

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 непредельные 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⁻³. 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 азобисизомасляной 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^{-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 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 родамином 6Ж. Концентрация ДАБФ, мас. %: 1 – 0; 2 – 0.010; 3 – 0.020; 4 – 0.025% Рис. 2 0 Спектры флуоресценции образцов ПММА, окрашенных родамином 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 родамин 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 родамином 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 – $Dt//Do$, где Do и $Dt/$ оптическая плотность в максимуме поглощения окрашенных образцов соответственно до и после их облучения ртутной лампой. Отношение $Dt//Do$ 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 родамином 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.