

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 Pr(NO₃)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 2×10^{-4} 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