

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 80оС. 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 45оС до полного затвердевания реакционной массы. Для проведения дополимеризации температуру повышали до 65оС, при которой формы выдерживали в течение 6 часов, а затем 2 часа при температуре 80оС и в течение 3 часов при температуре 90оС. 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) батохромному 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 Pr^{3+} . Зафиксированное поглощение существенно усиливается при дальнейшем увеличении концентрации $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ 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 τ_0/τ_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