 350 нм и квантовый выход флуоресценции не менее 5 %, а вторичный — от 330 до 400 нм и квантовый выход флуоресценции не менее 30 % [патент Российской Федерации N 2380726, кл. G01T1/203, 2010].

Использование полимеров в качестве основы PSc определяется тем, что они отвечают двум основным требованиям: высокая прозрачность и способность к преобразованию энергии электронного возбуждения в световую. В ряду оптически прозрачных полимеров полиметилметакрилат (PMMA) отличается высокими оптическими и физико-механическими характеристиками, что делает его перспективным материалом для использования в качестве полимерной основы PSc [3].

В этих системах световой выход трехкомпонентного пластмассового сцинтиллятора (полимерная основа, первичный люминофор, вторичный люминофор) в первую очередь зависит от эффектив-

ности переноса энергии электронного возбуждения от полимерной матрицы к первичному и, далее, к вторичному люминофору. Из-за низкой концентрации вторичного люминофора перенос энергии к нему происходит за счет фотонного механизма, что приводит к увеличению длительности сцинтилляции и уменьшению светового выхода сцинтиллятора [4]. Низкая концентрация вторичного люминофора в пластмассовом сцинтилляторе позволяет уменьшить самопоглощение, благодаря чему можно получить больший «технический» световой выход [5, 6].

Так как РММА не содержат в цепи сопряженных двойных связей, то в качестве вторичной люминофорной добавки в полимер вводят некоторые ароматические или гетероароматические молекулы, чаще всего нафталин, в виде твердого раствора. Этот способ введения хромофора в матрицу по таким показателям, как его стойкость к «выпотеванию» и фотохимическая стойкость уступает химической модификации макромолекул хромофорными группами [5].

Насколько это известно, химически модифицированные хромофором полимеры до настоящего времени остаются малоизученными в плане их использования как матриц пластмассовых сцинтилляторов.

Полимеры, содержащие функциональные группы, представляют большой интерес как для широкого спектра применения, так и для дальнейшей модификации, с целью придания полимерной молекуле заданных полезных свойств. Наличие функциональности у PSc позволяет придать им свойства, повышающие сцинтилляционную эффективность. Таким свойством может быть, например, способность к наноагрегации [7, 8].

Кислотная группа является весьма распространенным и доступным для химической модификации синтоном [9–11]. С целью получения кислотной группы в цепи полимера метилметакрилата (ММА) обычно проводят его сополимеризацию с метакриловой кислотой (МАК) [12–14] либо с эфиром метакриловой кислоты с дальнейшим гидролизом до кислоты [15].

Целью данной работы является получение сополимерных образцов ММА–МАК–нафталин–антрацена, содержащих в цепи достаточное количество функциональных кислотных групп и хромофорных фрагментов и способных к переносу энергии от вторичного хромофора к первичному.

Имеется достаточное количество трудов, посвященных различным методам сополимеризации ММА с 2-винилнафталином (Na) [16–18], а также сополимеризации ММА с 9-винилантраценом (Ant) [19–21]. Из данных работ можно сделать вывод, что в условиях радикальной полимеризации полимеризационная способность 2-винилнафталина приблизительно равна таковой у ММА, что позволяет легко получать сополимеры с приблизительно таким же соотношением сомономеров, как и в исходной реакционной смеси. Сополимеризация 9-винилантрацена с ММА выглядит сложнее, так как активность его в несколько раз ниже активности ММА [19, 20]. Это объясняется большими стерическими препятствиями для винильной группы 9-винилантрацена, с одной стороны, а также сильной делокализацией электронной плотности винильной группы по конденсированной системе антрацена — с другой [22].

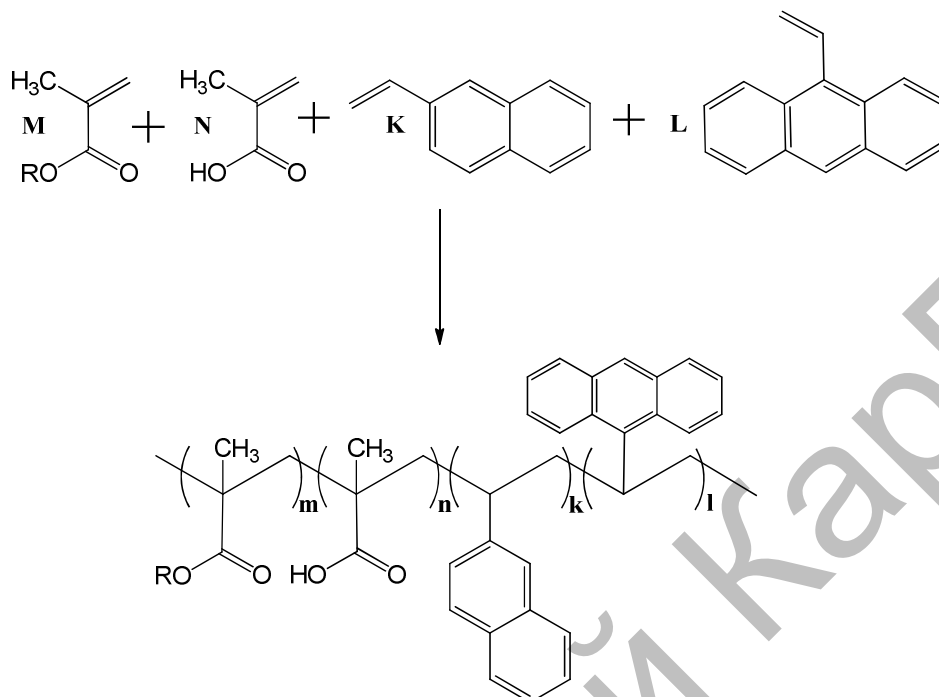
Сополимер ММА-МАК-Na-Ant представляет интерес как трехкомпонентный пластмассовый сцинтиллятор, имеющий в качестве матрицы оптически высокопрозрачный и фотохимически стойкий РММА, нафталин (около 0,5 % по молям), антрацен (0,05 % по молям) и метакриловую кислоту (около 10 % по молям). Нафталин играет роль вторичного люминофора и вводится в полимер сополимеризацией с 2-винилнафталином, имеющим максимум поглощения в области 285 нм, а максимум испускания — 350–355 нм. Антрацен играет роль первичного люминофора и вводится в полимер сополимеризацией с 9-винилантраценом, имеющим максимум поглощения в районе 350–390 нм, а максимум испускания — 416–430 нм. Таким образом, ожидается перепоглощение антраценом энергии излучения, испускаемого нафталином. МА играет роль реакционного центра для последующего введения в цепь агрегирующего фрагмента.

Экспериментальная часть

Все реактивы были куплены в Sigma-Aldrich. Метилметакрилат и метакриловая кислота перед реакцией были очищены от стабилизаторов и ингибиторов полимеризации перегонкой в вакууме. Все остальные реактивы были использованы без предварительной очистки.

Измерения ЯМР ^1H проводились на приборе «Bruker Bio Spin» при 20 °C в $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ и CDCl_3 , частота 500 МГц; измерения ИК — на приборе Vertex 80v (Bruker) с рабочим диапазоном 4000–600 cm^{-1} , разрешением 4 cm^{-1} ; измерения УФ-спектров поглощения — на приборе Cary 6000i (Varian),

шаг сканирования 1 нм, толщина образцов 4 мм и 1 мм; измерения спектров флуоресценции — на приборе Fluorolog 3 (Horiba JobinYvon, USA), шаг сканирования 2 нм, толщина образцов 4 мм.



Для получения данного сополимера был выбран метод эмульсионной сополимеризации. 1,96 г натриевой соли диоктилсульфосукцината растворяли в 82 мл дистиллированной воды в течение 12 часов при перемешивании. К полученному раствору прибавили 1 г бисульфита калия, 0,61 г раствора бисульфита натрия и 0,15 г гексаолеата полиоксиэтиленсорбитола. Смесь интенсивно перемешали и шприцем через септум ввели раствор, 0,005 г 2-винилантрацена, 0,0005 г 9-винилантрацена и 2,5 мл метакриловой кислоты в 10 мл метилметакрилата. Из системы откачали воздух и заполнили ее аргоном. Смесь перемешивали в течение 7 часов при 60 °С.

После смесь растворили в 250 мл диоксана и осадили в 1 л диэтилового эфира. Высаженный полимер отфильтровали и сушили 3 часа в вакууме при 60 °С. Повторное осаждение проводили из диоксана в гексан.

В таблице приведены данные по составу и свойствам полученных сополимеров.

Т а б л и ц а

Состав и свойства полученных хромофорсодержащих сополимеров на основе ММА

| Сополимер № | Соотношение мономеров в реакционной среде MMA–MA–Nap–Ant | Время полимеризации, ч | Положение максимумов в спектрах, нм | | Соотношение мономеров в сополимере MMA–MA–Nap–Ant | Растворитель для ЯМР ¹ H |
|-------------|--|------------------------|-------------------------------------|---------------|---|---|
| | | | Поглощение | Флуоресценция | | |
| M1 | 80:20:0:0 | 15 | 277,5 | – | 76:24:00:00 | (CD ₃) ₂ SO |
| M2 | 90:10:0:0 | 15 | 277,5 | – | 84,82:15,18:0:0 | (CD ₃) ₂ SO |
| M3 | 95:5:0:0 | 15 | 277,5 | – | 90,6:9,6:0:0 | (CD ₃) ₂ SO, CDCl ₃ |
| M4 | 90:9,48:0,5:0,02 | 15 | 278, 370, 389 | 336, 416, 438 | 93: 6,54:0,46:0,004 | (CD ₃) ₂ SO |
| M5 | 40:30:20:10 | 15 | 266, 371, 389 | 337, 415, 435 | 57,64: 23,14:18,1:1,12 | (CD ₃) ₂ SO |
| M6 | 61,65:22,04: 0:16,31 | 15 | 352, 371, 389 | 398, 420, 444 | 53,33:43:0:3,67 | (CD ₃) ₂ SO |

Состав сополимеров M1–M3, а также содержание фрагментов карбоксикислоты в сополимерах определяли при помощи ИК-спектроскопии по соотношению пиков карбонильных групп метилметакрилата и метакриловой кислоты в цепи сополимера. Для сополимера M1, когда содержание кислоты велико, возможно определить состав сополимера по спектрам ЯМР ¹H.

Состав сополимера М6 был определен при помощи ЯМР ^1H спектра благодаря отсутствию в полимере нафталиновых фрагментов, пики которых сливаются с пиками антрацена, как в случае сополимеров М3, М4.

Состав сополимеров М3 и М4 определен по УФ-Вид-спектрам поглощения с использованием калибровочных прямых стандартов 2-этилнафталина и 9-метилантрацена по закону Бугера-Ламберта-Бера.

Результаты и обсуждение

ЯМР ^1H -спектры сополимеров дают лишь информацию о полноте очистки полимеров от непрореагировавших мономеров. Определить соотношение люминофоров не удастся вследствие плохой разрешенности пиков под влиянием полимерной структуры (рис. 1).

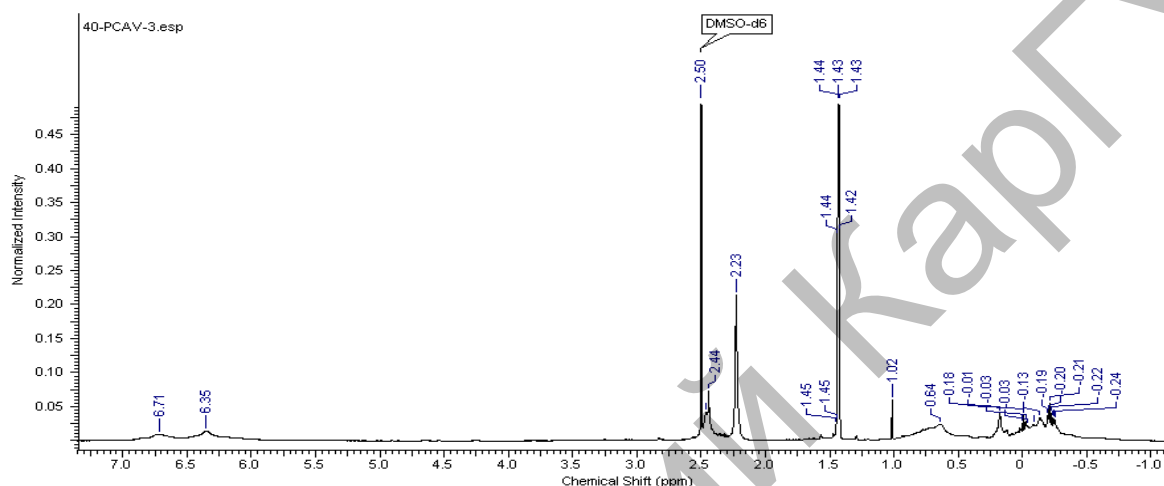


Рис. 1. ЯМР ^1H -спектр сополимера М5. Маловыраженные пики при 6,35 и 6,71 м.д. являются суммарными пиками от антрацена и нафталина

Таким образом, выяснить содержание антрацена и нафталина в сополимере при помощи ЯМР ^1H -спектроскопии при наличии обоих не удастся, так как их пики сливаются.

Определение содержания антрацена в сополимере М6, не содержащем нафталина, при помощи ЯМР-спектра показало, что при доле 9-винилантрацена в исходной мономерной цепи, равной 16,31 % по молям, в полимер входит лишь 3,33 %, что подтверждает малую скорость полимеризации 9-винилантрацена по сравнению с метилметакрилатом. В случае сополимера М4 в сополимер входит в 8 раз меньше по молям 9-винилантрацена, чем вводится в реакцию.

Приведенные ниже спектры иллюстрируют поглощение и испускание люминофорных мономеров 2-винилнафталина и 9-винилантрацена (рис. 2, 3).

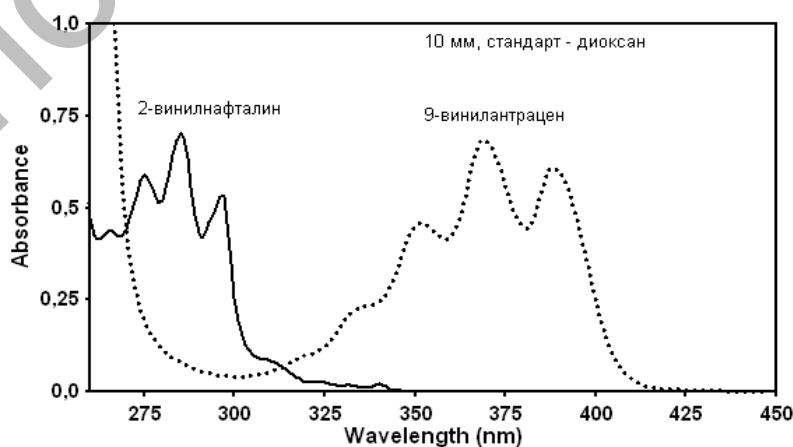


Рис. 2. Спектры поглощения растворов 2-винилнафталина и 9-винилантрацена в диоксане с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, снятые в 10 мм кювете

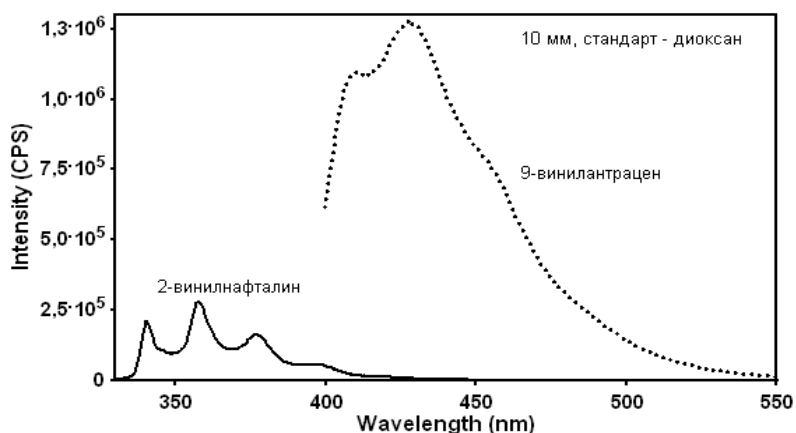


Рис. 3. Спектры флуоресценции растворов 2-винилнафталина и 9-винилантрацена в диоксане с концентрацией $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; длина волны возбуждения 388 нм для антрацена и 296 нм для нафталина

Спектр флуоресценции раствора полимера М5, который содержит 18,1 % по молям звеньев нафталина и 1,12 % мол. антрацена, в диоксане показывает наличие испускания антрацена при длине волны возбуждения, характерной для поглощения нафталина, что говорит о перепоглощении антраценовыми звеньями излучения нафталиновых звеньев (рис. 4).

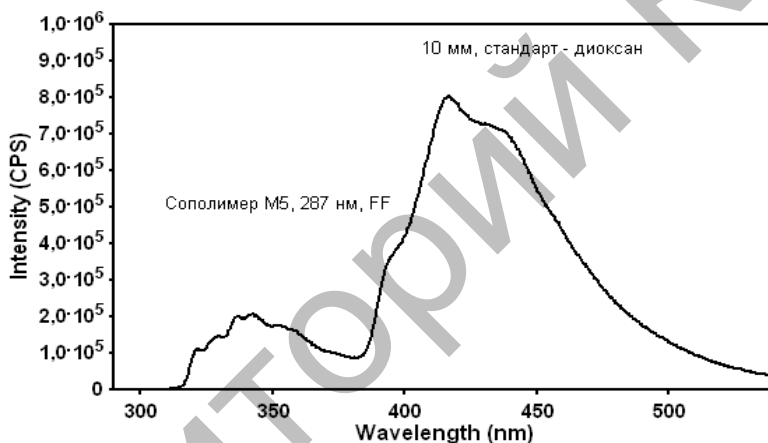


Рис. 4. Спектр флуоресценции сополимера М5, растворенного в диоксане при концентрации относительно нафталиновых звеньев $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, длина волны возбуждения 287 нм

Однако такой же закономерности не наблюдается для сополимера М4, вероятнее всего, потому, что концентрация антрацена слишком мала.

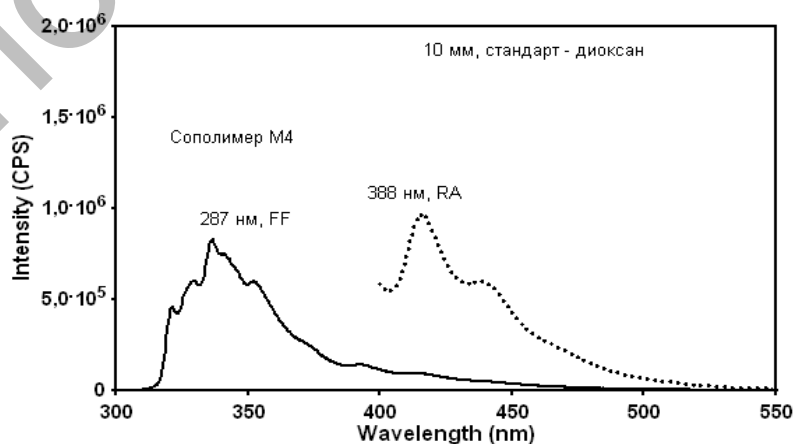


Рис. 5. Спектр флуоресценции сополимера М4, растворенного в диоксане при концентрации относительно нафталиновых звеньев $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; длина волны возбуждения 287 нм (сплошная линия) и 388 нм (пунктирная линия)

Отсутствие максимумов испускания антрацена на спектре полимера М4 при возбуждении при 287 нм, по нашему мнению, объясняется очень низким содержанием антрацена в полимере, ввиду пониженной константы скорости сополимеризации 2-винилантрацена в сравнении с константами скорости сополимеризации метилметакрилата и метакриловой кислоты [22].

Ниже приведены спектры поглощения сополимеров М4 и М5. Можно оценить разницу содержания антраценовых звеньев в сополимерах. В частности, в сополимере М4 поглощение антрацена весьма незначительное (рис. 6).

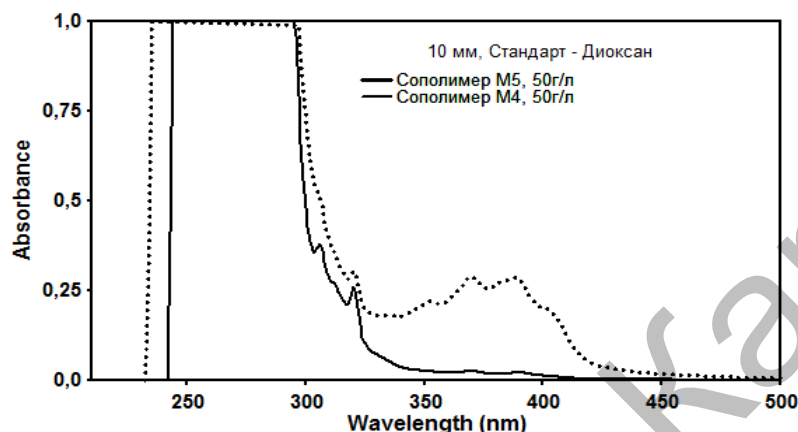


Рис. 6. Спектры поглощения сополимера М5 (пунктир) и сополимера М4 (сплошная линия) при одинаковой концентрации 50 г/л

Вывод

Таким образом, был получен ряд сополимеров на основе метилметакрилата, содержащих функциональную карбоксильную группу и фрагменты нафталина и антрацена в различном соотношении, определен состав каждого из образцов. Показан эффект излучательного переноса энергии от вторичного хромофора к первичному.

References

1. Detectors of nuclear radiations // The Great Soviet Encyclopedia: in 30 T. — M.: Sov. entsikl., 1969–1978.
2. Moser S. W., Harder W.F. et al. Principles and Practice of Plastic Scintillator Design // Radiat. Phys. Chem. — 1993. — Vol. 1. — P. 31–36.
3. Salimgareyeva V.N., Kolesov S.V. Instruments and techn. of experim. — M.: Science, 2005. — № 3. — P. 5.
4. Rozman I.M., Kilin S.F. Luminescence of plastic scintillators // Successes of physical sciences. — 1959. — Vol. LXIX. — Iss. 3. — P. 459–482.
5. Barashkov N.N., Gunder O.A. Fluorescent polymers. — M.: Chemistry, 1987. — 486 p.
6. Barashkov N.N., Gorbunov L.A. et al. // J. Appl. Spectroscopy. — 1989. — Vol. 51. — P. 709.
7. De Greef T.F.A., Kade M.J. et al. Spacer-Length-Dependent Association in Polymers with Multiple-Hydrogen-Bonded End Groups // Journal Of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. — 2011. — P. 7.
8. Foster E.J., Berda E.B., Meijer E.W. Metastable Supramolecular Polymer Nanoparticles via Intramolecular Collapse of Single Polymer Chains // J. Am. Chem. Soc. — 2009. — Vol. 131 (20). — P. 6964–6966.
9. Jacobson B.S., Fairman K.R. A colorimetric assay for carbodiimides commonly used in peptide synthesis and carboxyl group modification // Analytical Biochemistry. — 1980. — V. 106. — № 1. — P. 114–117/
10. Mejillano M.R., Himes R.H. Assembly properties of tubulin after carboxyl group modification // The Journal of Biological Chemistry. — 1991. — № 266. — P. 657–664.
11. Hoare D.G., Koshland D.E. A Method for the Quantitative Modification and Estimation of Carboxylic Acid Groups in Proteins // The Journal of Biological Chemistry. — 1967. — № 242. — P. 2447–2453.
12. Saunders B. R., Crowther H.M., Vincen B. Poly[(methyl methacrylate)-co-(methacrylic acid)] Microgel Particles: Swelling Control Using pH, Cononsolvency, and Osmotic Deswelling // Macromolecules. — 1997. — Vol. 30 — № 3. — P. 482–487.
13. Ishizu K., Tahara N. Microsphere synthesis by emulsion copolymerization of methyl methacrylate with poly(methacrylic acid) macromonomers // Polymer. — 1996. — Vol. 37. — № 13. — P. 2853–2856.
14. Moraru B., Hüsing N. et al. Inorganic–Organic Hybrid Polymers by Polymerization of Methacrylate- or Acrylate-Substituted Oxotitanium Clusters with Methyl Methacrylate or Methacrylic Acid // Chem. Mater. — 2002. — Vol. 14. — № 6. — P. 2732–2740.

15. Ramireddy C., Tuzar Z. et al. Styrene-tret-Butyl Methacrylate and Styrene-Methacrylic Acid Block Copolymers: Synthesis and Characterisation // *Macromolecules*. — 1992. — Vol. 25. — P. 2541–2545.
16. Zeng F., Yang M. et al. Synthesis and Characterization of Block Copolymers from 2-Vinylnaphthalene by Anionic Polymerization // *Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry*. — 2002. — Vol. 40. — P. 4387–4397.
17. Hirabayashi T., Nishikawa Y., Yokota K. Alternating Copolymerization of 1- and 2-Vinylnaphthalene with Methyl Methacrylate by Using Diethylaluminum Chloride // *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. — 1979. — Vol. 17. — P. 3823–3833.
18. Bai F., Chang C. H., Webber S.E. Fluorescence and energy migration in 2-vinylnaphthalene alternating and random copolymers with methyl methacrylate and methacrylic acid // *Macromolecules*. — 1986. — Vol. 19. — № 3. — P. 588–595.
19. Katz D., Relis J. Free-Radical Copolymerization of 9-Vinylnanthracene // *Journal Of Polymer Science: Part A-1*. — 1968. — Vol. 6. — P. 2079–2083.
20. Takeuchi K., Arakawa H. et al. Accelerated free-radical copolymerization of 9-vinylnanthracene with methyl methacrylate using ethylaluminium sesquichloride // *Makromol. Chem., Rapid Commun*. — 1989. — Vol. 10. — P. 645–648.
21. Tiera M.J., De Oliveira V.A. et al. Fluorescence study of the interaction between metal ions and methyl methacrylate-methacrylic acid copolymers in aqueous solutions: thallium (I), calcium (II), and terbium (III) // *Colloid Polym Sci*. — 1998. — Vol. 276. — P. 206–212.
22. Katz D. Polymerization and Copolymerization of 1- and 9-Vinylnanthracenes and 9-Vinylphenanthrene // *Journal Of Polymer Science: Part A*. — 1963. — Vol. 1. — P. 1635–1643.

УДК 546.65+678.744

**Определение объемно-фазовых характеристик гидрогелей
на основе акриламида и акриловой кислоты с иммобилизованной
в матрицу гидрогеля этилендиаминтетрауксусной кислотой**

**Determination of volume-phase characteristics of hydrogels
based on acryl amid and acryl acid with EDTA immobilized in hydrogel matrix**

Яшкарова М.Г., Оразжанова Л.К., Кудайбергенов С.Е.

Семипалатинский государственный университет им. Шакарима (E-mail: kafchem@semgu.kz)

Сирек жер элементтері иондарын алуға арналған амфотерлі табиғатты комплексондар түзу мүмкіндігі зерттелген. Радикалды сополимеризация және акриламид (ААМ) және акрил қышқылдары мономерлері қоспасын бір мезгілде тігу барысында гидрогель көлеміне этилендиаминтетраасірке қышқылын қосу арқылы *in situ* жағдайында ААМ-АК/ЭДТА (3:1) гидрогелі синтезі жүргізілді. Гидрогельдердің көлем-фазалық сипаттамалары (гидрогельдердің суда, қышқылда және сілтіде, сол сияқты аралас еріткіште ісіну кинетикасы) анықталған. Гидрогель көлеміне сұйықтықтың диффузиялану механизмі, ААМ-АК/ЭДТА (3:1) гидрогелі көлеміне судың диффузиялануы Фик заңына бағынатындығы көрсетілген.

Possibility of development of amphoteric complexons for extraction of rare-earth elements ions is investigated. It was carried out the *in situ* synthesis of AAm-AA/EDTA (3:1) hydrogel with inclusion of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) into volume of hydrogels during radical copolymerization and simultaneous sewing together of a mix of acrylamide (AAm) and acrylic acid (AA) (3:1) monomers. Volume-phase characteristics of hydrogels (kinetics of swellings of hydrogels in water, acid and alkali, and also in the mixed solvent) are investigated. The mechanism of diffusion of a liquid into volume of hydrogels is revealed. It is shown that water diffusion into volume of AAm-AA/EDTA (3:1) hydrogels is in accordance with Fick's law.

В последние годы перспективным направлением Hi-Tech является создание новых полимерных материалов со специфическими свойствами. Во многом технологические процессы по созданию таких материалов связаны с разработкой новых полимерных композитов, представляющих смеси двух или нескольких полимеров. Такая структура композитов способствует усилению и взаимодополнению индивидуальных свойств макромолекулярных компонентов. Кроме того, появляются новые свойства, не характерные для их составляющих. Это позволяет производителям конструировать новые композиционные полимеры с заданными эксплуатационными характеристиками [1–3].

Оптимальное сочетание индивидуальных и специфических свойств многокомпонентных систем расширяет области их практического использования. Известно применение полимерных гидрогелей в