

УДК 541(15+64):546.65

РАДИАЦИОННАЯ И ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© 1999 г. В. П. Смагин*, Р. А. Майер**, Г. М. Мокроусов**, А. П. Баталов**

*Алтайский государственный университет
656099 Барнаул, ул. Димитрова, 66

**Томский государственный университет
634050 Томск, пр. Ленина, 36

Поступила в редакцию 16.02.98 г.
Принята в печать 12.11.98 г.

Термической и радиационной полимеризацией получен ПММА, содержащий до 16.0 мас. % ионов редкоземельных элементов. Молекулярная масса ПММА зависит от способа получения материалов и концентрации модификаторов, уменьшаясь от $\sim 1 \times 10^6$ у термически полимеризованного немодифицированного полимера до 1×10^5 в содержащих модификатор образцах, полученных радиационной полимеризацией. При воздействии на материалы радиационного излучения дозами 10 кГр, молекулярная масса ПММА уменьшается вдвое; увеличение дозы до 400 кГр и более приводит к разрушению материалов. Термическая устойчивость материалов повышается на 10–15°C в присутствии модификаторов.

Прозрачные полимеры применяют для изготовления оптических фильтров, линз, призм и т.п. Однако недостатки полимеров, обусловленные главным образом их природой (низкая термическая и лучевая устойчивость, малый коэффициент теплопроводности и т.д.), значительно ограничивают область их применения. Некоторые из практически важных свойств полимеров зависят от величин их ММ, ММР, условий перехода в высокоэластичное состояние и т.п. [1, 2].

Модификация полимеров, в том числе и ионами металлов, значительно расширяет их функциональные возможности и позволяет использовать в качестве люминесцирующих и генерирующих сред, светофильтров, экранов, защищающих от различного рода излучений.

Исследование композиционных материалов этого типа посвящен цикл статей Okamoto Y. с сотр. [3–7], а также работы [8–10].

Рассматриваемые в настоящей статье композиционные материалы принципиально отличаются от известных сочетанием высокой концентрации модификаторов с высокой однородностью их распределения в полимерной матрице, а следова-

тельно, и функциональными возможностями. Этого, на наш взгляд, удалось добиться благодаря удачному выбору формы введения ионов металлов и способа совмещения с полимерной матрицей [11–13].

Цель работы – исследование влияния способа получения модифицированного ионами металлов ПММА и концентрации модификаторов на величину ММ, а также термическую и радиационную устойчивость в ПММА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПММА, модифицированный ионами металлов (N^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}), синтезировали блочной радикальной термической (Bz_2O_2 , $T = 60^\circ C$) и радиационной полимеризацией растворов трифторметилметакрилатов металлов в метилметакрилате. Полимеризацию проводили в пробирках диаметром 10 мм; объем полимеризуемого раствора составлял от 5 до 10 мл. Концентрацию модификаторов в пересчете на металл изменяли до ~ 16.0 мас. % (~ 57.0 мас. % соли). Время полимеризации растворов до перехода в стеклообразное состояние в зависимости от объема полимеризуемого раствора

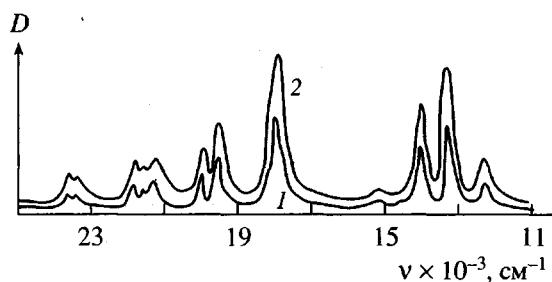


Рис. 1. Спектры поглощения образцов ПММА : Nd^{3+} с содержанием Nd 3(1) и 5 мас. % (2). Толщина образца 5 мм.

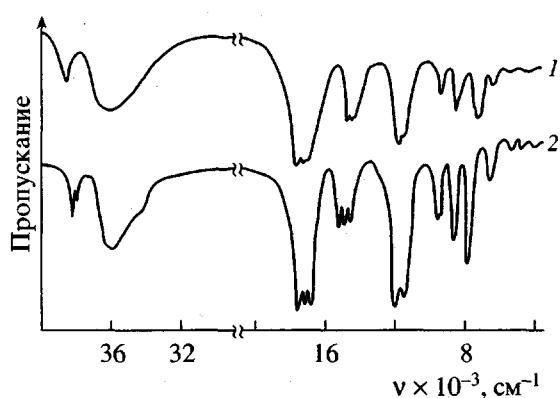


Рис. 2. ИК-спектры: 1 – фаза, выделенная фильтрованием, 2 – $(\text{CF}_3\text{COO})_3\text{Eu} \times 3\text{H}_2\text{O}$.

при проведении термической полимеризации составляло до 10 ч, при проведении радиационной полимеризации – до 18 ч при мощности дозы излучения 1.1 Гр/с. Для проведения радиационных и спектральных исследований материалов готовили полимерные блоки длиной 5–10 мм с полированными торцами.

Радиационные исследования материалов проводили на установке “Исследователь”, источник γ -излучения ${}^{60}\text{Co}$, мощность дозы излучения 1.1 Гр/с.

Спектры поглощения образцов в области 300–900 нм записывали на спектрофотометре “Specord M-40” относительно воздуха; ИК-спектры в области 4000–400 cm^{-1} на спектрофотометре “Specord M-80” в таблетках с КВг.

Термические исследования осуществляли на дериватографе в атмосфере воздуха при температуре до 1000°C, скорости нагревания 10 град/мин.

Молекулярную массу ПММА определяли вискозиметрически (растворитель хлороформ, $K = 4.8 \times 10^{-5}$, $\alpha = 0.80$, $T = 20^\circ\text{C}$) [14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы радиационно полимеризованного ПММА без модификаторов и модифицированного трифторацетатами металлов (Eu , Gd , Tb) в зависимости от поглощенной дозы γ -излучения приобретают окраску от светло-желтой до коричневой. Появление окраски объясняют [15] образованием в процессе синтеза полимеров полисопряженных структур, а также поглощающих в области 300–400 нм концевых алкильных радикалов и т.п. При модификации ПММА ионами металлов, имеющими собственную окраску, цветовая гамма материалов расширяется.

ПММА, модифицированный ионами металлов в процессе термической полимеризации, имеет характерную для ионов окраску (например, ПММА : Eu^{3+} – бесцветный, ПММА : Nd^{3+} – сиреневый, ПММА : Pr^{3+} – зеленый). Интенсивность окраски растет с увеличением концентрации ионов в полимере; в спектрах поглощения материалов это проявляется в виде набора узких полос поглощения (рис. 1). Базовое светопропускание материалов в области 400–900 нм при толщине поглащающего слоя 5 мм и концентрации ионов металла ~16.0 мас. % составляет 90–92%.

Для определения ММ приготовили растворы немодифицированного и модифицированного ПММА в хлороформе. С повышением концентрации модифицированного ПММА в хлороформе и концентрации модификаторов в ПММА уменьшается прозрачность растворов в хлороформе, основной причиной этого является увеличение светорассеяния на частицах модификатора. С течением времени происходит разделение твердой и жидкой фаз. Твердая фаза представляет собой соль металла, что подтверждают ИК-спектры (рис. 2).

Учитывая возможность ошибки, вносимой модификаторами в процессе определения молекулярной массы ПММА, особенно при исследовании материалов с высокой концентрацией модификаторов, вискозиметрически определяли молекулярную массу ПММА в образце, содержащем 13.1 мас. % ионов Nd^{3+} (49.0 мас. % соли) и ПММА, выделенного из этого же образца двойной очисткой в хлороформе и ацетоне. Выбор растворителей обусловлен хорошей растворимостью модификаторов в ацетоне и практически ее отсутствием в хлороформе. Отсутствие модификаторов во второй серии растворов контролировали спектроскопически в области наиболее интенсивных полос поглощения неодима (500–600 нм). Объединенная зависимость приведенной вязкости раствора от концентрации показана на рис. 3. Полученные значения молекулярной массы ПММА в первом и во втором

случаях достаточно близки и составляют $\sim 540 \times 10^4$. Исходя из полученных результатов, исследуя изменение величины молекулярной массы ПММА под влиянием различных факторов, сочли возможным использовать методику, предназначенную для определения ММ немодифицированного ПММА.

Молекулярная масса ПММА, полученного радиационной полимеризацией, составляет 200×10^5 ; с ростом концентрации ионов металла в полимере молекулярная масса ПММА уменьшается и при 7.0 мас. % (25.0 мас. % соли) составляет $\sim 100 \times 10^5$.

Молекулярная масса ПММА, полученного термической полимеризацией растворов, составляет $\sim 1 \times 10^6$. При низких концентрациях модификаторов в материалах величина молекулярной массы ПММА близка к этому значению. С ростом концентрации наблюдается некоторое уменьшение ММ.

Облучение ПММА и материалов на его основе, полученных термической полимеризацией, приводит к постепенному их разрушению. При малых дозах образцы приобретают желтую окраску, интенсивность которой увеличивается при повышении поглощенной дозы излучения, причины ее появления аналогичны описанным выше. Процесс сопровождается уменьшением ММ полимера, зависимости величины ММ от поглощенной дозы γ -излучения для модифицированных и немодифицированных образцов однотипны (рис. 4).

При γ -облучении дозами 10 кГр молекулярная масса ПММА уменьшается практически вдвое, облучение дозами более 400 кГр приводит к появлению на поверхности и в объеме образцов ните-видных трещин, при дальнейшем росте дозы облучения их количество и размеры увеличиваются вплоть до разрушения образцов.

Термический анализ позволил выделить две стадии разложения ПММА и материалов на его основе. На первой исследуемые материалы размягчаются, переходя в высокоэластичное состояние. Температура начала и максимума этого перехода для ПММА составляет 75 и 105°C соответственно, для модифицированных полимеров наблюдается сдвиг в высокотемпературную область на 10–15°C; температура начала данного процесса, видимо, определяет верхнюю границу температурного интервала при практическом использовании материалов.

Непосредственно термическое разложение материалов протекает при температурах выше 180°C; при низких концентрациях модификаторов оно аналогично разложению ПММА, т.е. сопровождается

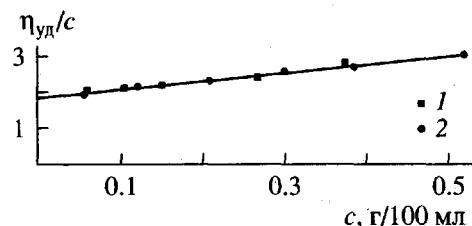


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости раствора ПММА в хлороформе от концентрации: 1 – в присутствии модификатора, 2 – без модификатора.

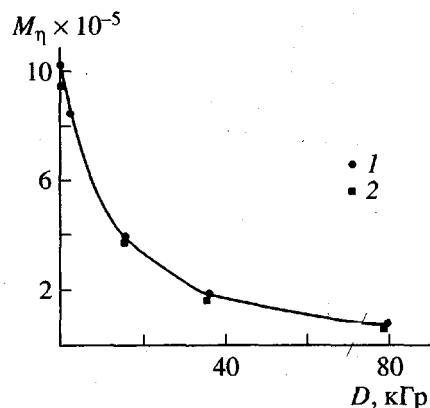


Рис. 4. Зависимость молекулярной массы ПММА от поглощенной дозы γ -излучения: 1 – ПММА, 2 – ПММА: Eu³⁺ с содержанием Eu 7 мас. %.

несколькими экзоэффектами, один из которых, с максимумом 330°C, наиболее выражен. При увеличении концентрации модификаторов в полимере на термограммах появляются несколько экзоэффектов, а также возрастает относительная интенсивность эффектов в высокотемпературной области.

Процесс термического разложения полимерных материалов сопровождается резким уменьшением массы образцов и практически полностью заканчивается при температуре 600°C (прекращается уменьшение массы). Плавное незначительное уменьшение массы образцов без видимых термических эффектов в интервале 40–180°C, на наш взгляд, связано с удалением из системы низкомолекулярных компонентов.

Термическое разложение гидратированных трифторацетатов редкоземельных элементов протекает в интервале 80–350°C; при разложении аддуктов трифторацетатов с некоторыми нейтральными органическими молекулами низкотемпературные эффекты отсутствуют, наблюдается только экзоэффект с максимумом 290°C. Интервалы термических преобразований в ПММА и в модификаторах

практически совпадают, значительного влияния со стороны модификаторов в области практического использования материалов не выявлено.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чмель А.Е., Кодырев А.М., Смирнова З.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 2. С. 251.
2. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П., Матюшин Г.А., Нечитайло В.С., Прохоров А.М. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 14. С. 810.
3. Banks E., Okamoto Y., Ueba Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1980, V. 25. № 3. P. 359.
4. Ueba E., Banks E., Okamoto Y. // J. Appl. Polym. Sci. 1980. V. 25. № 9. P. 2007.
5. Okamoto Y., Ueba Y., Dzhanibekov N.E., Banks E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 1. P. 17.
6. Okamoto Y., Ueba Y., Nagata I., Banks E. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 3. P. 807.
7. Okamoto Y. //J. Macromol. Sci. A. 1987. V. 24. № 3/4. P. 455.
8. Карасев В.Е., Мирочник А.Г., Щелоков Р.Н. // Журн. неорган. химии. 1983. Т. 29. № 9. С. 2260.
9. Мокроусов Г.М., Гавриленко Н.А. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 1. 159.
10. Мирочник А.Г., Петровченкова Н.В., Карасев В.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 331.
11. Майер Р.А., Смагин В.П., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А., Сквико Г.П., Куц Н.П., Баталов А.П., Евдокимов А.П. Междунар. заявка РСТ/WO 89/08682. 1988.
12. Смагин В.П., Майер Р.А., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А. Пат. 1806152 СССР. 1991 // Б.И. 1993. № 12.
13. Майер Р.А., Смагин В.П., Мокроусов Г.М., Чупахина Р.А., Сквико Г.П., Куц Н.П., Евдокимов А.П., Баталов А.П., Костеша А.В. Пат. 2034896 Россия. 1988 // Б.И. 1995. № 13.
14. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
15. Жданов Г.С., Хамидова Л.Г., Милинчук В.К. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 1. С. 47.

Radiation and Thermal Stability of PMMA Modified by Rare-Earth Metal Ions

V. P. Smagin*, R. A. Maier**, G. M. Mokrousov**, and A. P. Batalov**

*Altai State University,
ul Dimitrova 66, Barnaul, 656099 Russia

**Tomsk State University,
pr. Lenina 36, Tomsk, 634050 Russia

Abstract—The properties of PMMA obtained by radiation-induced and thermal polymerization and containing up to 16.0 wt % of rare-earth element (RE) ions were studied. The molecular mass of PMMA depended on the method of polymerization and the concentration of modifying agent, decreasing from $\sim 1 \times 10^6$ in nonmodified samples obtained by the thermal polymerization to 1×10^5 in the RE-ion-modified samples obtained by the radiation-induced process. Upon irradiation of the samples to a dose of 10 kGy, the molecular mass of PMMA decreases approximately by half; increase in the absorbed dose to 400 kGy or above leads to complete degradation of the materials. It was established that the presence of RE ions produces a 10–15°C increase in the thermal stability of PMMA.