

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08L 33/10 (2021.02); C09K 11/54 (2021.02); C09K 11/55 (2021.02); C09K 11/56 (2021.02); C08L 2666/54 (2021.02)

(21)(22) Заявка: 2020120735, 16.06.2020

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
16.06.2020Дата регистрации:
11.05.2021

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 16.06.2020

(45) Опубликовано: 11.05.2021 Бюл. № 14

Адрес для переписки:

656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61, ФГБОУ ВО
"Алтайский государственный университет",
ЦРТПТТУИС

(72) Автор(ы):

Смагин Владимир Петрович (RU),
Затонская Лина Викторовна (RU),
Ильина Елена Георгиевна (RU),
Харнутова Елена Павловна (RU),
Худяков Александр Петрович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: RU 2561278 C1, 27.08.2015.СМАГИН В.П. и др. Фотолюминесценция
сульфида кадмия в композициях на основе
полиметилметакрилата, Неорганические
материалы, 2016, т. 52, номер 6, с. 664-671. RU
2610614 C2, 14.02.2017. RU 2615701 C2,
06.04.2017. BIRYUKOV A.A. et al. OPTICS AND
SPECTROSCOPY, Technique of synthesis and
optical properties of (см. прод.)

(54) Люминесцирующие металлсодержащие полимерные композиции

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии и технологии материалов, преобразующих электромагнитное излучение, а именно к люминесцирующим металлсодержащим полимерным композициям, предназначенным для преобразования электромагнитного излучения. Композиция содержит полимеры эфиров (мет)акриловой кислоты и сульфид кадмия, легированный ионами кальция и/или стронция, при этом ионы кальция

и/или стронция содержатся в концентрации от $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л полимеризуемой композиции до $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризуемой композиции. Изобретение позволяет получить оптически прозрачные металлсодержащие полимерные композиции, обладающие широкополосной люминесценцией в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом люминесценции в области зеленого спектрального диапазона. 2 ил., 12 пр.

(56) (продолжение):

CdS/polymethylmethacrylate nanocomposites, Russian Physics Journal, 2006, v. 49, no. 12, p. 1354-1359.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C08L 33/10 (2006.01)
C09K 11/54 (2006.01)
C09K 11/55 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C08L 33/10 (2021.02); *C09K 11/54* (2021.02); *C09K 11/55* (2021.02); *C09K 11/56* (2021.02); *C08L 2666/54* (2021.02)

(21)(22) Application: **2020120735, 16.06.2020**(24) Effective date for property rights:
16.06.2020Registration date:
11.05.2021

Priority:

(22) Date of filing: **16.06.2020**(45) Date of publication: **11.05.2021 Bull. № 14**

Mail address:

**656049, g. Barnaul, pr. Lenina, 61, FGBOU VO
"Altajskij gosudarstvennyj universitet",
TSRTPTTUIS**

(72) Inventor(s):

**Smagin Vladimir Petrovich (RU),
Zatonskaya Lina Viktorovna (RU),
Ilina Elena Georgievna (RU),
Kharnutova Elena Pavlovna (RU),
Khudyakov Aleksandr Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**federalnoe gosudarstvennoe byudzhetnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Altajskij gosudarstvennyj
universitet" (RU)**

(54) **LUMINESCENT METAL-CONTAINING POLYMER COMPOSITIONS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to chemistry and technology of materials converting electromagnetic emission, namely to luminescent metal-containing polymer compositions intended for transformation of electromagnetic emission. The composition comprises polymers of esters of (meth)acrylic acid and cadmium sulfide doped with calcium and/or strontium ions, wherein the calcium and/or strontium ions are present

at a concentration from $1.00 \cdot 10^{-4}$ mol/l of the polymerisable composition to $2.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l of the polymerisable composition.

EFFECT: invention allows producing optically transparent metal-containing polymer compositions exhibiting broadband luminescence in the wavelength range between 370 and 750 nm with a luminescence maximum in the green spectral range.

1 cl, 2 dwg, 12 ex

C 1
2 7 4 7 6 4 1
R U

R U
2 7 4 7 6 4 1
C 1

Изобретение относится к химии и технологии материалов, преобразующих электромагнитное излучение. Оно используется для получения оптически прозрачных люминесцирующих металлсодержащих полимерных композиций для светотехники, опто- и микроэлектроники.

5 Известны (Аналог 1) композиции на основе полимеров акрилового ряда, стирола и его производных, содержащие галогенацетаты металлов и органические гетероциклические соединения в качестве фотоактивных добавок (Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов / Патент СССР №1806152 А3, опубл. 30.03.93 г.,
10 бюл. №12.). Композиции получают растворением солей галогенуксусных кислот s-, p-, d- и f- металлов Периодической системы Д.И. Менделеева или их смеси в мономере акрилового ряда, стироле и его производных, или в смеси мономеров. После полимеризации мономеров образуются прозрачные металлсодержащие полимерные композиции, преобразующие электромагнитное излучение. В процессе синтеза
15 взаимодействие солей металлов с фотоактивными добавками, в том числе с серосодержащими органическими соединениями, проводят при комнатной температуре. Оно ограничивается комплексообразованием. В спектре композиций отсутствует широкая полоса люминесценции в спектральном диапазоне 370-750 нм, так как при данных условиях синтеза сульфид кадмия, легированный ионами кальция или стронция,
20 или их смесью, не образуется. Следовательно, их нет в составе полимерных композиций.

Известны композиции (Аналог 2) на основе полиметилметакрилата, содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка (Смагин В.П., Еремина Н.С., Давыдов Д.А., Назарова К.В., Мокроусов Г.М. Фотолюминесценция сульфида кадмия в композициях на основе полиметилметакрилата // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. №6. С. 664-671).
25 Композиции получены взаимодействием трифторацетатов металлов с тиацетамидом в метилметакрилате. Отверждение композиций проведено радикальной полимеризацией метилметакрилата в блоке. Композиции поглощают электромагнитное излучение видимой области спектра и люминесцируют в спектральном диапазоне >600 нм.

Композиции (Аналога 2) не люминесцируют в спектральном диапазоне 370-750 нм.
30 Это объясняется отсутствием в их составе ионов кальция или стронция, или их смеси, выступающих в качестве компонента, легирующего CdS, придающего способность композициям люминесцировать в данном спектральном диапазоне. Наличие в составе композиции сульфида свинца приводит к тушению люминесценции <700, так как на поверхности сульфида кадмия образуется слой менее растворимого сульфида свинца,
35 не пропускающего возбуждающее излучение к ядру частиц. У сульфида цинка отсутствует широкая полоса люминесценции при длинах волн >600 нм.

Известны композиции (Аналог 3) на основе полиметилметакрилата и/или полистирола, содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка, ионы лантаноидов, а также фотоактивные добавки (2,2'-дипиридил, 1,10-фенантролин), являющиеся
40 сенсбилизаторами люминесценции лантаноидов (Смагин В.П., Исаева А.А. Светообразующие металлсодержащие полимерные композиции и способ их получения. Патент РФ №2610614 С2, опубл. 14.02.2017. Бюл. №5; Смагин В.П., Исаева А.А., Еремина Н.С. Люминесцирующие металлсодержащие полимеризуемые композиции и способ их получения. Патент РФ №2615701, опубл. 06.04.2017. Бюл. №10). Композиции
45 получены взаимодействием трифторацетатов кадмия, свинца, цинка с тиацетамидом в среде метилметакрилата. Последующим введением в их состав трифторацетатов лантаноидов и, при необходимости, одновременным с трифторацетатами лантаноидов или последующим введением 2,2'-дипиридила и/или 1,10-фенантролина для увеличения

интенсивности люминесценции лантаноидов. Отверждение композиций до стеклообразного состояния проводят радикальной полимеризацией метилметакрилата в блоке.

5 Недостатком данных композиций (Аналог 3), как и композиций аналога 2, является отсутствие в их составе ионов кальция и стронция, или их смеси, легирующих сульфид кадмия. Следовательно, композиции не способны проявлять широкополосной люминесценцию в спектральной области 370-750 нм, которая характерна для сульфида кадмия, легированного ионами кальция и стронция. Также, их недостатком является сложность состава, приводящая к уменьшению светопропускания в видимой области спектра, включая область 370-750 нм, что приводит к тушению люминесценции в данном спектральном диапазоне.

10 Известны композиции (Прототип) на основе полистирола и/или полимеров эфиров (мет)акриловой кислоты, содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка (Смагин В.П., Давыдов Д.А., Унжакова Н.М. Способ получения прозрачных металлсодержащих полимеризуемых композиций. Патент РФ №2561278 С1. Оpubл. 27.08.2015. Бюл. №24). Композиции получены взаимодействием растворимых солей металлов или их смесей с органическими серосодержащими соединениями, взятых в мольных соотношениях, не превышающих 1:1,5, в среде стирола и/или эфиров (мет)акриловой кислоты при мольном отношении в смеси стирола к эфирам (мет)акриловой кислоты от 0 до 1, при нагревании в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 минут. В качестве растворимых солей металлов для проведения синтеза взяты соли тригалогенуксусных кислот, из которых преимущественно используются соли трифторуксусной и/или трихлоруксусной кислот. В качестве органических серосодержащих соединений преимущественно применяется тиацетамид. В результате проведения синтеза в указанных условиях образуются полимеризуемые композиции содержащие сульфиды кадмия, свинца и цинка. Отверждение композиций проведено радикальной полимеризацией стирола и/или эфиров (мет)акриловой кислоты в блоке.

20 Недостатком композиций является то, что они не имеют широкополосной люминесценции в спектральном диапазоне 370-750 нм. Также недостатком является сложность состава композиций. Нахождение в составе композиций сульфидов цинка и свинца приводит к образованию на поверхности частиц сульфидного слоя, образованного менее растворимым сульфидом свинца или его смеси с сульфидом цинка, препятствующих проникновению возбуждающего излучения к ядру частиц и соответственно тушащего люминесценцию композиций.

35 Целью настоящего изобретения является разработка оптически прозрачных металлсодержащих полимерных композиций, обладающих широкополосной люминесценцией в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом люминесценции в области зеленого спектрального диапазона. Поставленная цель достигается тем, что в качестве основы композиций используются полимеры эфиров (мет)акриловой кислоты (полиалкил(мет)акрилаты), а в качестве люминесцирующего компонента сульфид кадмия, легированный ионами кальция или стронция, или их смесью.

40 Синтез сульфида кадмия, легированного ионами кальция или стронция, или их смесью, проводится непосредственно в среде мономера - эфира (мет)акриловой кислоты или их смеси, взаимодействием трифторацетатов и/или трихлорацетатов кадмия, кальция и/или стронция с тиацетамидом при нагревании в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 минут. Концентрация сульфида кадмия в полимеризуемой смеси не должна превышать 0,10 моль/л, а концентрация ионов кальция и/или стронция находится в интервале от $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Отверждение композиций проводится

полимеризацией мономера в блоке одним из известных способов.

Синтез композиций проводится по следующей прописи:

1. В предварительно очищенном мономере - эфире (мет)акриловой кислоты или их смеси, являющимся одновременно реакционной средой синтеза легированного ионами кальция или стронция, или их смесью сульфида кадмия и предшественником основы стеклообразной композиции (полиалкил(мет)акрилата), растворяют заданное количество трифторацетата и/или трихлорацетата кадмия, кальция и/или стронция.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют тиацетамид (ТАА) в мольном соотношении Cd:ТАА не превышающем 1:1,5.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают в интервале температур 70-90°C в течение 5-20 минут, обеспечивая образование в растворе сульфида кадмия, легированного ионами кальция и/или стронция.

4. В раствор, полученный по п. 3, при необходимости, добавляют инициатор полимеризации.

5. Полученный по п. 4 раствор переводят в стеклообразное состояние полимеризацией мономера в блоке одним из известных способов.

Существенными отличиями предлагаемого решения от Прототипа являются:

- Присутствие в составе композиций ионов кальция или стронция, или их смеси, которые выступают в качестве компонента, легирующего сульфид кадмия, обеспечивающего широкополосную люминесценцию в диапазоне длин волн 370-750 нм с максимумом полосы в зеленой области спектра.

- Отсутствие в составе композиций сульфидов цинка и свинца, тушащих люминесценцию сульфида кадмия и его легированных производных в видимой области спектра.

Для получения композиций используются:

а) эфиры (мет)акриловой кислоты в качестве основы жидкой композиций.

Одновременно они являются реакционной средой, в которой происходит химическая реакция между трифторацетатами и/или трихлорацетатами кадмия, кальция и/или стронция и тиацетамидом с образованием легированного ионами кальция и/или стронция сульфида кадмия, а также предшественником основы стеклообразной композиции, которая образуется при полимеризации эфиров (мет)акриловой кислоты в блоке одним из известных способов. Выбор эфиров (мет)акриловой кислоты в качестве основы жидких композиций обусловлен их высокой прозрачностью в оптической области спектра (250-1000 нм). Они являются мономерами наиболее прозрачных полимеров (полиалкил(мет)акрилаты). В качестве мономера предпочтительнее использовать метилметакрилат. Метилметакрилат и получаемый при его полимеризации полимер - полиметилметакрилат по сравнению с известными оптическими мономерами и полимерами характеризуются наибольшим светопропусканием в оптической области спектра. Применение этих соединений позволяет до минимума уменьшить влияние основы (мономер, полимер) на спектральные свойства в области прозрачности композиций. Метилметакрилат является коммерчески доступным, технология получения его полимеров хорошо изучена и широко применяется в промышленности. Применение алкил(мет)акрилатов и, в частности метилметакрилата, позволяет получать прозрачные в оптической области спектра люминесцирующие металлсодержащие композиции;

б) трифторацетат и/или трихлорацетат кадмия являются предшественниками сульфида кадмия. Трифторацетаты и/или трихлорацетаты кальция и стронция обеспечивают доставку ионов кальция и стронция в реакционную смесь и легирование образующегося в растворе сульфида кадмия. Использование в качестве металлсодержащих соединений

солей трифторуксусной и трихлоруксусной кислот обусловлено их хорошей растворимостью в эфирах (мет)акриловой кислоты (Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Полимеризуемый состав для получения прозрачных, полимерных материалов / Патент СССР №1806152 АЗ, опубл. 30.03.93 г., бюл. №12.).

5 Предпочтительнее использовать трифторацетаты металлов. Они характеризуются большей растворимостью в эфирах (мет)акриловых кислот. Трифторуксусная кислота, в отличие от других тригалогенуксусных кислот, при нормальных условиях находится в жидком агрегатном состоянии, что облегчает синтез солей. Выбор солей кадмия, кальция и стронция, кроме их хорошей растворимости в эфирах (мет)акриловой кислоты,
10 связан с их способностью образовывать сульфиды и сульфидсодержащие композиции, широкополосно люминесцирующие в диапазоне длин волн 400-700 нм с максимумом в красной области спектра;

в) тиоацетамид в качестве источника сульфид-ионов. Выбор тиоацетамида в качестве источника сульфид-ионов обусловлен его технологичностью (не газообразное
15 состояние), растворимостью в эфирах (мет)акриловых кислот, способностью при взаимодействии с трифторацетатами и трихлорацетатами металлов в среде эфиров (мет)акриловых кислот при нагревании образовывать устойчивые композиции, содержащие сульфиды металлов. Тиоацетамид является коммерчески доступным соединением. При температуре окружающей среды находится в твердом агрегатном состоянии. Его
20 применение позволяет получать оптически прозрачные люминесцирующие металлсодержащие полимерные композиции.

Примеры заявляемых люминесцирующих металлсодержащих полимерных композиций с описанием способа их получения:

Пример 1.

25 1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00027 г ($1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) трифторацетата кальция, обеспечивая молярное соотношение Cd:Ca=1:0,01.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиоацетамида, обеспечивающего молярное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.
30

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера.

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при
35 температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:Ca в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в
40 зеленой области спектра (фиг. 1, спектр 1). Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 2.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00534 г ($2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) трифторацетата кальция, обеспечивая молярное соотношение Cd:Ca=1:0,2.

45 2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиоацетамида, обеспечивающего молярное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10%

от массы мономера

5. Раствор, полученный по п. 4, раствор подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:Ca в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра (фиг. 1, спектр 2). Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 3.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,338 г ($1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00027 г ($1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) трифторацетата кальция, обеспечивая мольное соотношение Cd:Ca=1:0,001.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,075 г ($1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера.

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:Ca в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 4.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00031 г ($1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) трифторацетата стронция, обеспечивая мольное соотношение Cd:Sr=1:0,01.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:Sr в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра (фиг. 2, спектр 1). Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 5.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00156 г ($5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л) трифторацетата стронция, обеспечивая мольное соотношение Cd:Sr=1:0,05.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:Sr в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра (фиг. 2, спектр 2). Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 6.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия, 0,00267 г ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) трифторацетата кальция и трифторацетата стронция 0,00156 г ($5,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л), обеспечивая мольное соотношение Cd:Ca:Sr=1:0,1:0,05 ($Cd:\Sigma(Ca, Sr)=1:0,15$).

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:(Ca,Sr) в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 7.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00534 г ($2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) трифторацетата кальция, обеспечивая мольное соотношение Cd:Ca=1:0,2.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0113 г (0,015 моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1,5.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера.

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:Ca в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 8.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00267 г ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) трифторацетата кальция, обеспечивая мольное соотношение Cd:Ca=1:0,1.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 70°C в течение 5 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера.

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:Ca в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 9.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного этилметакрилата растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00534 г ($2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) трифторацетата кальция, обеспечивая мольное соотношение Cd:Ca=1:0,2.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ЭМ-МА/CdS:Ca в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 10.

1. В 10,0 мл смеси, состоящей из 5,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата и 5,0 мл предварительно очищенного этилметакрилата, растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00534 г ($2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) трифторацетата кальция, обеспечивая мольное соотношение Cd:Ca=1:0,2.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кальция 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА-ЭММА/CdS:Ca в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 11.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0437 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трихлорацетата кадмия и 0,00365 г ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) трихлорацетата кальция, обеспечивая мольное соотношение Cd:Ca=1:0,1.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трихлорацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:Ca в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Пример 12.

1. В 10,0 мл предварительно очищенного метилметакрилата растворяют 0,0338 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) трифторацетата кадмия и 0,00365 г ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) трихлорацетата кальция, обеспечивая мольное соотношение Cd:Ca=1:0,1.

2. В раствор, полученный по п. 1, добавляют 0,0075 г ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) тиацетамида, обеспечивающего мольное соотношение с трифторацетатом кадмия 1:1.

3. Раствор, полученный по п. 2., нагревают при температуре 90°C в течение 20 минут.

4. В раствор, полученный по п. 3, добавляют перекись бензоила в количестве 0,10% от массы мономера.

5. Раствор, полученный по п. 4, подвергают термической полимеризации в блоке при температуре 60-70°C в течение 24 часов.

Получают люминесцирующую металлсодержащую полимерную композицию состава ПММА/CdS:Ca в стеклообразном состоянии. В спектре люминесценции композиции присутствует спектральная полоса в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра. Светопропускание композиции при длинах волн >370 нм достигает 92%.

Анализ примеров показывает, что люминесцирующие металлсодержащие оптически прозрачные полимерные композиции образуются после введения в мономеры оптических полимеров (эфиры (мет)акриловых кислот, предпочтительнее метилметакрилат) трифтор- и/или трихлорацетатов кадмия, кальция и/или стронция (предпочтительнее трифторацетатов кадмия, кальция и стронция), а также тиацетамида в качестве сульфидизатора. При этом, концентрация трифтор- и/или трихлорацетата кадмия в полимеризуемой смеси не должна превышать $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л, концентрация трифтор- и/или трихлорацетата кальция или стронция, или их сумма должна находиться в интервале от $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л до $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Мольное соотношение трифтор- и/или трихлорацетата кадмия и тиацетамида в растворе не должно превышать 1:1,5. Далее, проведение химической реакции между трифтор- и/или трихлорацетатами металлов и тиацетамидом в растворе при температуре 70-90°C в течение 5-20 минут и отверждение растворов полимеризацией эфиров (мет)акриловых кислот в блоке одним из известных способов. В итоге, образуются стеклообразные полимерные композиции.

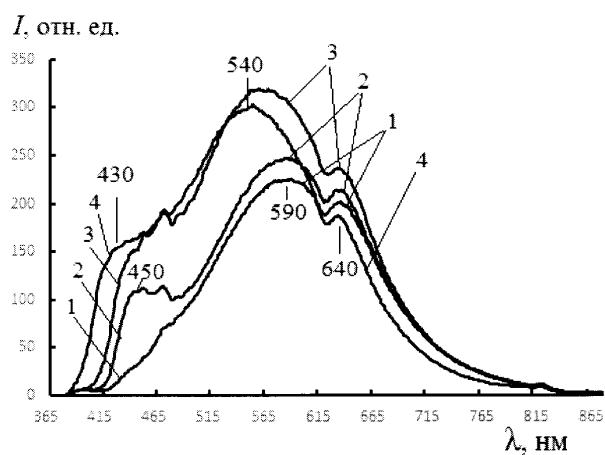
Светопропускание композиций при длинах волн >370 нм достигает 92% при их толщине

до 5 мм. Способность композиций люминесцировать в интервале длин волн 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра (фиг. 1 и 2) связана с протеканием в среде эфиров (мет)акриловых кислот при нагревании химической реакции между трифтор- и/или трихлорацетатами металлов и тиацетамидом с образованием легированного ионами кальция или стронция, или их суммой, сульфида кадмия, находящегося после отверждения растворов в стеклообразной полимерной матрице. Нагревание при температуре больше 90°C или меньше 70°C не приводит к желаемому результату. Композиции разрушаются или люминесцирующий продукт реакции не образуется. Нагревание растворов менее 5 и более 20 мин не приводит к желаемому результату. В первом случае люминесцирующий продукт не образуется, во втором случае нагревание является не эффективным или композиции разрушаются. При нагревании растворов, содержащих трифтор- и/или трихлорацетат кадмия в концентрации больше $1,0 \cdot 10^{-1}$ моль/л и при мольном соотношении Cd:ТАА > 1:1,5, сульфид кадмия выделяется в виде грубодисперсной фазы. При содержании трифтор- и/или трихлорацетата кальция или стронция, или их смеси, в концентрации меньше $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л заявляемый результат не проявляется, при его содержании больше $2,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л легирование сульфида кадмия не происходит, сульфид кальция или стронция, или их смесь, выделяется в виде грубодисперсной фазы.

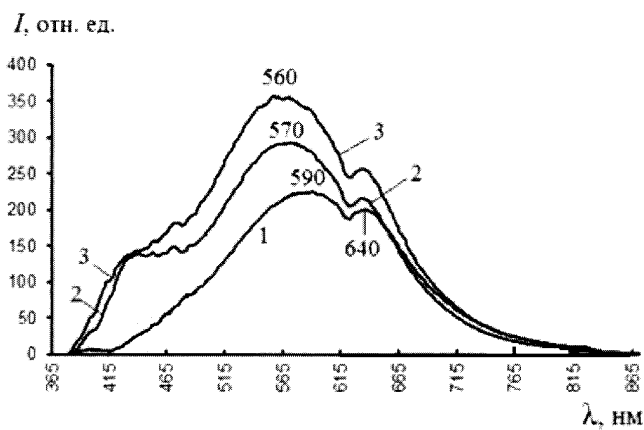
Таким образом, при использовании трифтор- и/или трихлорацетатов кадмия, кальция и/или стронция и тиацетамида в заявляемом концентрационном диапазоне и мольных отношениях для приготовления растворов, проведения синтеза в соответствии с приведенной прописью, образуются прозрачные металлсодержащие полимерные композиции, люминесцирующие в спектральном диапазоне 370-750 нм с максимумом в зеленой области спектра (фиг. 1 и 2). Высокое светопропускание композиций подчеркивает их однородность. Неизменность спектральных свойств в течение длительного времени характеризует их стабильность. Возможность получения в стеклообразном состоянии и изготовления из них изделий различной формы и размера подчеркивает их технологичность. Доступность исходных соединений, незначительный расход на единицу продукции, простота способа получения, а также совокупность получаемых свойств позволяет использовать металлсодержащие полимерные композиции для изготовления люминесцирующих прозрачных полимерных материалов для светотехники, опто- и микроэлектроники.

(57) Формула изобретения

Люминесцирующие металлсодержащие полимерные композиции, предназначенные для преобразования электромагнитного излучения, содержащие полимеры эфиров (мет)акриловой кислоты и сульфид кадмия, легированный ионами кальция и/или стронция, при этом ионы кальция и/или стронция содержатся в концентрации от $1,00 \cdot 10^{-4}$ моль/л полимеризуемой композиции до $2,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л полимеризуемой композиции.



Фиг. 1. Спектры люминесценции композиции ПММА/CdS (1) и композиций ПММА/(Cd,Ca)S, C_{Ca} , моль/л исходного раствора (мольное соотношение Cd:Ca): $1,0 \cdot 10^{-4}$ (1:0.010) (2); $1,0 \cdot 10^{-3}$ (1:0.10) (3); $2,0 \cdot 10^{-2}$ (1:0.20) (4), $C_{Cd} = 1,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л исходного раствора



Фиг. 2. Спектры люминесценции ПММА/CdS (1) и композиций ПММА/(Cd,Sr)S, C_{Sr} , моль/л исходного раствора (мольное соотношение Cd:Sr): $1,0 \cdot 10^{-4}$ (1:0.010) (2); $5,0 \cdot 10^{-4}$ (1:0.05) (3), $C_{Sr} = 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л исходного раствора