

В. Н. Серова, Р. А. Идрисов

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НИТРАТОМ ПРАЗЕОДИМА

Ключевые слова: метилметакрилат, полимеризация, полиметилметакрилат, модификация, нитрат празеодима, спектральный коэффициент пропускания, кинетика, фотостабильность.

Проведена модификация полиметилметакрилата (ПММА) нитратом празеодима в процессе его синтеза - блочной радикальной полимеризации метилметакрилата. Для оценки возможности практического применения модифицированного ПММА изучены его оптические свойства и кинетика фотохимического старения. Установлено, что нитрат празеодима в ПММА проявляет свойства УФ-абсорбера, а его применение в количестве более 0.50 мол. % приводит к увеличению фотостабильности полимера.

Keywords: methylmethacrylate, polymerization, polymethylmethacrylate, modification, praeodime nitrate, spectral transparency factor, kinetics, photostability.

Modification of polymethylmethacrylate (PMMA) by means of praeodime nitrate in the course of its synthesis - block radical methylmethacrylate polymerization - has been spent. For an estimation of possibility of modified PMMA practical application its optical properties and kinetics photochemical ageing has been studied. It is established that praeodime nitrate in PMMA shows properties of the UV-absorber, and its application in number of more than 0.50 pier. % leads to increase of the polymer photostability.

К настоящему времени убедительно показано, что присутствие в мономерной системе соединений металлов позволяет управлять кинетическими параметрами полимеризационного процесса [1-4]. Более того, введение соединений металлов в виде допантов или фрагментов макромолекул в оптически прозрачные полимеры позволяет направленно модифицировать свойства и расширять функциональные возможности получаемых материалов. Наиболее же значительный интерес для создания новых многофункциональных полимерных материалов, востребованных в оптоэлектронике, лазерной оптике и других активно развивающихся областях науки и техники, представляют полиметакрилаты, модифицированные солями редкоземельных элементов [5-11]. Это ранее подтверждено и нами при использовании для модификации сополиметакрилатов нитратами европия и тербия [12-14].

Цель данной работы – модификация полиметилметакрилата (ПММА) добавками нитрата празеодима и изучение влияния проведенной модификации на оптические характеристики и фотохимическое старение данного полимера.

Экспериментальная часть

В работе использовали метилметакрилат (ММА), имеющий показатель преломления 1.4130 и плотность 0.943 г·см⁻³. ММА очищался вакуумной перегонкой в колбе Арбузова при нагревании на водяной бане. В качестве инициатора реакции использовался динитрил азобисизомасляной кислоты (0.15 мас. %), который предварительно подвергался перекристаллизации.

Полимеризация ММА осуществлялась после предварительного растворения в нем (Pr(NO₃)₃). Реакция полимеризации проводилась при температуре 80°C. Полученный форполимер заливался в плоскопараллельные прямоугольные

формы из силикатного стекла с прокладками из органического стекла толщиной 0.5 мм. Названные формы помещались в термощкаф, где выдерживались при температуре 45°C до полного затвердевания реакционной массы. Для проведения дополимеризации температуру повышали до 65°C, при которой формы выдерживали в течение 6 часов, а затем 2 часа при температуре 80°C и в течение 3 часов при температуре 90°C.

Спектральный коэффициент пропускания образцов измерялся на спектрофотометре СФ-46 в диапазоне длин волн 200-1000 нм.

Для изучения кинетики фотохимического старения образцы подвергались облучению интегральным светом ртутной лампы ДРТ-240, являющейся мощным источником ультрафиолетового (УФ) света.

Результаты и их обсуждение

Спектральный коэффициент пропускания (τ) образцов контрольного (не модифицированного) ПММА и содержащего от 0,1 до 0,75 мол. % нитрата и празеодима, - показан на рис.1.

Как видно, даже незначительное количество нитрата празеодима (0.10 мол. %) оказывает влияние на коэффициент пропускания ПММА в УФ-области спектра. Это приводит к заметному смещению спектральной кривой в область более длинных волн (λ) - bathochromному сдвигу от $\lambda = 240$ нм до $\lambda = 380$ нм. Также на спектрах пропускания образцов ПММА, модифицированных Pr(NO₃)₃, наблюдается поглощение на $\lambda \approx 440$ нм, соответствующее собственному поглощению катиона Pr³⁺. Зафиксированное поглощение существенно усиливается при дальнейшем увеличении концентрации Pr(NO₃)₃ в полимере. Следовательно, нитрат празеодима проявляет свойства УФ-абсорбера, что делает его потенциальным фотостабилизатором полимера, защищающим от

фотохимического старения по механизму экранирования.

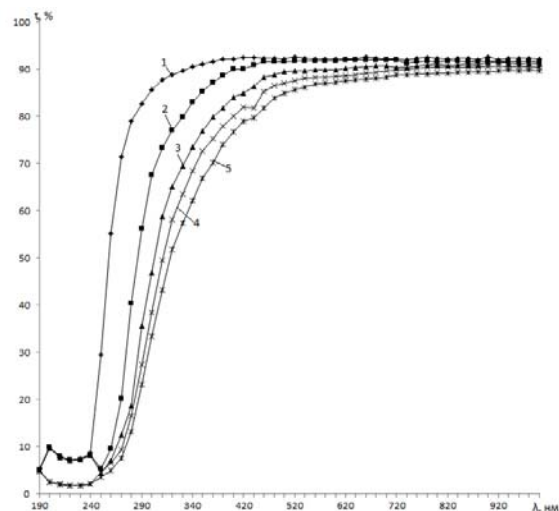


Рис. 1 - Спектральный коэффициент пропускания контрольного и модифицированного ПММА. Содержание нитрата празеодима, мол. %: 1 – 0; 2 – 0.10; 3 – 0.25; 4 – 0.5; 5 – 0.75

Изменение спектрального коэффициента пропускания (τ) образцов контрольного и модифицированного ПММА в процессе их УФ-облучения ртутной лампой ДРТ 240 отражают рис. 2 и 3 соответственно. Сопоставление полученных экспериментальных данных показывает, что в результате УФ-облучения изменение спектрального коэффициента пропускания модифицированного ПММА заметно меньше, чем контрольного.

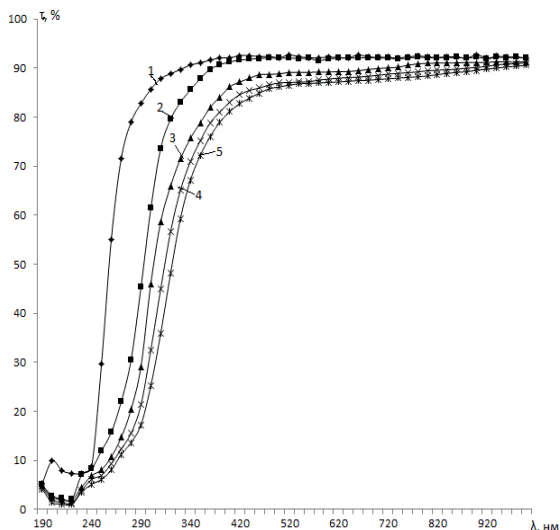


Рис. 2 - Спектральный коэффициент пропускания контрольного ПММА. Продолжительность облучения, час: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15

За критерий фотохимического старения полимера было принято относительное изменение коэффициента пропускания, найденное при постоянном значении λ , т.е. $\Delta\tau$, равное $\tau_0 - \tau_t$, где τ_0 и τ_t – коэффициент пропускания образцов соответственно до и после УФ-облучения. Понятно,

что, чем больше величина этого отношения, тем больше фотостабильность полимера.

Кинетику фотохимического старения контрольного и модифицированного ПММА показывает приведенная на рис. 4 зависимость $\Delta\tau$ от продолжительности УФ-облучения образцов (t), полученная при $\lambda = 300$ нм.

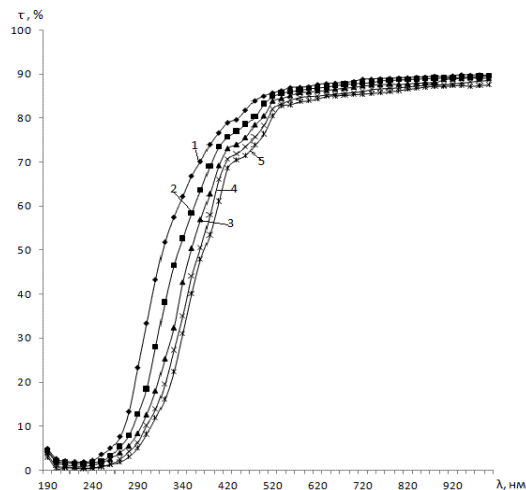


Рис. 3 - Спектральный коэффициент пропускания ПММА, модифицированного 0.75 мол. % $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$. Продолжительность облучения, час: 1 – 0; 2 – 2; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15

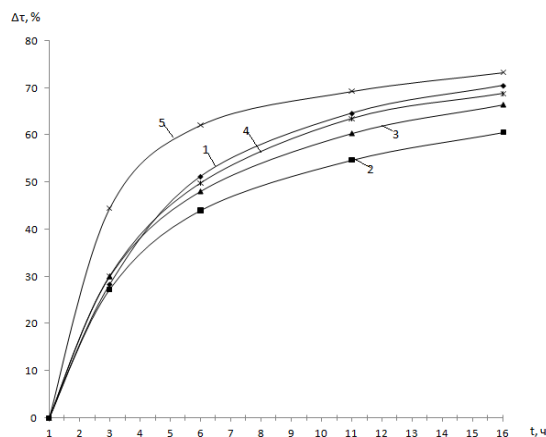


Рис. 4 - Зависимость $\Delta\tau$ от продолжительности УФ-облучения образцов, полученная при $\lambda = 300$ нм для контрольного и модифицированного ПММА. Содержание $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, мол. %: 1 – 0; 2 – 0.10; 3 – 0.25; 4 – 0.50; 5 – 0.75

Как показали эксперименты, к увеличению фотостабильности ПММА, особенно на начальном этапе УФ-облучения образцов, приводит введение в данный полимер относительно высоких концентраций $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ – более 0.50 мол. %. Так, после 6 часов облучения значение показателя $\Delta\tau$ у модифицированного ПММА на 12 % больше, чем в случае контрольного.

Таким образом, проведенная модификация является перспективной для дальнейшего получения

на основе ПММА новых оптических и других функциональных материалов.

Литература

1. Помогайло, А.Д. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе / А.Д. Помогайло, В.С. Савостьянов. - М.: Химия, 1988. - 384 с.
2. Джардималиева, Г.И. Макромолекулярные карбоксилаты металлов / Г.И. Джардималиева, А.Д. Помогайло // Успехи химии. - 2008. - Т. 77. - № 3. - С. 270-315.
3. Серова, В.Н. Структура и фотостойкость окрашенных родамином 6Ж металлосодержащих сополимеров метилметакрилатата / В.Н. Серова, О.П. Шмакова, В.В. Чирков и др. // Высокомолек. соед. - Сер. А. - 1999. - Т. 41. - № 6. - С. 970-976.
4. Серова В.Н. От регулирования сополимеризации метакрилатов к разработке новых оптических материалов на их основе / В.Н. Серова // Вестник Казан. технол. ун-та. - Казань: Карпол, 2001. - С. 215-233.
5. Xu Wen-Ying. Synthesis and characterization of polymers containing rare earth metals / Xu Wen-Ying, Wang Yue-Sheng, Zheng Da-Yang, Xia Shu-Yiang // Journ. Macromol. Sci. - 1988. - V.25. - №10-11. - P. 1397-1406.
6. Евр. пат. 0100519, МКИ C08L33/10. Полимеризуемый состав для получения прозрачных полимерных материалов / В.П. Смагин, Р.А. Майер, Г.М. Мокроусов; опубл. 25.03.1991. - Бюл. изобр. № 12. 1993.
7. Свешникова, Е.Б. Эталонный образец на основе трехвалентного европия в полиметилметакрилате для контроля стабильности энергетических параметров спектрофлуориметров / Е.Б. Свешникова, А.В. Казанникова // Оптический журн. - 1994. - № 7. - С. 41-45.
8. Буянов, А.В. Спектральные свойства полиметилметакрилата, модифицированного ионами Nd^{3+} / А.В. Буянов, Р.А. Майер, Г.М. Мокроусов, В.П. Смагин // Высокомолек. соед. - Сер. Б. - 1999. - Т. 41. - № 10. - С. 1675-1678.
9. Карасев, В.Е. Лантанидсодержащие полимеры / В.Е. Карасев, Н.В. Петровичева. - Владивосток: Дальнаука, 2005. - 194 с.
10. Анищенко, Е.В. Люминесцентные свойства модифицированных (поли)метакрилатов / Е.В. Анищенко, Е.А. Вайтулевич, М.М. Кулакова, Г.М. Мокроусов // Электронная промышленность. - 2002. - № 2-3. - С. 114-118.
11. Тайдаков, И.В. Люминесцентные свойства композитных материалов на основе полистирола, полиметилметакрилата и комплекса $Eu(III)$ с 1-(1,5-диметил-1Н-пиразол-4-ил)-4,4,4-трифторбутан-1,3-дионом и 1,10-фенантролином / И.В. Тайдаков, Т.И. Андреева, А.Н. Лобанов и др. // Пластические массы. - 2012. - № 8. - С. 21-23.
12. Серова, В.Н. Металлосодержащие сополимеры метилметакрилатата и новые оптические материалы на их основе: обзор / В.Н. Серова, О.П. Шмакова, В.В. Чирков и др. // Вестник Казан. гос. технол. ун-та. - Казань, 1999. - № 1. - С. 63-68.
13. Серова В.Н. Лазерно-активные среды на основе красителей в сополиметакрилатных матрицах: особенности синтеза, старения и стабилизации / В.Н. Серова // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2008. - № 5. - С. 50-65.
14. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы: монография. - СПб: Научные основы и технологии, 2011. - 382 с.

© В. Н. Серова – д.х.н., проф. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ, vnserova@rambler.ru; Р. А. Идрисов – асп. той же кафедры.