

## THE THERMAL PREPARATION OF LUMINESCENT PMMA COMPOSITE USING CITRIC ACID AND ETHYLENEDIAMINE

Mai Xuan Dung<sup>1\*</sup>, Ha Giu Quoc<sup>2</sup>, Nguyen Thi Lan Anh<sup>3</sup>, Tran Dai Luat<sup>1</sup>, Pham Thi Thuy Trang<sup>1</sup>, Pham Thi Kieu<sup>1</sup>, Nguyen Phuong Nam<sup>1</sup>, Nguyen Sinh Hung<sup>1</sup>, Nguyen Duc Anh<sup>1</sup>, Pham Thi Thanh Thanh<sup>1</sup>, Nguyen Thu Huyen<sup>1</sup>, Ha Thi Lam<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Hanoi Pedagogical University 2, <sup>2</sup>Can Tho University, <sup>3</sup>Yen Phu Middle School, Bac Ninh

ARTICLE INFO	ABSTRACT
<b>Received:</b> 08/9/2022	Water resistant, air-stable and luminescent composites have a great potential for outdoor light-conversion applications. Mixing luminescent materials and polymers is a convenient method for the preparation of composites but it is required by luminescence quenching induced by the aggregation of the luminescent component. Herein, we have demonstrated the preparation of luminescent composite by simple thermal annealing a mixture of PMMA, citric acid, and ethylenediamine at temperatures below 200°C. UV-Vis absorption and photoluminescent spectroscopies were employed to study the optical properties of the luminescent composites. The resultant composite exhibits a characteristic absorption peak at 346 nm, a broad emission spectrum maximizing at 460 nm and an excitation peak at about 370 nm. The similarity in the absorption and emission properties between the composite and a reference sample prepared by hydrothermal treatment a mixture of citric acid and ethylene diamine indicates that IPCA fluorophore formed homogeneously in PMMA accounts for the optical properties of the composite.
<b>Revised:</b> 07/10/2022	
<b>Published:</b> 10/10/2022	
<b>KEYWORDS</b>	
PMMA	
Luminescent	
IPCA	
Thermal annealing	
Composite	

## TỔNG HỢP COMPOSITE HUỖNH QUANG PMMA BẰNG PHƯƠNG PHÁP THIÊU NHIỆT SỬ DỤNG CITRIC ACID VÀ ETHYLENEDIAMINE

Mai Xuân Dũng<sup>1\*</sup>, Hà Giũ Quốc<sup>2</sup>, Nguyễn Thị Lan Anh<sup>3</sup>, Trần Đại Luật<sup>1</sup>, Phạm Thị Thùy Trang<sup>1</sup>, Phạm Thị Kiều<sup>1</sup>, Nguyễn Phương Nam<sup>1</sup>, Nguyễn Sinh Hùng<sup>1</sup>, Nguyễn Đức Anh<sup>1</sup>, Phạm Thị Thanh Thanh<sup>1</sup>, Nguyễn Thu Huyền<sup>1</sup>, Hà Thị Lam<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2, <sup>2</sup>Trường Đại học Cần Thơ, <sup>3</sup>Trường Trung học Cơ sở Yên Phú, Bắc Ninh

THÔNG TIN BÀI BÁO	TÓM TẮT
<b>Ngày nhận bài:</b> 08/9/2022	Composite huỳnh quang không ưa nước, bền với không khí có tiềm năng ứng dụng trong lĩnh vực chuyển đổi quang học ngoài trời. Trộn chất nền polymer với bột huỳnh quang là phương pháp phổ biến được sử dụng để chế tạo composite huỳnh quang, tuy nhiên composite thu được thường có các khối kết tụ của chất huỳnh quang làm giảm khả năng phát xạ của nó. Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày phương pháp chế tạo composite huỳnh quang bằng cách thiêu nhiệt hỗn hợp PMMA, citric acid và ethylenediamine ở nhiệt độ dưới 200°C. Các phương pháp phổ hấp thụ UV-Vis và phổ phát xạ huỳnh quang được sử dụng để nghiên cứu tính chất quang của composite. Composite có peak hấp thụ đặc trưng ở ~346 nm, phổ phát xạ dạng đám với cực đại phát xạ ở ~460 nm và một cực đại kích thích phát xạ ở khoảng 370 nm. Sự tương đồng trong tính chất hấp thụ và phát xạ giữa composite và mẫu đối sánh tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt hỗn hợp citric acid và ethylenediamine cho thấy tính chất quang của composite do chất quang hoạt IPCA hình thành và phân tán đồng nhất trong nền PMMA.
<b>Ngày hoàn thiện:</b> 07/10/2022	
<b>Ngày đăng:</b> 10/10/2022	
<b>TỪ KHÓA</b>	
PMMA	
Huỳnh quang	
IPCA	
Thiêu nhiệt	
Composite	

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.6470>

\* Corresponding author. Email: [xdmai@hpu2.edu.vn](mailto:xdmai@hpu2.edu.vn)

## 1. Giới thiệu

Composite huỳnh quang trên cơ sở polymer là nhóm vật liệu composite quan trọng, kết hợp các ưu điểm về độ bền hóa học, tính mềm dẻo và dễ tạo hình của polymer với tính chất huỳnh quang của bột huỳnh quang. Composite huỳnh quang có thể được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quan trọng như cảm biến huỳnh quang và chuyển đổi ánh sáng trong LEDs [1]. Phương pháp phổ biến để chế tạo composite huỳnh quang nền polymer (PLC) là phối trộn chất huỳnh quang có sẵn với nền polymer. Phương pháp này có ưu điểm là dễ thực hiện với chi phí thấp, dễ dàng thay đổi hàm lượng của chất huỳnh quang hay thay đổi chất huỳnh quang để thu được PLC có tính chất hấp thụ và phát xạ khác nhau. Tuy nhiên, rất khó để tìm được cặp chất huỳnh quang – polymer có các thông số độ tan Hansen tương tự nhau, yếu tố quyết định để tạo thành PLC đồng nhất [2], [3]. Cần lưu ý rằng chế tạo PLC bằng cách cho bay hơi dung môi dung dịch hỗn hợp của chất huỳnh quang và chất nền polymer, phương pháp thường được sử dụng để chế tạo PLC dạng màng, cũng không đảm bảo để thu được PLC đồng nhất nếu chất huỳnh quang và chất nền polymer có thông số độ tan Hansen khác nhau quá lớn [3]. Để tránh sự kết tụ của chất huỳnh quang trong nền polymer người ta có thể sử dụng phương pháp hóa học để gắn chất huỳnh quang lên mạch polymer thông qua các liên kết hóa học [3], [4]. Việc sử dụng kỹ thuật hóa học bổ sung không những làm tăng chi phí chế tạo PLC mà trong một số trường hợp còn làm giảm hiệu suất phát xạ của chất huỳnh quang [4].

Gần đây, chúng tôi đã đề xuất một phương pháp chế tạo PLC mới trong đó chất huỳnh quang hình thành *in-situ* trong chất nền polymer qua quá trình thiêu nhiệt. Cụ thể, bằng cách thiêu nhiệt dung dịch hỗn hợp của citric acid (CA) và ethylenediamine (EDA) trong polyvinyl alcohol (PVA) tạo thành PLC đồng nhất, có khả năng phát xạ huỳnh quang từ 425 nm đến 550 nm [5]. Phân tích cấu trúc cho thấy chất quang hoạt 5-oxo-1,2,3,5-tetrahy- droimidazo-[1,2- $\alpha$ ]-pyridine-7-carboxylic acid (IPCA) hình thành trong nền PVA từ quá trình amide hóa và ngưng tụ nội phân tử hỗn hợp CA và EDA [5]. Tuy nhiên, PLC thu được có tính ưa nước và một phần IPCA tách khỏi PLC khi tiếp xúc với nước làm cho composite không hiệu quả cho các ứng dụng ngoài trời. Trong nghiên cứu này, chúng tôi thay thế PVA bằng Poly(methyl methacrylate) (PMMA), một loại nhựa nhiệt dẻo điển hình, có độ trong suốt cao và đã được sử dụng rộng rãi trong thực tế. Thiêu nhiệt hỗn hợp PVA, CA và EDA tạo thành PMMA composite có khả năng phát xạ huỳnh quang trong vùng từ 425 nm đến 525 nm, cực đại phát xạ ở 460 nm và cực đại kích thích phát xạ ở khoảng 375 nm.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất, dụng cụ

Hóa chất bao gồm citric acid monohydrate (CA, 99,5%, Aladdin), ethylenediamine (EDA, 99,5%, Aladdin), PMMA (Optical grade, Chimei) và ethyl acetate (HPLC grade, Deajung Chemicals). Dụng cụ bao gồm tủ sấy (Binder), máy khuấy từ và khuôn tự chế trên đế kính có kích thước 5 cm  $\times$  5 cm  $\times$  0,3 cm (dài  $\times$  rộng  $\times$  cao).

### 2.2. Chế tạo composite huỳnh quang PMMA

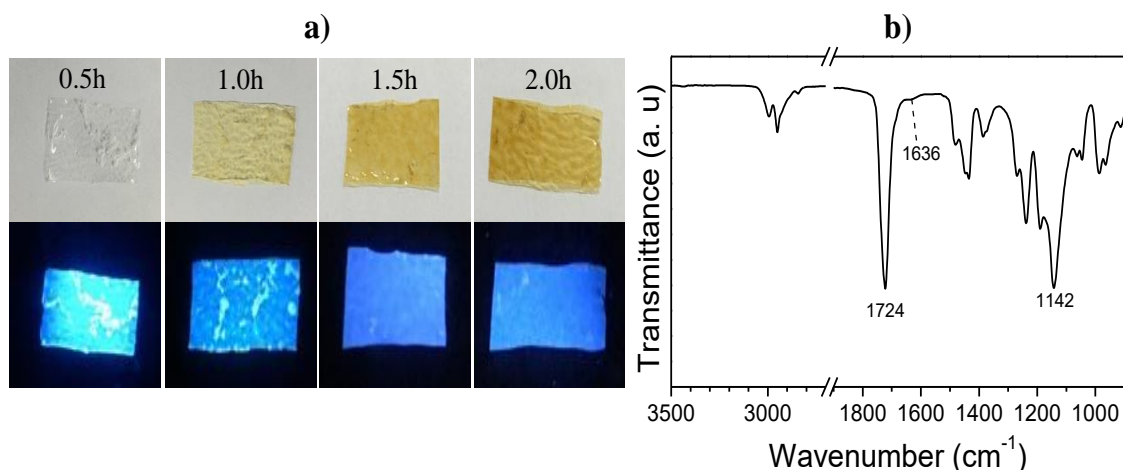
Hòa tan 2 g PMMA trong 20 ml ethyl acetate sau đó tiếp tục thêm 0,048 g CA (0,228 mmol) và 10  $\mu$ l EDA (0,149 mmol) và khuấy trộn đều trong thời gian 10 phút ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp dung dịch được đổ lên khuôn và để bay hơi dung môi ethyle acetate trong tủ lạnh ở nhiệt độ 5°C. Màng rắn sau đó được thiêu nhiệt trong tủ sấy ở 160°C với các khoảng thời gian khác nhau.

Mẫu so sánh được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt như sau: Hỗn hợp dung dịch chứa 0,48 g CA và 100  $\mu$ l EDA trong 30 ml nước cất 2 lần được cho vào bình thủy nhiệt vỏ sắt, lót trong bằng teflon dung tích 50 ml và đặt trong tủ sấy ở 160°C trong thời gian 4 giờ. Mẫu so sánh được ký hiệu là Hyd.

### 2.3. Đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của composite

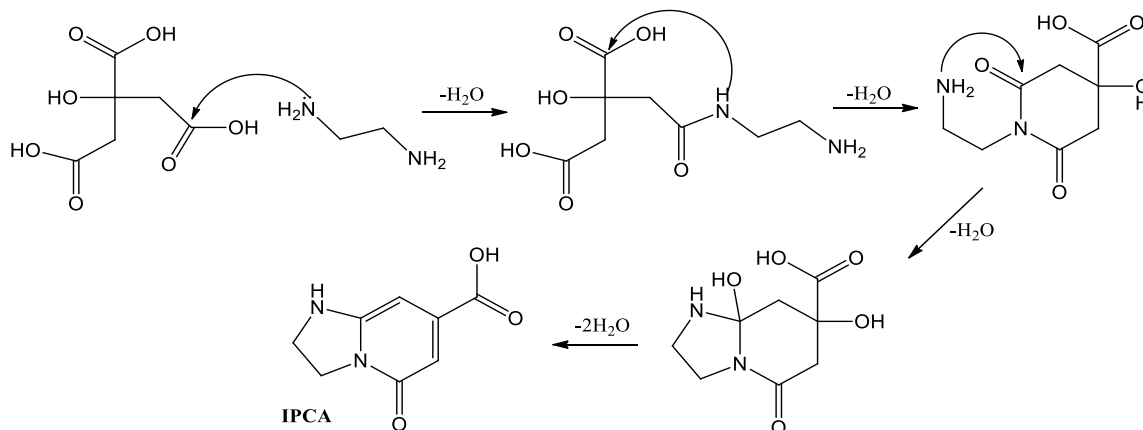
Phổ hồng ngoại của PMMA composite huỳnh quang (Com) được đo trên máy Jasco FT/IR6300 ở chế độ đo độ truyền qua, kết quả trung bình sau 8 lần quét từ  $400\text{ cm}^{-1}$  đến  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Phổ hấp thụ của Com và Hyd được đo trên máy quang phổ UV-Vis UV-2450 (Shimadzu) ở chế độ đo độ hấp thụ, đường nền là nước cất hai lần (với Hyd) hoặc không khí (đối với Com). Phổ huỳnh quang (PL) và kích thích huỳnh quang (PLE) của Com được đo trên máy Nanolog (Horiba).

### 3. Kết quả và thảo luận



**Hình 1.** a) Ảnh chụp màng Com dưới ánh sáng trắng (phía trên) hoặc đèn UV (365 nm, phía dưới) thu được sau các thời gian thiêu nhiệt khác nhau từ 0,5 giờ (0,5h) đến 2 giờ (2,0h). b) Phổ hồng ngoại của Com

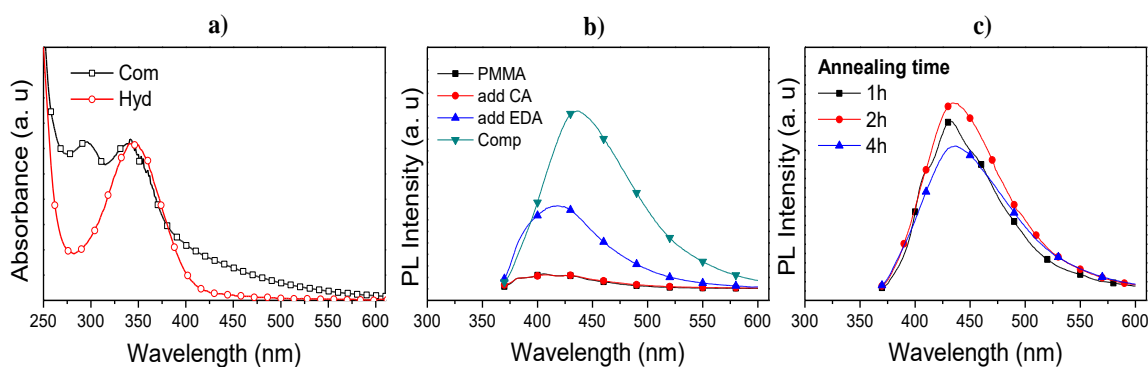
Màng PMMA thu được khi làm khô hỗn hợp dung dịch với CA và EDA là trong suốt và đồng nhất. Khi thiêu nhiệt ở  $160^\circ\text{C}$ , màu sắc của màng chuyển dần từ trong suốt sang vàng cam như trình bày trong hình 1a. Khi thiêu nhiệt ở nhiệt độ cao hơn, chẳng hạn  $200^\circ\text{C}$ , quá trình chuyển màu của composite từ trong suốt sang vàng cam xảy ra tương tự như ở  $160^\circ\text{C}$  nhưng với tốc độ nhanh hơn do sự ngưng tụ của amide giữa CA và EDA là quá trình thu nhiệt [6]. Ngoài ra, Com thu được ở  $200^\circ\text{C}$  sẽ xuất hiện đáng kể các bọt khí do sự thoát hơi nước theo cơ chế trình bày ở hình 2 [7]. Từ khảo sát ảnh hưởng của điều kiện thiêu nhiệt đến cấu trúc và cường độ phát quang của composite (hình 3c) chúng tôi lựa chọn điều kiện thiêu nhiệt là  $160^\circ\text{C}$ , 1,5 giờ.



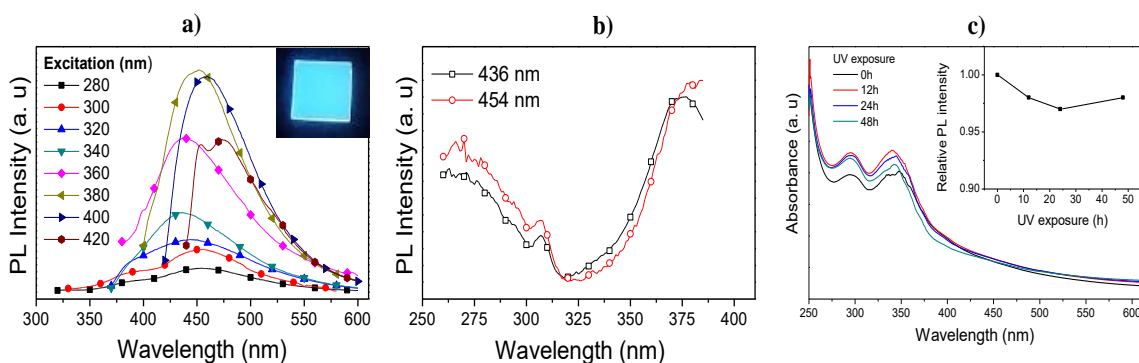
**Hình 2.** Cơ chế hình thành chất quang hoạt IPCA từ CA và EDA

Phổ IR của Com xuất hiện các peak ở  $1724\text{ cm}^{-1}$  và  $1142\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với các dao động kéo dài của liên kết C=O và C-O-C đặc trưng của nền PMMA [8]. Peak với cường độ nhỏ hơn ở  $1636\text{ cm}^{-1}$  là do dao động của liên kết C=O trong cấu trúc amide của IPCA [7].

So sánh phổ hấp thụ giữa Com và mẫu so sánh Hyd tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt cho thấy Com có một peak hấp thụ rộng ở khoảng 346 nm tương tự như Hyd. Các nghiên cứu trước đây của các tác giả trên thế giới và của chúng tôi đã lý giải peak hấp thụ ở 346 nm là do quá trình chuyển dịch điện tử  $\pi \rightarrow \pi^*$  trong IPCA [5], [8] – [11]. Giải hấp thụ ở vùng trên 400 nm với độ hấp thụ giảm dần khi bước sóng tăng có thể do tán xạ ánh sáng trên bề mặt không đồng nhất của màng Com hoặc do IPCA tương tác với chất nền làm tăng không gian của hệ liên hợp IPCA [5]. Mặt khác, Com phát xạ với cường độ cao nhất khi thêm đồng thời cả CA và EDA vào PMMA (hình 3b) cho thấy IPCA hình thành theo cơ chế trong hình 2 có vai trò quan trọng quyết định cường độ phát xạ của composite. Khi thay đổi thời gian thiêu nhiệt từ 1 đến 4 giờ, cường độ huỳnh quang thay đổi không đáng kể như so sánh trong hình 3c. Điều này có thể giải thích là sau 1 h thiêu nhiệt, sự hình thành IPCA đã bão hòa trong nền PMMA.



**Hình 3.** a) Phổ hấp thụ của Com so với mẫu so sánh Hyd; b) phổ phát xạ huỳnh quang của PMMA khi thêm CA, EDA hay hỗn hợp CA và EDA khi kích thích ở bước sóng 350 nm; c) phổ huỳnh quang của Com thu được ở các thời gian thiêu nhiệt khác nhau



**Hình 4.** a) Phổ phát xạ của Com khi kích thích ở các bước sóng khác nhau; b) phổ kích thích phát xạ của Com khi quan sát ở bước sóng 436 nm và 454 nm; c) ảnh hưởng của thời gian chiếu UV đến tính chất hấp thụ và cường độ phát xạ của Com. Ảnh chèn trong a) là ảnh chụp Com dưới đèn UV ở 365 nm.

Phổ phát xạ của Com thu được sau 1,5 h thiêu nhiệt kích thích ở các bước sóng khác nhau được tóm tắt trong hình 4a. Com phát xạ cực đại khi kích thích ở bước sóng  $\sim 380\text{ nm}$ . Khi kích thích ở các bước sóng 340 nm hay 360 nm Com phát xạ cực đại ở bước sóng 436 nm; ở các bước sóng kích thích khác Com phát xạ cực đại ở  $\sim 454\text{ nm}$ . Tuy nhiên, khi so sánh phổ kích thích phát xạ của hai tâm phát xạ này, hình 4b, cho thấy chúng xuất phát từ các tâm kích thích tương tự nhau ở các vùng khoảng 260 nm và khoảng 375 nm. Sự thay đổi của cực đại phát xạ theo bước

sóng kích thích của Com, hay IPCA trong nền PMMA, tương tự như composite sử dụng nền PVA đã công bố trước đây [4], [5]. Cần lưu ý rằng cực đại phát xạ của dung dịch IPCA trong nước không phụ thuộc vào bước sóng kích thích. Sự khác biệt giữa hai dung dịch, dung dịch nước và Com được giải thích là do sự không đồng nhất về môi trường xung quang các tiểu phân IPCA trong composite rắn [12] hoặc do liên kết hóa học giữa IPCA và mạng nền làm tăng không gian của hệ liên hợp IPCA.

Một trong những tính chất quan trọng của composite huỳnh quang là độ bền của tín hiệu huỳnh quang theo thời gian chiếu UV. Để đánh giá độ bền UV của Com, màng Com được đặt dưới đèn UV (365 nm, 10w) ở khoảng cách 20 cm và khảo sát phổ hấp thụ, cường độ phát xạ theo thời gian chiếu UV; kết quả được trình bày trong hình 4c. Có thể thấy sau 2 ngày chiếu UV liên tục, phổ hấp thụ của Com gần như không thay đổi. Cường độ huỳnh quang ở bước sóng phát xạ cực đại giảm khoảng 1 đến 2% so với Com ban đầu.

#### 4. Kết luận

Composite huỳnh quang PMMA đã được tổng hợp thành công bằng phương pháp thiêu nhiệt dung dịch hỗn hợp CA và EDA trong chất nền PMMA ở nhiệt độ 160°C. Composite thu được có cực đại hấp thụ trong vùng UV ở bước sóng 346 nm; phát xạ dạng đám từ 425 nm đến 525 nm, cực đại phát xạ ở 460 nm. Đặc trưng cấu trúc và tính chất quang của composite cho thấy chất quang hoạt IPCA hình thành trong nền PMMA do quá trình ngưng tụ nội phân tử quyết định tính chất hấp thụ, phát xạ và kích thích phát xạ của composite. Kết quả trình bày trong bài báo này có ý nghĩa ứng dụng quan trọng, cho phép chế tạo nhựa huỳnh quang sử dụng các công nghệ chế biến nhựa nhiệt dẻo hiện tại.

#### Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Bộ Giáo dục và Đào tạo, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội 2 qua đề tài mã số B.2022-SP2- 04.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] R. Gui and H. Jin, "Recent advances in synthetic methods and applications of photo-luminescent molecularly imprinted polymers," *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 41, 2019, Art. no. 100315.
- [2] L. P. Novo and A. A. S. Curvelo, "Hansen Solubility Parameters: A Tool for Solvent Selection for Organosolv Delignification," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 31, pp. 14520–14527, 2019.
- [3] M. X. Dung, P. Mohapatra, J.-K. Choi, J.-H. Kim, S.-H. Jeong, and H.-D. Jeong, "InP Quantum Dot-Organosilicon Nanocomposites," *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 33, no. 5, pp. 1491–1504, May 2012.
- [4] Q.-B. Hoang, V.-T. Mai, D.-K. Nguyen, D. Q. Truong, and X.-D. Mai, "Crosslinking induced photoluminescence quenching in polyvinyl alcohol-carbon quantum dot composite," *Mater. Today Chem.*, vol. 12, pp. 166–172, Jun. 2019.
- [5] X. D. Mai, V. T. Mai, V. Q. Nguyen, X. B. Nguyen, Q. B. Hoang, D. T. Doan, A. D. Vu, X. V. Do, H. Q. Duong, H. V. Pham, V. H. Nguyen, and N. H. Duong, "Homogeneous and highly photoluminescent composites based on in-situ formed fluorophores in PVA blends," *Mater. Lett.*, vol. 319, April 2022, Art. no. 132269.
- [6] X. -D. Mai, T. K. C. Tran, T. -C. Nguyen, and V. -T. Ta, "Scalable synthesis of highly photoluminescence carbon quantum dots," *Mater. Lett.*, vol. 268, Jun. 2020, Art. no. 127595.
- [7] Y. Song, S. Zhu, S. Zhang, Y. Fu, L. Wang, X. Zhao, and B. Yang, "Investigation from chemical structure to photoluminescent mechanism: A type of carbon dots from the pyrolysis of citric acid and an amine," *J. Mater. Chem. C*, vol. 3, no. 23, pp. 5976–5984, 2015.
- [8] R. Huszank, E. Szilágyi, Z. Szoboszlai, and Z. Szikszai, "Investigation of chemical changes in PMMA induced by 1.6 MeV He<sup>+</sup> irradiation by ion beam analytical methods (RBS-ERDA) and infrared spectroscopy (ATR-FTIR)," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 450, pp. 364–368, 2019.

- 
- [9] T. H. T. Dang, V. T. Mai, Q. T. Le, N. H. Duong, and X. D. Mai, "Post-decorated surface fluorophores enhance the photoluminescence of carbon quantum dots," *Chem. Phys.*, vol. 527, Nov. 2019, Art. no. 110503.
- [10] M. Shamsipur, A. Barati, A. A. Taherpour, and M. Jamshidi, "Resolving the Multiple Emission Centers in Carbon Dots: From Fluorophore Molecular States to Aromatic Domain States and Carbon-Core States," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 15, pp. 4189–4198, Aug. 2018.
- [11] A. Sharma, T. Gadly, S. Neogy, S. K. Ghosh, and M. Kumbhakar, "Molecular Origin and Self-Assembly of Fluorescent Carbon Nanodots in Polar Solvents," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 5, pp. 1044–1052, 2017.
- [12] M. Langer, T. Hrivnák, M. Medved', and M. Otyepka, "Contribution of the Molecular Fluorophore IPCA to Excitation-Independent Photoluminescence of Carbon Dots," *J. Phys. Chem. C*, vol. 125, no. 22, pp. 12140–12148, 2021.