

Р. А. Идрисов, В. Н. Серова

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НИТРАТОМ ПРАЗЕОДИМА НА СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ВВЕДЕННОГО В НЕГО РОДАМИНА 6Ж

Ключевые слова: полиметилметакрилат, модификация, нитрат празеодима, родамин 6Ж, спектр поглощения, спектр флуоресценции, фотостабильность.

Проведена блочная радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии небольших добавок нитрата празеодима и флуоресцирующего органического красителя - родамина 6Ж. Исследованы спектрально-флуоресцентные свойства полученных образцов органического стекла. Установлено, что модификация полиметилметакрилата нитратом празеодима приводит к существенному увеличению оптической плотности, и интенсивности флуоресценции введенного в него родамина 6Ж, а также значительному увеличению его фотостабильности.

Keywords: polymethylmethacrylate, modification, praseodymium nitrate, rhodamine 6G, the absorption spectrum, the fluorescence spectrum, photostability.

Block radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of a small addition of nitrate praseodymium and fluorescent organic dye rhodamine 6G was held. Spectral fluorescent properties of the samples of organic glass were investigated. It is established that a modification of polymethyl methacrylate by means of nitrate praseodymium leads to a substantial increase in optical density and fluorescence intensity of rhodamine 6G entered into it, and also to significant increase in its photostability.

В круг перспективных функциональных материалов входят фотолюминесцентные полимеры и композиты. Интерес к данным материалам отражает все возрастающий объем научных исследований, проводимых в данном направлении (см., например, работы [1-5]). Это обусловлено тем, что с их созданием связано успешное развитие многих современных областей техники [6].

Фотолюминесцентные полимерные материалы чаще всего получают путем допирования оптически прозрачных полимеров органическими люминофорами. Эксплуатация фотолюминесцентных полимеров связана с воздействием на них высокоэнергетического излучения, что вызывает реакции фотохимического разложения введенных в полимерные матрицы органических люминофоров, которые происходят в возбужденном состоянии [7, 8]. Поэтому весьма актуальной является задача фотостабилизации названных материалов.

Ранее нами с целью фотостабилизации флуоресцирующего органического красителя - родамина 6Ж - в полиметакрилатных матрицах проводилась модификация последних добавками арилзамещенных тиомочевины и тиазола [4, 5]. В некоторых работах (например, [9]) для повышения фотостабильности родаминов в различных матрицах использовались соединения лантана и церия.

Представляло интерес для решения названной задачи провести модификацию полиметакрилатных матриц соединениями редкоземельных элементов, например, празеодима, максимум поглощения которого приходится на $\lambda = 440$ нм и не перекрывает спектр поглощения красителя родамина 6Ж с максимумом на $\lambda = 530$ нм. В этой связи целью настоящей работы являлось изучение влияния модификации полиметилметакрилата (ПММА) нитратом празеодима на спектрально-флуоресцентные свойства введенного в него родамина 6Ж.

Экспериментальная часть

В работе использовали ММА, имеющий показатель преломления 1.4130 и плотность 0.943 г·см^{-3} , который очищали вакуумной перегонкой в колбе Арбузова при нагревании на водяной бане. Блочная радикальная полимеризация осуществлялась после предварительного растворения в ММА навесок родамина 6Ж и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$. В качестве инициатора реакции использовался предварительно перекристаллизованный динитрил азобисизомасляной кислоты (0.15 мас. %). Температурный режим полимеризации аналогичен описанному нами ранее в работе [5]. Концентрация родамина 6Ж в ММА во всех случаях была постоянной - $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль·л}^{-1}$. Толщина синтезированных образцов составляла ~ 0.5 мм.

Регистрация спектров поглощения синтезированных образцов производилась на двухлучевом сканирующем спектрофотометре «Lambda 35» (Perkin-Elmer, США).

Спектры флуоресценции образцов измерялись на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, США). Возбуждение флуоресценции осуществлялось на длине волны 532 нм.

В качестве источника УФ-света для облучения образцов использовалась дуговая разрядная ртутная лампа высокого давления ДРТ-240.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены спектры поглощения окрашенных родамином 6Ж образцов ПММА. Спектры флуоресценции образцов приведены на рис. 2.

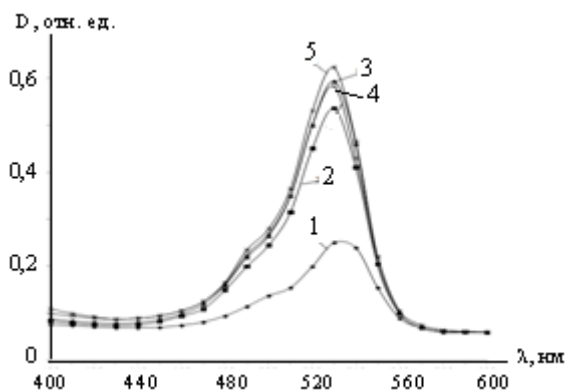


Рис. 1 - Спектры поглощения образцов ПММА, окрашенных родамином 6Ж. Концентрация $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, мол. %: 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.15; 5 – 0.25%

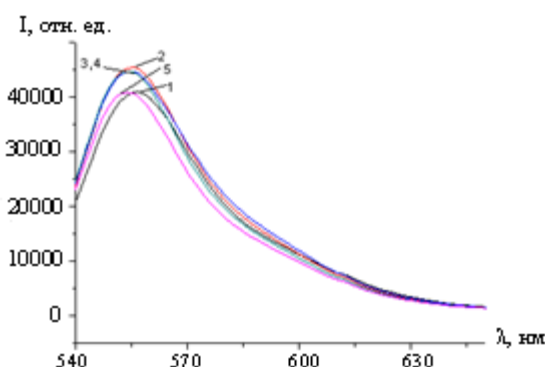
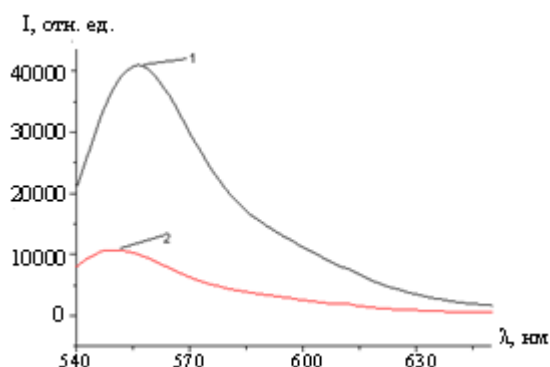


Рис. 2 - Спектры флуоресценции образцов ПММА, окрашенных родамином 6Ж. Концентрация $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, мол. %: 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.15; 5 – 0.25%

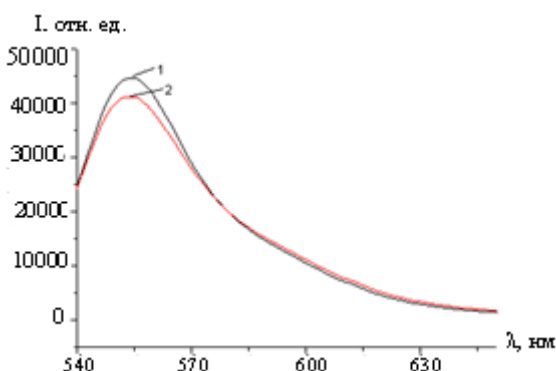
Модифицированные образцы имеют существенно более сильное поглощение в сравнении с контрольным (не модифицированным) образцом. На данных спектрах наблюдается незначительное (на 5 нм) смещение максимумов поглощения в область более коротких волн. В спектрах флуоресценции этого не наблюдается. Из сравнения полученных экспериментальных данных также видно, что модификация ПММА нитратом празеодима приводит к заметному увеличению оптической плотности (D) окрашенных образцов (в 2-3 раза). Кроме того, можно констатировать, что в случае модификации в 1,2-1,5 раза возрастает интенсивность флуоресценции (I). Это может быть связано с переносом энергии фотовозбуждения с молекул добавки - $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ – на молекулы красителя.

Для изучения фотостабильности родамина 6Ж в контрольном и модифицированном ПММА регистрировались спектры флуоресценции до и после облучения образцов. Изменения в спектрах, происходящие в результате 10-ти часового облучения образцов, иллюстрирует рис. 3. Полученные данные свидетельствуют о том, что модификация приводит к увеличению фотостабильности красителя в ПММА-матрице. Так, в контрольном полимере I претерпевает довольно значительное снижение - на ~ 75%, а в

модифицированном полимере степень снижения этого показателя не существенна ~ 10%.



а



б

Рис. 3 - Спектры флуоресценции родамина 6Ж в контрольном ПММА (а) и модифицированном 0.25 мол. % $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ (б): 1 – до облучения; 2 – после 10 часов облучения

Литература

1. Тайдаков, И.В. Люминесцентные свойства композитных материалов на основе полистирола, полиметилметакрилата и комплекса EU (III) С 1-(1,5-диметил-1 Н-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.
2. Кештов, М.Л. Фотолюминесцентные фенилзамещенные полифлуорены, синтезированные в органическом растворителе и в сверхкритическом диоксиде углерода / М.Л. Кештов, Е. И. Мальцев, А. М. Лопатин и др. // Высокомолекулярные соединения. - 2012. - № 2. - С. 348-357.
3. Пат. 2447090 РФ, МПК C08F220/14. Способ получения флуоресцентного полимера / И.С. Ильичев, Д.Ф. Гришин; заявитель и патентообладатель – ФГБОУ ВПО «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского». – БИ № 2010145200/04; заявл. 03.11.2010; опубл. 10.04.2012.
4. Серова, В.Н. Флуоресценция родамина 6Ж в сополиметакрилатной матрице, модифицированной добавками дифенилтиомочевины / В.Н. Серова, Н.А. Жукова, В.В. Семашко // Вестник Казан. технол. ун-та. - 2010. - № 10. - С. 195-199.
5. Серова, В.Н. Спектрально-флуоресцентные характеристики родамина 6Ж в модифицированных (со)полиметакрилатных матрицах / В.Н. Серова, Р.А.

- Идрисов, А.К. Наумов, А.В. Ловчев. - Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. - № 6. - С. 111-113.
6. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы: монография. – СПб: Научные основы и технологии, 2011. – 382 с.
7. Черкасов, А.С. Спектроскопия фотопревращений в молекулах. – Л: Наука, 1997. – 161 с.
8. Кричевский, Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. – М: Химия, 1986. - 247 с.
9. Малашкевич, Г.Е. Влияние лантаноидов на спектрально-люминесцентные свойства и фотостойкость органических красителей в силикатных золь-гель пленках / Г.Е. Малашкевич, В.Б. Прокопенко, Д.В. Демьяненко, И.М. Мельниченко. – Физика твердого тела. 1999. – Т. 41. - Вып. 11. – С. 1979-1984.

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