

УДК 547.97:535.8; 541.147

СВЕТСТОЙКИЕ КРАСКИ НА ОСНОВЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ НАНОКРИСТАЛЛОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

© 2003 г. И. А. Акимов, доктор физ.-мат. наук; И. Ю. Денисюк, доктор физ.-мат. наук;

А. М. Мешков, доктор физ.-мат. наук

ГОИ им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

Показано, что нанокompозиты, представляющие собой нанокристаллы органических (красители фталоцианин Mg и тиюиндиго алый) и неорганических (CdS) полупроводников, введенные в высоких концентрациях в полимерную матрицу (поликарбонат), обладают существенно более высокой светостойкостью, чем молекулярные растворы органических красителей в полимерной матрице, и являются поэтому перспективными материалами для цветных оптических светофильтров.

Коды OCIS: 300.0300, 300.6250, 300.6550.

Поступила в редакцию 23.01.2003.

Введение

Настоящая работа относится к новому быстро развивающемуся направлению оптического материаловедения – наноструктурированным материалам. В ней на основе разработанных нами [1–6] способов синтеза высококонцентрированных нанокompозитов из нанокристаллов неорганических или органических полупроводников с размерами частиц в несколько нанометров, равномерно введенных в больших (до 10 об. %) концентрациях в объем полупроводниковой матрицы, получены образцы новых оптических материалов со структурой ядро–оболочка–матрица. В нанокompозитах одновременно сочетаются полезные свойства обоих компонентов – полупроводник формирует оптические свойства, а полимерная матрица – в основном механические и технологические свойства. Нанокompозит можно рассматривать как монокристаллический полупроводник, “растворенный” (подобно частицам в коллоидном растворе) в твердом полимере. Если размеры нанокристаллов много меньше длины волны видимого света, то твердый нанокompозит, как и коллоидный раствор, обладает малым рассеянием света и его можно рассматривать как оптическую (оптически однородную) среду.

Нанокompозиты обладают комплексом ценных свойств, который позволяет рассматривать их как потенциальные материалы для цветных оптических фильтров. Если полимерная матрица имеет широкое окно оптического пропускания от УФ до ИК области спектра, то введение в нее неорганических или органических нанокристаллов со своими инди-

видуальными спектрами поглощения позволяет направленно изменять спектры поглощения нанокompозита в области прозрачности полимера и делает его перспективным материалом для изготовления полосовых и отрезающих светофильтров. При этом благодаря высокой концентрации нанокристаллов (до 10–20 об. %) можно изготавливать светофильтры в виде тонких пленок (1–100 мкм) сравнительно простыми способами – поливом из раствора или горячим вальцеванием. Малый (по сравнению с обычным стеклом) удельный вес нанокompозита при малой толщине образца обеспечивает тонкопленочному светофильтру малый вес, а простота технологии позволяет изготавливать окрашенные пленки большой площади. Для нерастворимых или слабо растворимых окрашенных органических и неорганических веществ синтез нанокompозитов – это, возможно, единственный способ создания эффективных красителей для полимеров.

Известно, что окраска пластмасс осуществляется как органическими, так и неорганическими красителями. Нерастворимые неорганические или органические пигменты вводят в полимеры в виде мелкодисперсных микрокристаллических порошков при механическом перемешивании. Поэтому окрашенные ими полимеры обладают высоким рассеянием света и для видимого света они не прозрачны. Растворимые органические красители вводят в полимеры из растворов и получают твердые растворы изолированных молекул красителей в полимерной матрице. Поэтому многие красители, обладающие малой растворимостью в органических растворителях или полимерах, не пригодны для их окраски. Хорошо

растворимые органические красители, будучи введенными в молекулярном состоянии в полимерную матрицу, характеризуются малой светостойкостью – они достаточно быстро выцветают. Известно, что красители в агрегированном состоянии или в виде микрокристаллов обладают более высокой светостойкостью, но до наших работ [1–6] отсутствовали способы изготовления полимерных композиций, в которых высокоагрегированный краситель не вносил бы заметного рассеяния света. Естественно, что одним из важных свойств наших нанокомпозитов как материалов для цветных светофильтров должна быть их высокая светостойкость.

Постановка задачи

В настоящей работе на примере нанокомпозитов трех основных цветов – желтого, красного и синего, которые могут составить цветовую триаду, необходимую для получения других цветов, впервые изучена светостойкость твердых композиционных материалов состава нанокристаллы–полимерная матрица. Показано, что нанокомпозиты, с одной стороны, обладают существенно более высокой светостойкостью, чем аналогичные твердые молекулярные растворы органических красителей, а с другой стороны, имеют малое светорассеяние, обеспечивающее им высокую оптическую однородность.

Этими свойствами, подобно лакам, они отличаются от обычных красок, получаемых механическим перемешиванием микрокристаллов пигмента в пленкообразователе.

Объекты исследования

Нанокристаллы трех полупроводниковых веществ – неорганического соединения CdS и двух органических красителей фталоцианина Mg (Mg-PC) и тиоиндиго алого (ТИА) определенных форм агрегации со своими индивидуальными спектрами поглощения – были синтезированы при комнатной температуре в коллоидном растворе [1–6], введены в матрицу из поликарбоната (ПК), позволяющую сохранять их форму агрегации и характерные спектры поглощения [6], и в виде твердого композита использовались для изготовления тонких оптически прозрачных цветных пленок.

В качестве материала для желтого светофильтра был выбран нанокомпозит CdS–ПК. Вначале в водной среде в виде коллоидного раствора по способу, описанному в [1, 4], синтезировались нанокристаллы CdS, покрытые для стабилизации нанокристаллов оболочками из карбоновой кислоты. Затем проводилась операция по замене реакционной среды, содержащей воду, на диметилформамид (ДМФА).

Для этого с помощью центрифуги нанокристаллы отделялись от реакционного раствора и после сушки диспергировались в ДМФА ультразвуковым диспергатором с получением нового коллоидного раствора. Затем производилось смешивание двух растворов в ДМФА – нанокристаллов CdS и полимера ПК. Образовавшийся при сливании растворов нанокомпозит осаждался декантацией в воду, отделялся и высушивался.

В качестве материалов для синего и красного светофильтров были выбраны нанокомпозиты Mg-PC–ПК и ТИА–ПК.

Синий нанокомпозит Mg-PC–ПК приготавливался по способу [2, 5, 6]: в насыщенный молекулярный раствор Mg-PC в ацетоне добавлялась вода, смешиваемая с ацетоном, но не растворяющая Mg-PC. В результате происходило образование коллоидного раствора нанокристаллов Mg-PC, имеющих X-форму агрегации, о чем свидетельствовало появление в спектре поглощения длинноволновой полосы с максимумом около 840 нм. При вливании в этот раствор раствора ПК в хлороформе молекулы полимера адсорбировались на нанокристаллах красителя, стабилизируя их. При добавлении в раствор значительного количества воды нанокомпозит выпадал в осадок, который отделялся и высушивался.

Для получения красного нанокомпозита ТИА–ПК готовился насыщенный раствор красителя в ацетоне. В его спектре поглощения имелась основная молекулярная полоса с максимумом около 507 нм. При добавлении в него воды, не растворяющей краситель, но смешиваемой с ацетоном, образовывались коллоидные частицы красителя ТИА. При этом в спектре поглощения появлялась длинноволновая полоса с максимумом около 548 нм. При вливании в коллоидный раствор нанокристаллов ТИА раствора полимера в хлороформе его молекулы адсорбировались на нанокристаллах, обволакивая их. Последующее вливание в этот сосуд воды в количестве, в несколько раз превышающем раствор композиции, приводило к выпадению в осадок полимера, который отделялся и высушивался.

Измерение спектров оптического поглощения и испытание на светостойкость нанокомпозитов проводились нами на пленочных образцах толщиной 50 мкм. Тонкие пленки готовились одним из двух способов – поливом на подложку раствора нанокомпозита с последующей его сушкой или прокатом нанокомпозита на подогретых вальцах между двумя листами прозрачной пленки из ПК. Измерение спектров оптической плотности обоих типов пленок показало их полную идентичность.

На рис. 1 приведены спектры оптического пропускания T таких пленок нанокомпозитов CdS–ПК, Mg-PC–ПК и ТИА–ПК. Благодаря интенсивной ок-

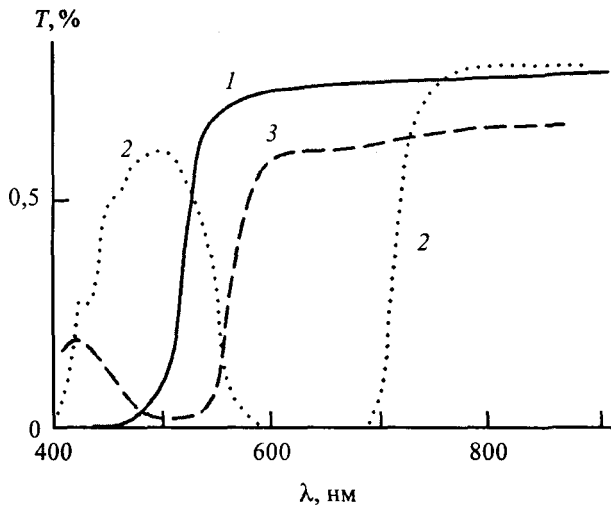


Рис. 1. Спектры оптического пропускания T пленочных образцов ПК, окрашенного нанокристаллами пигментов в три основных цвета: желтый – CdS–ПК (1), синий – Mg-*Pc*–ПК (2) и красный – ТИА–ПК (3).

раске их можно рассматривать как светофильтры соответственно желтого, синего и красного цветов.

Методика исследования светостойкости

Высокая оптическая однородность нанокомпозитов позволяет изучать их светостойкость методом, общепринятым для растворов органических красителей [9, 10]. Пленочный образец закреплялся в держателе спектрофотометра, и в интервале 300–900 нм измерялся спектр оптической плотности D . Затем слой в держателе переносился в фотокамеру и экспонировался определенное время t неразложенным (“белым”) светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2, находящейся на расстоянии 250 мм от нее. После этого образец в держателе вновь помещался в измерительную камеру спектрофотометра и повторно измерялся спектр оптической плотности. Такая процедура повторялась несколько раз. Для образцов с органическими нанокристаллами светостойкость оценивалась по изменению величины D в максимуме основной (длинноволновой) электронной полосы поглощения, а для образцов с неорганическими нанокристаллами – по изменению D в максимуме экситонной полосы поглощения. Результаты измерения графически изображались в координатах $\lg(D_{\lambda_0}/D_{\lambda_t}) \sim t$, где D_{λ_0} – оптическая плотность при $t = 0$, D_{λ_t} – оптическая плотность после экспонирования образца в течение t часов. Считается [11], что характеристические кривые выцветания подчиняются зависимости

$$\ln \frac{D_{\lambda_0}}{D_{\lambda_t}} = k_D t, \quad (1)$$

где k_D – коэффициент Гаммета, и при выбранных координатах они представляют собой прямые линии с разными углами наклона.

Однако световое выцветание пигментов – многоступенчатый, сложный процесс. В нем в зависимости от тех или иных условий поведение образца на разных временных этапах обусловлено разными процессами. Поэтому построенные в таких координатах реальные кривые выцветания для разных изучаемых объектов, как правило, имеют более сложный вид и представляют собой спадающие кривые различной формы.

Экспериментальные результаты

У нанокompозита CdS–ПК (кривая 1 на рис. 2), подобно спектру поглощения нанокристаллов CdS в коллоидном растворе, в области 300–500 нм имеется спадающая ветвь поглощения, обязанная нанокристаллам CdS. На ней при длинах волн 420–480 нм отчетливо наблюдается перегиб, обусловленный слабовыраженной экситонной полосой поглощения нанокристаллов с максимумом около 450 нм. Его положение позволяет [7, 8] оценить размер нанокристаллов в композиции, равный 3,5 нм.

Экспонирование желтого образца CdS–ПК сопровождалось необычным изменением его спектра поглощения (кривая 2 на рис. 2). На протяжении первых 10–15 ч происходило медленное монотонное смещение края оптического поглощения нанокристаллов в длинноволновую сторону и такое же смещение экситонного максимума от 448 к 456 нм, в результате чего поглощение образца в области 300–500 нм возрастало (кривая 1 на рис. 3). При даль-

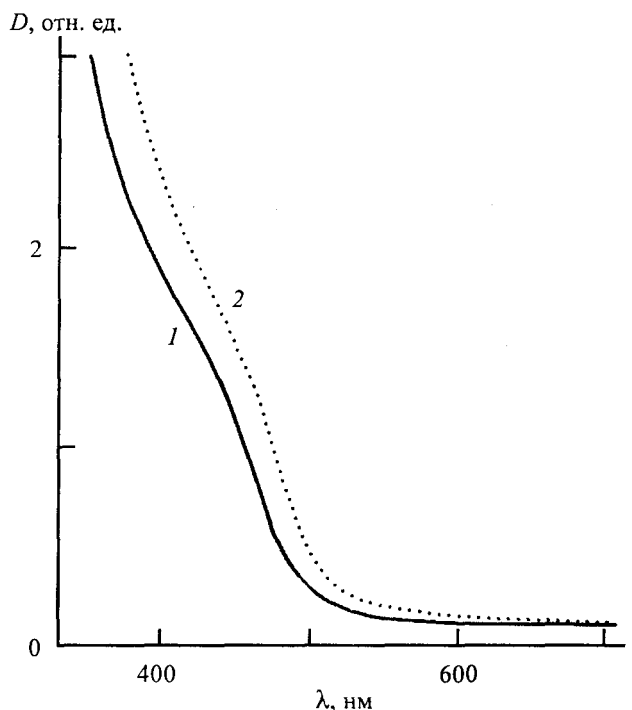


Рис. 2. Спектры оптической плотности D пленочного образца ПК, окрашенного нанокристаллами CdS до (1) и после (2) экспонирования в течение 50 ч.

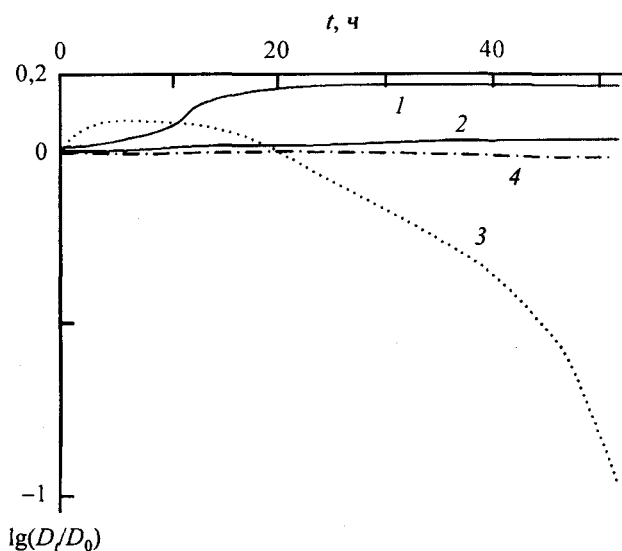


Рис. 3. Кривые светостойкости пленочных образцов ПК, окрашенного нанокристаллами CdS (1), нанокристаллами Mg-Pc (2), Mg-Pc в молекулярной форме (3), смесью нанокристаллов и молекул Mg-Pc (4).

нейшем экспонировании слой стабилизировался: в нем не происходило заметных изменений ни по спектру, ни по величине оптической плотности.

Характер изменений позволяет заключить, что на начальном этапе экспонирования в нанокompозите происходит некоторый рост нанокристаллов CdS, а фотохимическое выцветание нанокompозита CdS–ПК при длительных экспозициях отсутствует. Это подтверждает и наличие длинноволнового смещения не только края полосы поглощения, но и максимума экситонной полосы. Заметим, что наблюдаемые в процессе экспонирования изменения количественно выражены сравнительно слабо и практически не сказываются на оптических характеристиках пленочного образца как светофильтра. Они приводят к углублению желтого цвета, что для светофильтров можно рассматривать как весьма слабый эффект. Поэтому на основании проведенных исследований сделан вывод, что нанокompозит CdS–ПК обладает высокой светостойкостью.

В отличие от неорганических пигментов органические красители могут быть введены в полимерную матрицу в виде изолированных молекул. Это позволяет сравнить светостойкость одного и того же красителя в двух разных формах агрегации – в виде изолированных молекул или в виде агрегатов – нанокристаллов. На рис. 4 и 5 приведены исходные спектры поглощения нанокompозитов с нанокристаллами (кривая 1) и изолированными молекулами (кривая 3).

Образец с нанокристаллами X-формы [5, 6] (кривая 1 на рис. 4) характеризовался спектром с набором из трех широких полос, расположенных в диапазонах 580–640, 650–740 и 780–880 нм, из которых

длинноволновая полоса имела максимум около 840 нм. Спектр образца с Mg-Pc в молекулярном состоянии (кривая 3 на рис. 4) обладал набором из трех узких полос поглощения с резкой границей около 700 нм и максимумом длинноволновой полосы у 670 нм. Для спектра образца с нанокристаллами ТИА (кривая 1 на рис. 5) характерна широкая полоса с максимумом около 570 нм, а для образца с ТИА в молекулярном состоянии (кривая 3 на рис. 5) – узкая полоса поглощения с максимумом около 510 нм, сдвинутая в коротковолновую область. Все полосы нанокompозитов были идентичны полосам поглощения исходных коллоидных растворов Mg-Pc и ТИА.

Характер изменения спектров поглощения образцов с молекулами или нанокристаллами при экспозиции образцов “белым” светом ртутной лампы продемонстрирован кривыми 2 и 4 на рис. 4 и 5, а количественные изменения оптической плотности в процессе экспозиции – на рис. 3 и 6. Результаты для обоих красителей качественно оказались идентичными.

Светостойкость Mg-Pc в молекулярном состоянии (кривая 3 на рис. 3) ниже светостойкости его нанокристаллов (кривая 2 там же). При экспонировании пленки с молекулярным красителем образцы заметно выцветали, причем скорость обесцвечивания увеличивалась по мере накопления экспозиции слоя. В то же время для нанокompозита выцветание практически отсутствовало даже при экспозиции 50 ч.

Отметим также следующий факт. Приготовим образец, в котором введенный в полимерную матрицу краситель Mg-Pc лишь частично агрегирован в виде нанокристаллов. Большая же его часть находится в молекулярном состоянии, о чем свидетельствуют спектры поглощения, в которых одновременно присутствуют слабые полосы нанокристаллов и интенсивные молекулярные полосы. Экспонирование образца излучением ртутной лампы в течение

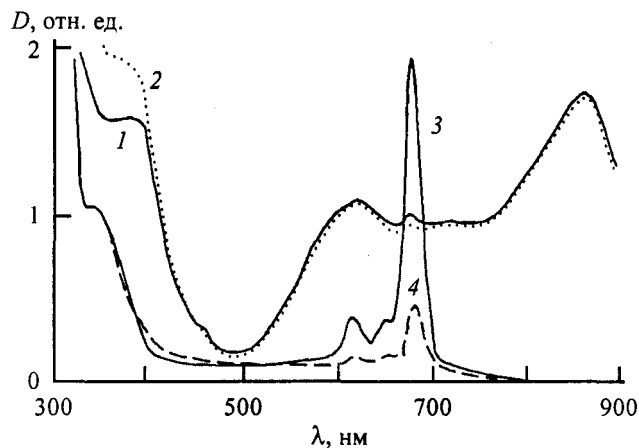


Рис. 4. Спектры оптической плотности D пленочных образцов ПК, окрашенного нанокристаллами Mg-Pc (1, 2) и Mg-Pc в молекулярной форме (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) экспонирования в течение 50 ч.

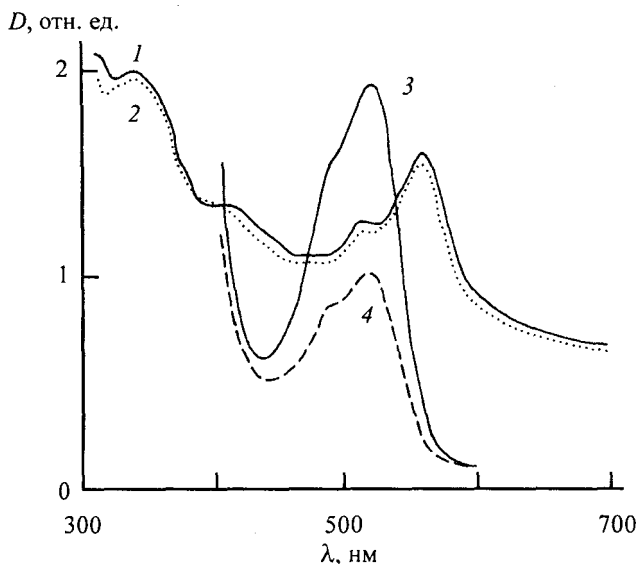


Рис. 5. Спектры оптической плотности D пленочных образцов ПК, окрашенного нанокристаллами ТИА (1, 2) и ТИА в молекулярной форме (3, 4) до (1, 3) и после (2, 4) экспонирования в течение 18 ч.

50–60 ч (кривая 4 на рис. 3) также практически не привело к заметным изменениям его оптической плотности, т. е. присутствие в образце нанокристаллов даже в небольшой концентрации привело к существенному росту светостойкости также и молекулярного красителя.

Однако наличие в пленке низкоагрегированного красителя, например, в виде молекулярных агрегатов, оказывается еще недостаточным для существенного повышения светостойкости окрашенного полимера. Так, в спектре поглощения полимерной пленки с красителем метиленовым голубым наряду с молекулярной полосой с максимумом около 667 нм, как правило, присутствует интенсивная по-

лоса поглощения с максимумом у 610 нм, обязанная димерам этого красителя [11]. И тем не менее, несмотря на то что в пленке одновременно в сопоставимых концентрациях присутствуют молекулярная и димерная формы, метиленовый голубой достаточно быстро выцветает уже при экспонировании его в течение 4–5 ч. Отсюда следует, что для высокой кратности повышения светостойкости красителей образование низкоразмерных агрегатов недостаточно, хотя тенденция ее роста известна [11] и для них. Только переход красителей от молекулярной формы к нанокристаллам, подобно переходу от молекул в растворе к микрокристаллам и твердым пленкам, сопровождается большим (скачкообразным) ростом светостойкости. Здесь мы имеем дело с переходом к высокоагрегированной форме, какой является кристаллическое твердое тело в виде наночастиц или микрокристаллов.

Для красителя ТИА экспонирование образцов с молекулярным красителем (кривая 2 на рис. 6) также приводит к большим изменениям, чем образцов с нанокристаллами (кривая 1 там же). Так, спад оптической плотности нанокристалла после экспозиции в течение 200 ч не превышал нескольких процентов, в то время как аналогичный спад для образца с красителем в молекулярной форме достигал 35%.

Подобно опытам с Mg-Рс, для образцов, содержащих смесь нанокристаллов и молекул ТИА, также отсутствовало заметное выцветание (кривая 3 на рис. 6). Другими словами, мы можем считать, что нами установлен новый факт для полимеров, окрашенных красителями: в образцах, в которых одновременно присутствуют нанокристаллы и молекулы, светостойкость молекулярной формы существенно возрастает при наличии нанокристаллов. Вероятно, светостойкие нанокристаллы защищают менее светостойкие изолированные молекулы от фотохимического разрушения благодаря светофильтровому действию.

Обсуждение результатов

Светостойкость относится к физико-химическим свойствам неорганических и органических пигментов и красителей [11]. Для всех органических красителей, независимо от их строения и свойств, при достаточно длительном или мощном освещении, в особенности УФ светом, в присутствии кислорода имеет место фотореакция необратимого деструктивного окисления, количественная характеристика которого и есть светостойкость (она же фотохимическая устойчивость или светопрочность). На светопрочность красителей влияет много факторов, в том числе высокая влажность и низкая агрегируемость красителя, поскольку установлено, что агрегация красителя способствует увеличению светостойкости.

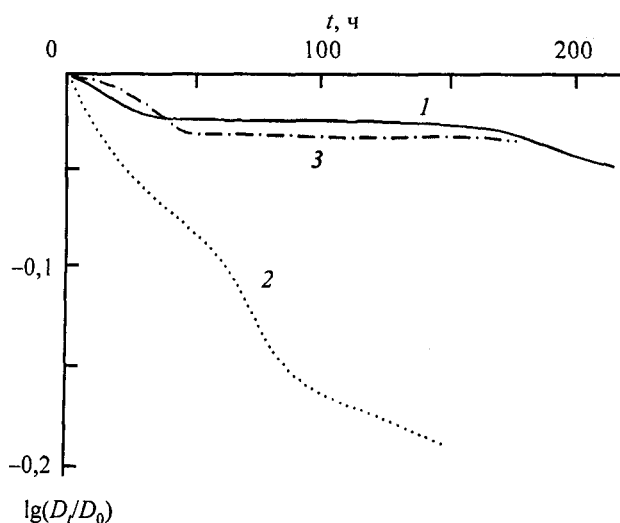


Рис. 6. Кривые светостойкости пленочных образцов ПК, окрашенного: нанокристаллами ТИА (1), ТИА в молекулярной форме (2), смесью нанокристаллов и молекул ТИА (3).

Кроме того, светопрочность ухудшают различные вещества в атмосфере, легко образующие пероксиды, озон, оксиды S и N. Неорганические пигменты, как правило, имеют более высокую светостойкость, чем органические красители. Светостойкость композиций – многоступенчатый процесс, обязанный фотохимическим процессам в пигменте и полимерной матрице, а также фотохимической сенсibilизации пигментом деструктивных процессов в матрице.

Причины значительного влияния агрегации на светостойкость не вполне понятны, а выдвинутые для объяснения этого факта две теории, скорее, являются качественными моделями. Согласно первой модели, высокоагрегированные молекулы красителя снижают время жизни возбужденного состояния, т. е. рассеивают энергию возбужденного состояния прежде, чем начинается фотохимическая реакция. При агрегации возникает эффективная дезактивация молекул, поглощающих свет, хорошо известная в явлении фотолюминесценции как “концентрационное тушение”. Таким образом, между тушением люминесценции и ростом светостойкости предполагается параллелизм, вызванный общей физической природой эффектов. Вторая причина – геометрического характера. Если считать, что фоторазрушение красителя в агрегированной частице сосредоточено только на ее поверхности, где имеется непосредственный контакт молекул с окружающей средой, то определяющим (физическим) фактором для выцветания будет отношение площади поверхности частицы к ее объему или массе. Тогда рост размеров частиц красителя должен приводить к увеличению светостойкости. Однако количественное сопоставление выводов обеих теорий с экспериментом до сих пор отсутствует.

Для наших красителей переход от изолированных молекул к изолированным друг от друга нанокристаллам скачком приводит к росту светостойкости. При дальнейшем возрастании размеров частиц (от нанокристаллов до микрокристаллов) светостойкость меняется слабо, хотя отношение площади поверхности частицы к ее объему меняется значительно. На этом основании мы считаем, что скачкообразный рост светостойкости нанокристаллов не описывается второй (геометрической) моделью.

По светостойкости макроциклических соединений, являющихся аналогами порфиринов, следует выделить работу [12]. В ней по этому вопросу собраны как известные, так и авторские сведения, а также дается трактовка явления на основе первой модели. Обсуждаются два экспериментальных факта для красителей, агрегированных в растворах: агрегация параллельно приводит к уменьшению времени жизни возбужденного состояния и к росту светостойкости. Делается вывод о том, что эти факты связаны причинно-следственной связью: первый

обуславливает второй. Далее констатируется, что эта корреляция простирается и на переход красителя от растворенного состояния к твердому телу. В частности, утверждается, что времена жизни возбужденных состояний в твердом состоянии предельно коротки, а светостойкость – соответственно, максимальна.

По нашему мнению, объяснение увеличения светостойкости твердых слоев красителей в результате предельного перехода концентрационного механизма тушения возбужденного состояния при изменении формы агрегации от раствора к твердому телу противоречит двум следующим фактам.

Во-первых, известно [11] концентрационное тушение люминесценции молекул красителей в растворах, которое заключается в монотонном уменьшении выхода люминесценции при увеличении концентрации растворенного красителя. Считается [11], что эффект обязан увеличению эффективности внутренней деградации энергии возбужденных молекул при их сближении с соседними невозбужденными молекулами в более концентрированных растворах. При этом имеет место корреляция между тушением люминесценции и уменьшением времени жизни молекулы красителя в возбужденном состоянии. Однако известно также [13, 14], что многие красители, не люминесцирующие в растворах (особенно концентрированных), хорошо люминесцируют в твердом состоянии. С позиций работы [12] концентрационный механизм тушения возбужденного состояния всегда должен был бы приводить к отсутствию люминесценции в твердом теле, что противоречит наблюдениям, в том числе и при синтезе нанокристаллов Mg-*Pc*. В концентрированных растворах Mg-*Pc* люминесценция потушена, однако при образовании нанокристаллов в коллоидном растворе вновь появляется люминесценция со спектром свечения, являющимся зеркальным отображением спектра поглощения Mg-*Pc* в виде нанокристаллической X-фазы. Эта люминесценция затем сохраняется и после извлечения нанокристаллов из коллоидного раствора и введения их в полимерную матрицу.

Во-вторых, на основании измерений интегралов поглощения и проведения соответствующих расчетов [11] мы оценили силы осциллятора f_c и время фотовозбужденного состояния (радиационное время) τ Mg-*Pc* в виде молекул в растворе и нанокристаллов в коллоидном растворе. Оказалось, что в молекулярном растворе $f_c = 0,36$ и $\tau = 5,6 \times 10^{-8}$ с, а в коллоидном растворе с нанокристаллами X-формы $f_c = 0,19$ и $\tau = 1,6 \times 10^{-7}$ с, то есть сила осциллятора в нанокристаллах вдвое ниже, а радиационное время втрое выше (а не ниже, как указано в работе [12]), чем у изолированных молекул.

Нам представляется, что при переходе от раствора молекул к твердому телу скачком изменяется си-

туация с утилизацией поглощенной красителем световой энергии: система электронных состояний отдельных молекул заменяется системой электронных состояний твердого тела. При этом появляются и принципиально новые эффекты: экситоны, фононы, генерация и транспорт свободных носителей зарядов, которые и приводят к новым свойствам объекта. К их числу, наряду с наблюдаемым появлением у нанокристаллов люминесценции, следует отнести и возрастание радиационного времени τ , и резкое повышение светостойкости.

Заключение

Показано, что нанокристаллы нерастворимых и малорастворимых органических и неорганических полупроводников являются новыми перспективными красителями для полимеров. Они позволяют создавать оптически однородные нанокомпозиты для изготовления тонкопленочных светофильтров, обладающие высокой светостойкостью. Для нанокомпозита CdS–ПК обнаружен оптический эффект, заключающийся в длинноволновом смещении спектра поглощения нанокристаллов CdS, введенных в гидрофобную полимерную матрицу (поликарбонат), на начальном этапе экспонирования интенсивным интегральным (“белым”) светом ртутной лампы. Эффект вызван незначительным ростом нанокристаллов под действием засветки. Заметного фотохимического выцветания нанокомпозита CdS–ПК при длительном облучении (более 100 ч) не обнаружено.

Обнаружено, что нанокомпозиты ТИА–ПК и Mg–Pc–ПК обладают высокой светостойкостью, в отличие от композитов, представляющих те же красители, но введенные в полимерную матрицу в молекулярном состоянии. Обнаружен эффект повышения светостойкости полимеров, окрашенных молекулярным красителем, если в композите одновременно имеется небольшая часть красителя в виде нанокристаллов. Такие композиты с суммарным спектром поглощения нанокристаллов и молекул имеют светостойкость, определяемую нанокристаллами.

На основании измерения интегралов оптического поглощения молекулярного и коллоидного растворов Mg–Pc проведена оценка радиационного времени фотовозбужденного состояния τ ; показано, что τ в нанокристаллах в три раза больше, чем в изолированных молекулах. Отсюда сделан вывод, что одна из точек зрения на причину повышения светостойкости, как концентрационного тушения возбуждения молекул при переходе от низкоагрегированного красителя в концентрированных растворах к твердому телу, неверна. Высокая светостойкость нанокристаллов органических красителей связывается нами с образованием твердо-

го тела, в котором процессы дезактивации возбуждения происходят с участием других состояний и других механизмов, чем в низкоагрегированных частицах красителя. Нами отмечается также факт одновременного изменения – для Mg–Pc скачкообразного возрастания – люминесценции и светостойкости, что также подтверждает нашу точку зрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. Нанокристаллы полупроводников в полимерной матрице – новые оптические среды // *Опт. и спектр.* 1992. Т. 72. В. 4. С. 1026–1032.
2. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. Создание оптических сред из композиций нанокристаллов красителей в полимерных матрицах // *Опт. и спектр.* 1994. Т. 77. В. 6. С. 954–958.
3. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М. Классические (не квантовые) нанокристаллы полупроводников в органических матрицах // *Оптический журнал.* 2001. Т. 68. № 1. С. 18–24.
4. Денисюк И.Ю., Мешков А.М. Наноструктурирование – способ создания оптических и полупроводниковых сред // *Оптический журнал.* 2001. Т. 68. № 11. С. 58–66.
5. Акимов И.А., Денисюк И.Ю., Мешков А.М., Горелова А.В. Полиморфные модификации наночастиц фталоцианина Mg и их спектры оптического поглощения // *Оптический журнал.* 2003. Т. 68. № 2 С. 3–8.
6. Денисюк И.Ю., Акимов И.А., Мешков А.М. Нанокристаллы фталоцианина Mg в жидких и твердых полимерных матрицах // *Оптический журнал.* 2003. Т. 70. № 6. С. 7–11.
7. Wang Y., Herron N. Quantum size effect on the exciton energy of CdS clusters // *Phys. Rev. B.* 1990. V. 42. № 11. P. 7253–7255.
8. Wang Y., Herron N. Nanometer-Sized Semiconductor Clusters: Materials Synthesis, Quantum Size Effects and Photophysical Properties // *J. Phys. Chem.* 1991. V. 95. № 2. P. 525–532.
9. Корсунский Л.Ф., Калинин Т.В., Степин С.Н. Неорганические пигменты. Справочник. СПб.: Химия, 1992. 336 с.
10. Лившиц М.Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. М.: Высш. школа, 1987. 264 с.
11. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
12. Sobbi A.K., Wohrle D., Schlettwein D. Photochemical Stability of Various Porphyrins in Solution and as Thin Film Electrodes // *J. Chem. Perkin Trans.* 1993. V. 2. P. 481–488.
13. Акимов И.А. Флуоресценция цианиновых красителей в твердом состоянии // *Опт. и спектр.* 1972. Т. 32. № 2. С. 317–322.
14. Акимов И.А. О механизме люминесценции цианиновых красителей в твердой фазе // *Опт. и спектр.* 1972. Т. 33. № 4. С. 784–786.