

Р. А. Идрисов, В. Н. Серова, I. G. Temel

## СПЕКТРАЛЬНО-ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, ПОЛУЧЕННОГО В ПРИСУТСТВИИ РОДАМИНА 6Ж И ДИАЛЛИЛБЕНЗОФЕНОНА

*Ключевые слова:* родамин 6Ж, полиметилметакрилат, модификация, диаллилбензофенон, спектр поглощения, спектр флуоресценции, светостойкость.

*Изучено влияние модификации полиметилметакрилата (ПММА) небольшим количеством (0.020-0.025 мас. %) диаллилбензофенона на спектрально-флуоресцентные характеристики и фотохимическую стабильность введенного в ПММА-матрицу органического люминофора - родамина 6Ж. Установлено, что данная модификация приводит к существенному увеличению оптической плотности, интенсивности флуоресценции и фотостабильности введенного в ПММА люминофора.*

*Keywords:* rhodamine 6G, polymethylmethacrylate, modification, diallylbenzophenone, the absorption spectrum, the fluorescence spectrum, photostability.

*The effect of modification of polymethylmethacrylate (PMMA), by small amount (0.020-0.025 wt.%) diallylbenzophenone on the spectral and fluorescent characteristics and photochemical stability of organic phosphor Rhodamine 6G introduced into the PMMA-matrix was studied. It is established, that this modification results in a significant increase in optical density, fluorescence intensity and photostability of phosphor incorporated into PMMA.*

Для развития современных областей техники актуальной является разработка фотолюминесцентных полимерных материалов, на что указывает все возрастающий объем научных исследований, проводимых в последние годы (см., например, работы [1-5]). Также актуальной остается и проблема их фотостабилизации. Названные материалы чаще всего получают на основе оптически прозрачных полимеров, которые допируют люминофорами. Поэтому их фотохимическое старение связано не только с процессами фотоокислительной деструкции макромолекул, но и с фотолизом введенного в полимер активатора [6, 7].

Известные в настоящее время фотостабилизаторы широко применяемые, как правило, в виде добавок не достаточно эффективны. Более того, низкомолекулярные УФ-абсорберы (салол и т.п.) в полимерных матрицах под воздействием источников света могут подвергаться фотохимическим превращениям, что приводит к снижению светопропускания полимера [8]. С этих позиций для фотостабилизации наиболее перспективными являются неопределенные соединения, способные к совместной полимеризации с метилметакрилатом (ММА) и другими мономерами. При этом важно, чтобы модификация не приводила к изменению заданных спектральных характеристик вводимых в полимер люминофоров и других активаторов. Представляло интерес использовать в качестве потенциального внутреннего (химически связанного) фотостабилизатора синтезированный в Университете Ялова (Турция) диаллилбензофенон (ДАБФ).

В этой связи целью данной работы было исследование влияния модификации полиметилметакрилата (ПММА) с помощью небольших количеств ДАБФ на спектрально-флуоресцентные характеристики и фотохимическую стабильность введенного в ПММА-матрицу

родамина 6Ж (как органического люминофора, являющегося классическим лазерным красителем).

### Экспериментальная часть

В работе использовали ММА, имеющий показатель преломления 1.4130 и плотность 0.943 г·см<sup>-3</sup>. ММА очищали вакуумной перегонкой в колбе Арбузова при нагревании на водяной бане. Блочная радикальная полимеризация осуществлялась после предварительного растворения в ММА навесок родамина 6Ж и ДАБФ. В качестве инициатора реакции использовался динитрил азобисизомаляной кислоты (0.15 мас. %), который предварительно подвергался перекристаллизации. Температурный режим полимеризации аналогичен описанному нами ранее в работе [5]. Концентрация родамина 6Ж в ММА во всех случаях была постоянной - 2·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>. Толщина синтезированных образцов составляла ~ 0.5 мм.

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

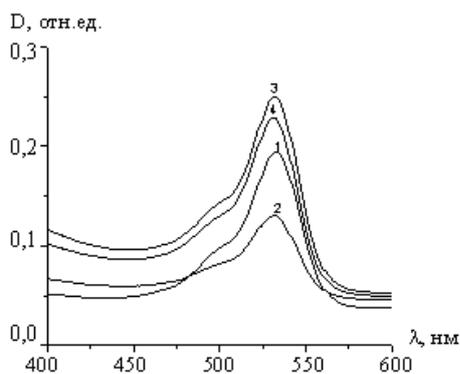
Спектры флуоресценции образцов измерялись на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian, США). Возбуждение флуоресценции осуществлялось на длине волны 532 нм.

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

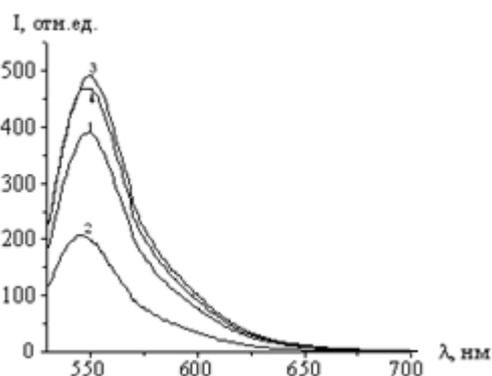
### Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 приведены спектры поглощения и флуоресценции синтезированных образцов контрольного (не модифицированного) ПММА и содержащего в своем составе фрагменты ДАБФ в виде зависимостей оптической плотности и интенсивности флуоресценции от длины волны –

соответственно  $D = f(\lambda)$  и  $I = f(\lambda)$ . Эти экспериментальные данные отражают влияние модификации полимера на оптические свойства характеристики введенного в него родамина 6Ж. Из полученных экспериментальных данных следует, что все модифицирующие соединения в той или иной степени поглощают лучи УФ- и видимой областей спектра, тем самым снижают светопропускание ПММА. При этом роль эффективного УФ-абсорбера играет добавка III, введенная в полимер в количестве 1 мас. %.



**Рис. 1 - Спектры поглощения образцов ПММА, окрашенных роданином 6Ж. Концентрация ДАБФ, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.010; 3 – 0.020; 4 – 0.025%**



**Рис. 2 0 Спектры флуоресценции образцов ПММА, окрашенных роданином 6Ж. Концентрация ДАБФ, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.010; 3 – 0.020; 4 – 0.025%**

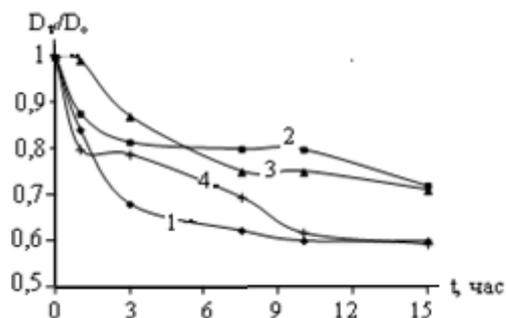
Из сопоставления полученных спектральных кривых следует, что в контрольной ПММА-матрице роданин 6Ж обладает весьма незначительным поглощением и соответственно флуоресценцией. Это соответствует имеющимся в литературе данным [9] и обусловлено плохой растворимостью данного красителя в ММА, а также деградацией его молекул в ходе полимеризационного процесса под воздействием радикалов инициатора. Лучшим растворителем для родамина 6Ж, как известно [10], является этанол. Модификация ПММА-матрицы мало влияет на положение максимумов в спектрах поглощения и флуоресценции. Вместе с тем можно констатировать, что использовании для модификации 0.020-0.025 мас. % ДАБФ приводит к заметному увеличению поглощения роданином 6Ж

электромагнитного излучения. На это указывает увеличение оптической плотности  $D$  на рис. 1, значение которой возрастает в  $\sim 1.3-1.5$  раза.

Судя по данным рис. 2, модификация приводит и к заметному увеличению интенсивности флуоресценции  $I$  модифицированных образцов также  $\sim$  в 1.3-1.5 раза при использовании ДАБФ в названных выше количествах.

Обнаруженные эффекты свидетельствуют о повышенной молекулярной стабильности родамина 6Ж в ходе полимеризационного процесса в реакционной системе в присутствии в ней ДАБФ, т.е. степень деградации молекул красителя в этих случаях меньше. Это можно объяснить фотостабилизирующим влиянием ДАБФ в отношении полимерной матрицы.

Результаты влияния модификации на фотохимическую стабильность родамина 6Ж в ПММА-матрице иллюстрируют полученные кинетические кривые фотообесцвечивания образцов, которые представлены на рис. 3 в виде зависимости относительного изменения оптической плотности от продолжительности ( $t$ ) УФ-облучения –  $D_t/D_0$ , где  $D_0$  и  $D_t$  – оптическая плотность в максимуме поглощения окрашенных образцов соответственно до и после их облучения ртутной лампой. Отношение  $D_t/D_0$  является критерием фотохимической стабильности родамина 6Ж в полимерной матрице, чем это значение больше, тем меньше степень фотолиза (фотообесцвечивания) молекул красителя под воздействием источника света.



**Рис. 3 - Кинетические кривые фотообесцвечивания образцов ПММА, окрашенного роданином 6Ж. Концентрация ДАБФ, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.010; 3 – 0.020; 4 – 0.025%**

Из сравнения характера кинетических кривых следует, что модификация ПММА 0.010-0.020 мас. % ДАБФ приводит к заметному фотостабилизирующему эффекту. Так, если степень фотообесцвечивания окрашенного контрольного ПММА за 10 часов облучения равна 38,5 %, то в случае модифицированных образцов она в 2,14 и 1,7 раза меньше, соответственно.

Таким образом, изучены спектрально-флуоресцентные характеристики и фотостабильность родамина 6Ж в ПММА-матрице, модифицированной фрагментами ДАБФ. Установлено, что проведенная модификация является перспективной, поскольку она приводит к существенному увеличению

оптической плотности, интенсивности флуоресценции и фотостабильности введенного в ПММА люминофора.

### Литература

1. Тайдаков, И.В. Люминесцентные свойства композитных материалов на основе полистирола, полиметилметакрилата и комплекса EU (III) C 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. Старение и стабилизация сополиметакрилатов, окрашенных родаминовыми красителями, и лазерно-активные среды на их основе / В.Н. Серова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2008. - № 5. – С. 50-65.
7. Серова, В.Н. Полимерные оптические материалы / В.Н.Серова. – СПб.: Научные основы и технологии, 2011. – 382 с.
8. Рэнби, Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек. - М.: Мир, 1978. – 675 с.
9. Денисов, Л.К. Свойства полимеров на основе полиметилметакрилата с лазерными красителями / Л.К. Денисов, А.И. Дьячков, В.Н. Кристалева и др. // Пласт. массы. - 1987. - № 12. - С. 22-23.
10. Лазеры на красителях /пер. с англ.; под ред. Ф.П. Шефера. - М.: Мир, 1976. - 230 с.

© Р. А. Идрисов – асп. каф. технологии полиграфических процессов и кинофотоматериалов КНИТУ; В. Н. Серова – д.х.н., проф. той же кафедры, vnserova@rambler.ru; I. G. Temel – ассистент профессор университета Ялова (Турция).