

## ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ, ВНЕДРЕННЫХ В ИОНООБМЕННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Т. В. Волошина, Н. В. Соцкая, Е. Ю. Сошнина

*Воронежский государственный университет*

Были изучены спектры фотолюминесценции молекул органических красителей, внедренных в ионообменные мембраны МК-40 и иониты КУ-23. «Гетерогенные» ионообменные мембраны изготовлены прессованием двух пленок с каркасным материалом (нейлоном) между ними. Иониты имеют сферическую структуру. Оба объекта МК-40 и КУ-23 могут быть рассмотрены в качестве пористых матриц для адсорбции красителей. Концентрацию органических молекул в мембране можно варьировать изменением гидратации функциональных групп. Адсорбция молекул красителей мембраной отличается от адсорбции на ионитах. Это может быть обусловлено химической структурой полимеров и расположением сульфонат-содержащих фрагментов.

### ВВЕДЕНИЕ

Композиционные материалы на основе матричного принципа построения композиции являются предметом интенсивных исследований в связи с фундаментальными научными проблемами и перспективами использования таких материалов в различных областях техники. Актуальность работ в области поиска новых оптических структур обусловлена, в частности, разработкой градиентных элементов оптики, созданием реверсивных сред с управляемыми оптическими параметрами. Матрицами для создания такого рода объектов могут служить, например, пористые стекла, пористый кремний, ионообменные материалы. Последние представляют собой синтетические полиэлектролиты, построенные по одному принципу: высокомолекулярный каркас трехмерной структуры, к которому присоединены функциональные группы кислотного или основного характера. Подвижные ионы, называемые противоионами, связаны с фиксированными группами ионной или полярной ковалентной связью. В полярных растворителях полиэлектролиты обычно ионизированы. Это позволяет вводить в такие материалы вещества избирательно, фиксировать их в определенных положениях и имеет ряд других преимуществ. Известно также, что поглощение ионов органических веществ ионообменными смолами характеризуется большими значениями констант ионного обмена (большой избирательностью сорбции) [1–3]. Это можно

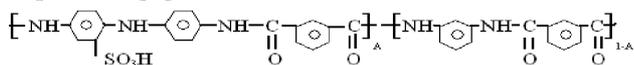
объяснить дополнительным, кроме кулоновского, взаимодействием между ионами и матрицей, а также возникновением энтропийного эффекта сорбции в связи с появлением ряда состояний для сорбированных ионов органических веществ. Поэтому в данной работе в качестве пористых матриц для внедрения молекул органических красителей были выбраны так называемые ионообменники — полиэлектролиты, способные вступать в реакцию обмена с ионами в растворе. Набухший ионит (частицы ионообменной смолы или мембрану) можно рассматривать как пористое тело, на стенках пор которого расположены положительно или отрицательно заряженные фиксированные ионогенные группы [4, 5]. Вещества, введенные в эти матрицы в состоянии предельной раздробленности (вплоть до молекулярного уровня), обуславливают появление у композиции новых свойств, которые проявляются, в частности, в электронных спектрах молекул.

Задачей данной работы является получение композиционных материалов с управляемыми оптическими характеристиками и изучение люминесцентных свойств органических красителей, адсорбированных в ионообменных пористых матрицах.

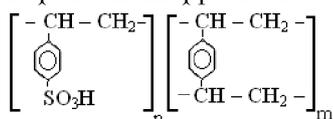
### ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Пористыми матрицами для создания композиционных материалов с адсорбированными молекулами органических красителей послужили ионообменные мембраны МК-40 и иониты КУ-23. В качестве пленкообразующих мате-

риалов для получения катионообменных мембран были использованы ароматические полиамиды, синтезируемые поликонденсацией натриевой соли 4, 4'-диаминодифениламин-2-сульфокислоты и м-фенилендиамина в различном их соотношении с хлорангидридом изофталевой кислоты. Сополимеры имели следующее строение [6]:



где А — сульфонатный фрагмент:



Вещество полимера нанесено на капроновую пленку, которая служит своего рода каркасом мембраны. КУ-23 — это макропористый сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом, высокомолекулярные органические соединения сетчатого (трехмерного) строения. Иониты имели вид сферических частиц с диаметром 0,5—1,0 мм (в набухшем состоянии). Подготовка ионообменных материалов проводилась по стандартной методике [7]. Ионообменные материалы были переведены в Н-форму многократной обработкой их 1 М раствором соляной кислоты.

Сорбтом послужили молекулы родаминовых красителей: родамин 6Ж (Р6Ж) и родамин Н (РН). В растворах красителей в качестве растворителя использовался этанол, который не способствует образованию ассоциатов в отличие от воды. При изучении спектров люминесценции концентрации растворов варьировались от  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  моль/л. Внедрение обоих красителей в матрицы производилось путем сорбции молекул красителей из соответствующих растворов концентрацией  $10^{-4}$  моль/л при комнатной температуре в статических условиях. Образцы ионообменных материалов выдерживались в растворах в течение суток. Исключение составляли эксперименты по изучению кинетики сорбции, где длительность менялась с интервалом в 1 час. Полученные таким образом образцы ополаскивались этанолом для удаления молекул красителя, которые не сорбировались.

Спектры стационарной люминесценции измерялись с помощью спектральной установки в режиме «счета фотонов». Длина волны возбуждающего света составляла 365 нм. Полу-

чение образцов и все измерения были проведены при комнатной температуре.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры люминесценции этанольных растворов Р6Ж для различных концентраций. По мере увеличения концентрации наблюдался сдвиг максимума полосы люминесценции в длинноволновую область, что согласуется с литературными данными [8]. Для концентрации  $10^{-6}$  моль/л  $\lambda_{\text{max}} = 555$  нм, для  $10^{-4}$  моль/л — 575 нм. При увеличении концентрации происходило уменьшение расстояния между молекулами, что приводило к увеличению взаимодействия между ними. Экспериментальную зависимость можно объяснить, используя известный факт, что при усилении связи взаимодействующих осцилляторов их частоты раздвигаются [9].

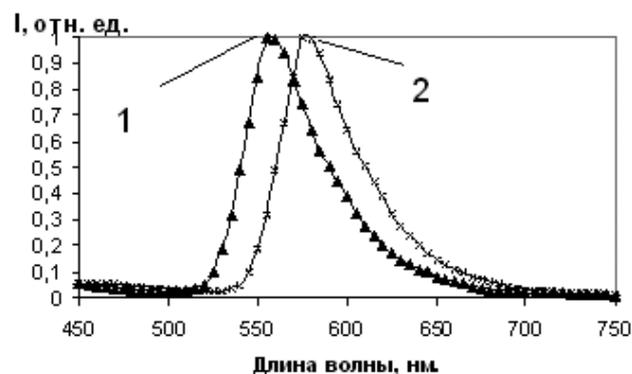


Рис. 1. Спектры люминесценции этанольных растворов Родамина 6Ж различных концентраций: 1 —  $10^{-6}$  моль/л,  $\lambda_{\text{max}} = 555$  нм; 2 —  $10^{-4}$  моль/л,  $\lambda_{\text{max}} = 575$  нм

В результате процесса сорбции Р6Ж мембраной (рис. 2) наблюдалась интенсивная полоса люминесценции с  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм, что соответствовало  $\lambda_{\text{max}}$  люминесценции красителя той же концентрации. Это свидетельствует о проявлении свойств молекул красителя, находящихся в матрице, потому что исходный «чистый» образец МК-40 не люминесцировал. В свою очередь свойства ионообменных мембран [10], прежде всего, определяются функциональной группой. Она связана с полимерной цепью каркаса ковалентной связью и в набухшем состоянии представляет собой ион, заряд которого компенсируется зарядом подвижного, способного к обмену иона (красителя в нашем случае). Исследуя кинетику сорбции (рис. 2), можно видеть, что положение максимума полосы лю-

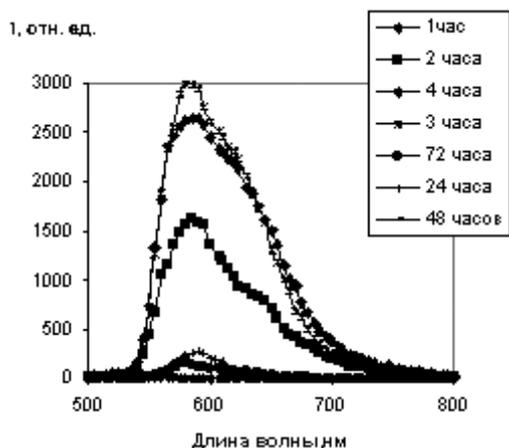


Рис. 2. Спектры люминесценции мембраны МК-40 с адсорбированными молекулами Р6Ж при различной длительности процесса адсорбции.  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм

люминесценции оставалось неизменным. Интенсивность люминесценции резко возрастала в течение первых трех часов адсорбции, затем наступало уменьшение свечения. Через 24, 48, 72 часа интенсивность люминесценции находилась на одном уровне, на порядок меньше максимальной интенсивности. Вероятно, в течение первых трех часов молекулы красителя активно занимали центры сорбции, которыми являются функциональные сульфогруппы  $\text{SO}_3^-$ . Роль кислорода [11] как электронодонорного атома ионогенных групп ионообменника определяется наличием у него по меньшей мере двух двухэлектронных неподеленных  $sp^3$  гибридных орбиталей. Насыщение люминесценции, предположительно, может наступать по двум причинам. Во-первых, вследствие того, что все возможные центры заполняются молекулами красителя и дальнейшая сорбция Р6Ж мембраны

приводит к образованию связей между самими молекулами красителя, т. е. к возникновению нелюминесцирующих ассоциатов и тем самым к тушению люминесценции. Во-вторых, уменьшение свечения может возникать вследствие экранирования излучения теми молекулами красителя, которые продолжают сорбироваться на мембрану.

Дальнейшие эксперименты проводились с целью варьирования свойств исследуемой мембраны. На рис. 3 (кривая 1) представлен исходный спектр МК-40 с адсорбированными молекулами Р6Ж. Затем данный образец выдерживался в этаноле в течение суток для устранения молекул красителя с поверхности. Это привело к заметному уменьшению интенсивности свечения (кривая 2) и сдвигу в коротковолновую область  $\lambda_{\text{max}} = 555$  нм. Вероятно, обработка этанолом способствовала уменьшению концентрации молекул красителя в мембране за счет диффузии, что привело к изменению положения максимума люминесценции, соответствующего раствору Р6Ж концентрацией  $10^{-6}$  моль/л. Для того, чтобы выяснить влияние степени сольватации на свойства образца, была проведена последующая продолжительная сушка в течение 30 дней на воздухе. Это вызвало уменьшение размера мембраны, которая изначально находилась в набухшем состоянии. Структура же сухих мембран сильно отличается от их структуры в рабочем, набухшем состоянии: происходит уменьшение объема пор, часто на 1–2 порядка [4], уменьшение расстояний между ионогенными группами соседних звеньев и соседних цепей [12]. Вследствие этого произошло увеличение концентрации молекул красителя в еди-

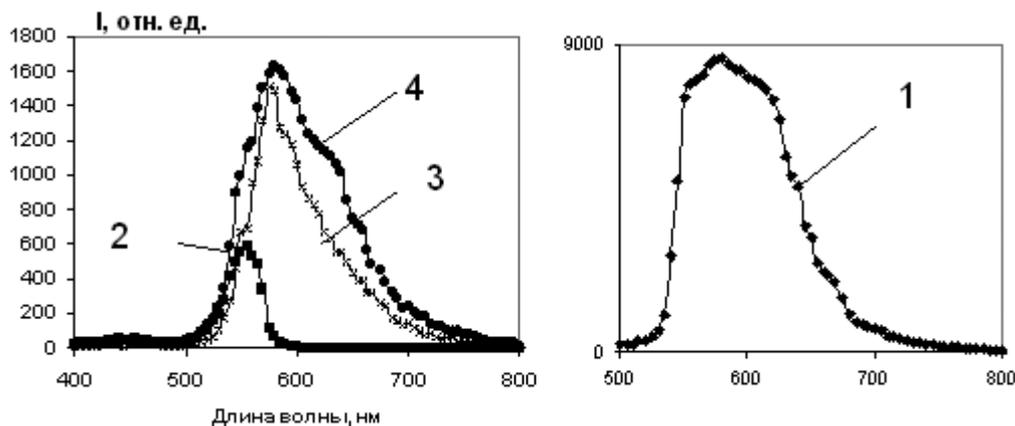


Рис. 3. Спектры люминесценции мембраны МК-40 с адсорбированными молекулами Р6Ж. 1 — исходный спектр,  $\lambda_{\text{max}} = 580$  нм; 2 — после первоначальной обработки этанолом,  $\lambda_{\text{max}} = 555$  нм; 3 — после длительного пребывания в сухом состоянии,  $\lambda_{\text{max}} = 575$  нм; 4 — после повторной обработки этанолом,  $\lambda_{\text{max}} = 575$  нм

нице объема образца, что способствовало увеличению интенсивности люминесценции и длинноволновому сдвигу (кривая 3),  $\lambda_{\max} = 575$  нм. Повторное выдерживание образца в этаноле (кривая 4) не привело к существенным изменениям спектра люминесценции. Вероятно, это является следствием того, что при «высыхании» мембраны молекулы красителя «зафиксировались» матрицей и это препятствовало диффузии молекул красителя в этанол и тем самым изменению концентрации. Данный факт является еще одним доказательством того, что уменьшение содержания растворителя в ионитах и мембранах [10] приводит к частичной десольватации противоионов и упрочнению их связей с функциональной группой. Именно это является одной из основных причин всегда наблюда-

емого уменьшения коэффициента диффузии вследствие прямого обезвоживания ионообменного материала.

При исследовании кинетики сорбции красителей на ионитах (рис. 4 и 5) наблюдалась одна элементарная полоса с  $\lambda_{\max} = 575$  нм для Р6Ж и  $\lambda_{\max} = 545$  нм для РН. По истечении 7 часов после начала процесса сорбции все еще наблюдался рост интенсивности люминесценции для обоих красителей. Однако увеличение интенсивности для Р6Ж так же, как и в мембранах (рис. 6), происходило быстрее, чем для РН, что, вероятно, обусловлено химическим строением красителей и особенностями их взаимодействия с матрицей.

При сравнении кинетики сорбции мембраной и ионитами (рис. 6) видно, что в макропористом катионите КУ-23 наблюдалась сначала быстрая сорбция красителя гелевым скелетом, а после его насыщения — внутридиффузионная кинетика. Аналогичный результат был получен и для другого красителя [13]. В случае внутридиффузионной кинетики скорость сорбции определяется спецификой структуры зерна сорбента [7] и процесс обмена органических



Рис. 4. Спектры люминесценции ионитов КУ-23 с адсорбированными молекулами Р6Ж при различной длительности процесса адсорбции.  $\lambda_{\max} = 575$  нм (цифрами обозначены часы после начала процесса адсорбции)

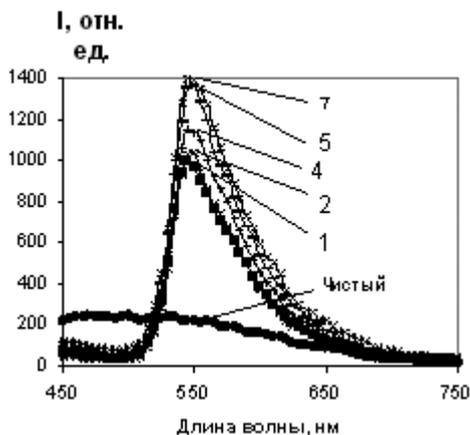


Рис. 5. Спектры люминесценции ионитов КУ-23 с адсорбированными молекулами РН при различной длительности процесса адсорбции.  $\lambda_{\max} = 545$  нм (цифрами обозначены часы после начала процесса адсорбции)

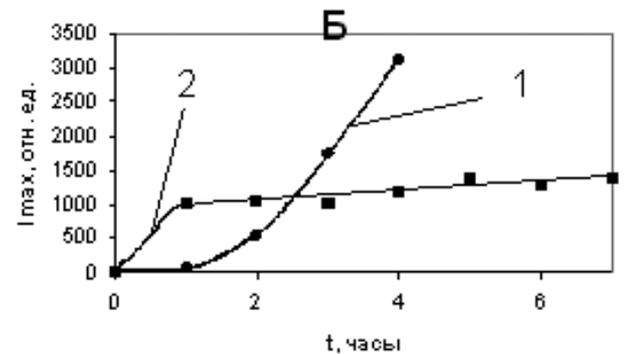
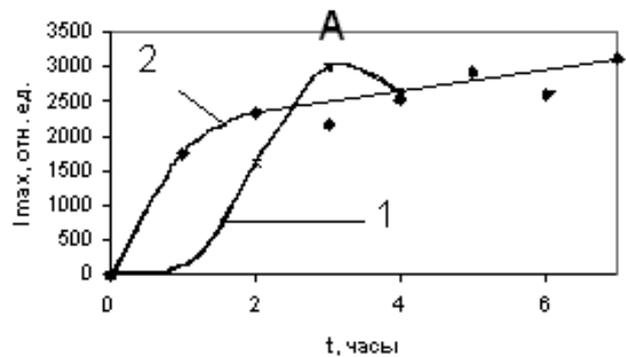


Рис. 6. Кинетика процессов адсорбции на мембранах (1) и ионитах (2) различных красителей: Р6Ж (А) и РН (Б)

ионов контролируется диффузией внутри зерна [12]. Пленочная кинетика в случае обмена органических ионов может проявляться лишь при сильном измельчении ионитов, а также на таких объектах, где активные центры расположены только на поверхности частиц. Для МК-40 наблюдались быстрая кинетика сорбции и скорое насыщение. Это, вероятно, обусловлено расположением сульфогрупп при различной геометрии образцов. Для ионитов, сшитых длинноцепным мостикообразователем (макросетчатые иониты, как в нашем случае), характерны улучшенные кинетические свойства, что особенно важно при сорбции крупных органических ионов и молекул.

### ВЫВОДЫ

1. Получен композиционный материал на основе ионообменных матриц различных типов. Обработка растворителем и высушивание МК-40 с адсорбированными молекулами РБЖ позволяют изменять концентрацию красителя в матрице и тем самым влиять на его свойства, что было подтверждено люминесцентными исследованиями.

2. При сорбции красителей на МК-40 наблюдалась быстрая кинетика люминесценции, а затем тушение. В случае КУ-23 наблюдалась сначала интенсивная сорбция гелевым скелетом, а затем медленная внутридиффузионная кинетика; тушения люминесценции не наблюдалось.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Самсонов Г.В. Дополнительные сорбционные взаимодействия при поглощении ионообменными смолами органических веществ, содержащих пептидные и амидные группировки / Г. В. Самсонов, Н. П. Кузнецова, Р. Б. Пономарева, В. С. Пирогов, А. А. Селезнева, Ван-и-Гуан // Журнал физической химии. — 1963. — Т. 37, № 2. — С. 280—283.

2. Самсонов Г.В. Ионообменная сорбция четвертичных аммонийных оснований на сульфосолах

различной структуры / Г. В. Самсонов, Б. В. Москвичев // Известия АН СССР. Серия химическая. — 1967. — № 4. — С. 742—746.

3. Самсонов Г.В. Избирательность сорбции ионов органических веществ в связи с механизмом сорбции и структурой ионообменных смол / Г. В. Самсонов, А. А. Селезнева, Н. П. Кузнецова, С. Б. Тихомирова, Л. П. Флер // Коллоидный журнал. — 1963. — Т. 25, № 2. — С. 222—228.

4. Вольфкович Ю.М. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран / Ю. М. Вольфкович, В. К. Лужин, А. Н. Ваниюлин, Е. И. Школьников, И. А. Блинов // Электрохимия. — 1984. — Т. 20, вып. 5. — С. 656—664.

5. Вольфкович Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства / Ю. М. Вольфкович // Электрохимия. — 1984. — Т. 20, вып. 5. — С. 665—672.

6. Kirsh Yu.E. Ion-exchange membranes: polymer materials, preparation, hydration, and electrochemical properties / Yu. E. Kirsh // J. Polymer science. — 1993. — Series B. — Vol. 35, № 3. — P. 424—428.

7. Сенявин М.М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ / М. М. Сенявин. — М., 1980. — 272 с.

8. Мешковский И.К. Композиционные оптические материалы на основе пористых матриц / И. К. Мешковский. — СПб., 1998. — 332 с.

9. Мандельштам Л. И. Лекции по теории колебаний / Л. И. Мандельштам. — М., 1972. — 470 с.

10. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах / Н. И. Николаев — М., 1980. — 232 с.

11. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова-Валова. — М., 1980. — 336 с.

12. Самсонов Г.В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ / Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин. — Л., 1969. — 335 с.

13. Либисон Г.С. Кинетика ионообменных процессов. I Сорбция красителя метиленового голубого на сульфокатионитах типа КУ-2 / Г. С. Либисон, Е. М. Савицкая, Б. П. Брунс // Журнал физической химии. — 1963. — Т. 37, № 2. — С. 420—424.