

УДК 541(64+14)539.2

СТРУКТУРА И ФОТОСТОЙКОСТЬ ОКРАШЕННЫХ РОДАМИНОМ БЖ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 1999 г. В. Н. Серова*, О. П. Шмакова*, В. В. Чирков*,
В. И. Морозов**, В. П. Архиреев*

* Казанский государственный технологический университет
420015 Казань, ул. К. Маркса, 68

** Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова
Казанского научного центра Российской академии наук
420088 Казань, ул. Акад. Арбузова, 8

Поступила в редакцию 07.07.98 г.

Принята в печать 12.11.98 г.

Исследованы структура и фотостойкость окрашенных родамином БЖ тройных сополимеров метилметакрилата с метакриловой кислотой и метакрилатами металлов (натрия, бария, свинца и эрбия). Установлено, что в сравнении с сополимером метилметакрилат–метакриловая кислота металлосодержащие сополимеры, а также введенный в них краситель характеризуются более высокой фотостойкостью, которая в зависимости от природы катиона соли возрастает в ряду $\text{Na}^{1+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Er}^{3+}$. Наряду с непосредственным фотостабилизирующим влиянием солевых групп, наблюдаемый эффект может быть обусловлен структурными особенностями сополимеров. В указанной последовательности наблюдаются переход от сополимера линейного строения к слабосшитому сополимеру, более высокая (стерео)регулярность макромолекулярных цепей (показано на примере сополимера с метакрилатом натрия), увеличение размеров и количества упорядоченных надмолекулярных образований. Все это создает более благоприятные условия для диссипации и передачи энергии фотовозбуждения макромолекул. Показана перспективность использования сополимеров, содержащих метакрилаты свинца и эрбия, в качестве лазерно-активных сред.

Преимущества применения окрашенных органическими красителями прозрачных полимеров в лазерной оптике в качестве лазерно-активных сред (ЛАС) взамен традиционных жидкостных ЛАС [1], а также как перспективных материалов для целей гелиоэнергетики [2] и оптоэлектроники [3] стимулируют развитие исследований их фотохимической стойкости. Особенно важным является изучение возможностей повышения фотостойкости красителя в полимерной матрице и, тем самым, увеличения эксплуатационных свойств (и конкурентоспособности) указанных полимерных материалов.

В литературе имеются некоторые сведения о фотостойкости родамина БЖ – классического представителя лазерных красителей в ПММА, а также в сополимерах метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) [1, 4, 5]. На их основе получают ЛАС для отечественных пере-

страиваемых лазеров на красителях в твердой матрице типа ЛКИ-301, ЛКИ-501 [6]. Вместе с тем явно недостаточно данных о взаимосвязи фотостойкости красителя в полимерной матрице и структуры используемого полимера.

Представляло интерес в качестве объектов изучения фотостойкости использовать окрашенные родамином БЖ тройные сополимеры MMA с MAK и метакрилатами металлов разной валентности. Наличие последних в составе макроцепей предопределяет особенности структуры тройных сополимеров в сравнении с сополимером MMA-МАК. При этом, как показали исследования кинетических и регулярирующих параметров сополимеризации тройных систем [7], природа катиона и количество солевых фрагментов существенно влияют на регулярность строения макроцепей и надмолекулярную организацию образующихся сополимеров.

В настоящей работе на примере окрашенных родамином 6Ж тройных сополимеров MMA с MAK и метакрилатами *s*-, *p*- и *f*-металлов (натрия, бария, свинца и эрбия) была предпринята попытка проследить влияние структурных особенностей на фотостойкость сополимеров и введенного в них красителя, изучить ресурсные возможности полученных ЛАС. Выбор данных солей MAK наряду с перечисленным выше обусловлен их хорошей растворимостью в исходных мономерах и отсутствием окраски, что важно для сохранения заданных спектральных свойств красителя. Источниками облучения сополимеров служили ртутная лампа ДРГ-230, а также аргоновый и неодимовый лазеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристики исходных веществ и методы их очистки аналогичны описанным в работе [8]. Сополимеры синтезировали методом блочной радикальной сополимеризации MMA с MAK и небольшими количествами указанных солей MAK в присутствии родамина 6Ж (хлорида). В качестве инициатора реакции применяли ДАК. Соли MAK получали взаимодействием MAK с карбонатами соответствующих металлов [7]. Содержание двойных связей в солях, определенное бромид-броматным методом, составляло не менее 92%. Соотношение MMA : MAK во всех случаях было 9 : 1, как и при промышленном получении бесцветного органического стекла на их основе [9]. Концентрация красителя в исходной смеси соответствовала 2×10^{-4} моль/л. Это является оптимальным в плане достижения необходимых оптических свойств получаемых ЛАС [10]. Концентрация солей MAK не превышала 1 мол. % от суммы MMA и MAK. Режим сополимеризации аналогичен приведенному в работе [11]. Состав сополимеров подтвержден методами пламенной фотометрии, химического анализа и ИК-спектроскопии. Содержание остаточного мономера в образцах не превышало 1%. Микротактичность сополимеров определяли из спектров ЯМР ^1H , которые регистрировали на спектрометре "Tesla BS-487" (80 МГц) при 303 К с использованием в качестве внутреннего стандарта гексаметилдисилоксана. Для этого готовили 2%-ные растворы предварительно метилированных сополимеров в хлороформе. Концентрацию триад рассчитывали по площади сигналов α -метильных протонов, используя известную методику для ПММА [12]. РСА сополимеров проводили на установке ДРОН-3 (излучение Си- K_{α} с никелевым фильтром). Рентгенограммы снимали на отражение в интервале углов 9.5° – 40° .

Методика измерений соответствовала описанной ранее [13].

Для записи спектров ЭПР облученных сополимеров использовали спектрометр SE/x-2544, работающий в *x*-диапазоне (9.4 МГц). Облученный ртутной лампой образец с размерами $3 \times 3 \times 50$ мм помещали в резонатор спектрометра. Регистрацию спектров ЭПР, как и облучение образцов, осуществляли в реальных условиях их эксплуатации – на воздухе при 293 К. Относительную концентрацию свободных радикалов определяли по высоте центральных компонент спектра. Возможность изучения свободнорадикальных процессов в выбранных условиях показали предварительные исследования времени жизни свободных радикалов в облученных образцах: снижение концентрации радикалов в течение 1 ч составляло не более 1%. Вязкость растворов сополимеров в ДМФА измеряли на вискозиметре Уббелоде с диаметром капилляра 0.54 мм при 293 К. Готовили растворы концентрации 0.2 г/см³. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-14 на образцах толщиной 1 мм.

Квантовый выход фотораспада родамина 6Ж в сополимерных матрицах определяли по спаду интенсивности флуоресценции, возбуждаемой в образцах излучением аргонового лазера ЛГН-503 с длиной волны $\lambda = 514.5$ нм и мощностью 0.4 Вт (2.3×10^{19} фотон/см² с). Эталоном служил раствор данного красителя в этаноле. Квантовый выход фотораспада рассчитывали по методике [14]. Генерационную фотостабильность (ресурс работы) образцов в качестве ЛАС изучали в лазере на красителях в твердой (полимерной) матрице ЛКИ-301. Накачку осуществляли второй гармоникой неодимового лазера с длиной волны $\lambda = 532$ нм при частоте следования импульсов 1 Гц, длительности импульса 12 нс и мощности излучения 100 мВт. Для исследований были изготовлены элементы в виде дисков с полироваными поверхностями диаметром 50 и толщиной 8 мм. За ресурс работы было принято количество импульсов до снижения энергии генерации на 50%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

О фотодеструкции сополимеров под воздействием полного света ртутной лампы судили по относительному изменению вязкости их растворов в ДМФА – η/η_0 (η_0 и η – приведенная вязкость растворов сополимера до и после облучения образцов). Фоторазрушение красителя в сополимерных матрицах регистрировали по относительному изменению оптической плотности на длине волны максимума поглощения окрашенных об-

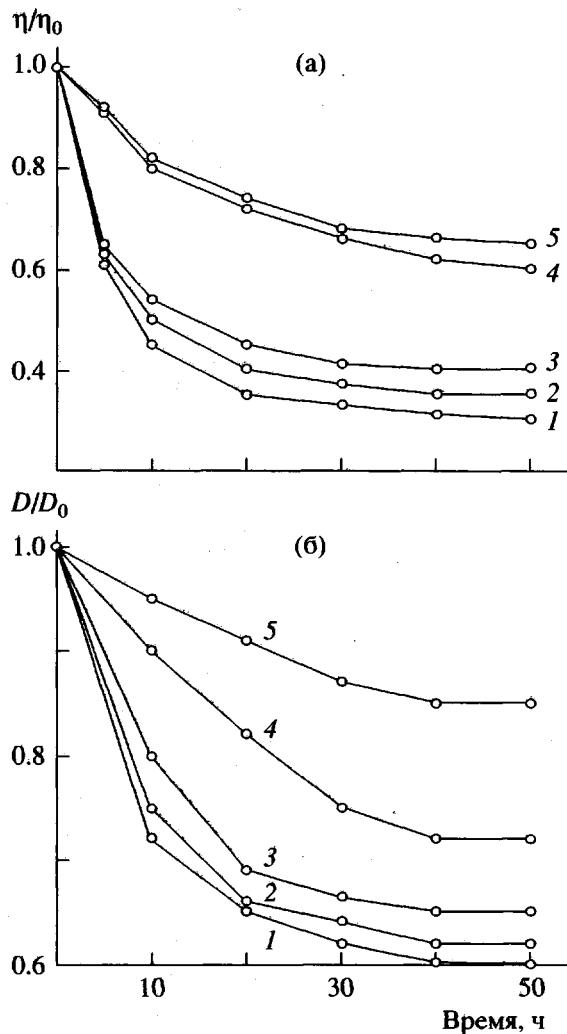


Рис. 1. Зависимости η/η_0 (а) и D/D_0 (б) от времени фотооблучения окрашенных родамином бЖ сополимеров MMA с MAK и солями MAK. Образцы: 1 – без соли, 2 – метакрилат натрия, 3 – метакрилат бария, 4 – метакрилат свинца, 5 – метакрилат эрбия. Концентрация солей MAK во всех сополимерах 0.1 мол. %.

разцов D/D_0 (D_0 и D – оптическая плотность до и после облучения). Исследования спектральных свойств показали, что значения длины волны максимума поглощения $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ для окрашенных родамином бЖ сополимеров с солями MAK несущественно отличаются от значения этого параметра для окрашенного этим же красителем контрольного (не содержащего солей) сополимера MMA с MAK, для которого $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}} = 535$ нм [4].

Кинетические закономерности фотодеструкции сополимеров отражают приведенные на рис. 1а зависимости η/η_0 от времени облучения. Кинетика фоторазрушения родамина бЖ в сополимер-

ных матрицах показана на рис. 1б в виде зависимостей D/D_0 от продолжительности облучения. Судя по меньшей величине снижения η/η_0 , наблюдавшемуся в случае металлоксодержащих сополимеров, количество разрывов их макроцепей, следовательно, и степень фотодеструкции сравнительно меньше, чем для контрольного сополимера. Меньшая степень фотообесцвечивания металлоксодержащих образцов свидетельствует о сравнительно более высокой фотостойкости красителя в данных сополимерных матрицах. Так, за 10 ч облучения степень фотообесцвечивания красителя в контролльном сополимере составляет 28%, в то время как в сополимере с метакрилатом свинца она оказалась в 2.8 раза меньше. При этом практически во столько же раз меньше степень фотодеструкции данного сополимера в сравнении с контрольным. В зависимости от природы катиона соли MAK в сополимерах фотостойкость родамина бЖ повышается в ряду $\text{Na}^{+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Er}^{3+}$, что коррелирует с увеличением в этой же последовательности фотостойкости сополимеров. Эксперименты показали, что представитель другого класса органических красителей – кумарин 7 также обнаруживает повышенную фотостойкость в данных металлоксодержащих сополимерах. Таким образом, более высокая фотостойкость последних приводит и к большей фотостойкости введенного в них красителя. Это хорошо согласуется с результатами ЭПР-спектроскопии.

На рис. 2 на примере контрольного и содержащего метакрилат свинца сополимеров показана кинетика накопления свободных радикалов в облучаемых образцах. Как можно видеть, концентрация радикалов $[R^{\cdot}]$, образующихся в металлоксодержащем сополимере за все время облучения, меньше, чем в контролльном образце. Вследствие этого меньше вероятность взаимодействия радикалов с молекулами красителя, приводящего к его фоторазрушению. Отметим, что полученные спектры ЭПР близки спектру облученного ПММА [15], которому отвечают образующиеся стабильные радикалы типа $\dot{C}(\text{CH}_3)(\text{COOC}_2)-\text{CH}_2-$. Ход кинетических зависимостей на рис. 2 практически антибатен по отношению к кинетическим кривым фотодеструкции и фотообесцвечивания данных сополимеров (рис. 1). При этом скорость накопления радикалов непостоянна: она снижается с увеличением времени облучения образцов, что, как известно [15], связано с рекомбинацией радикалов. Соответственно уменьшаются в процессе облучения скорости фотодеструкции и фотообесцвечивания сополимеров.

Изменение найденных минимальных значений начальных скоростей фотодеструкции w_{η} и foto-

обесцвечивания w_D в рассматриваемом ряду сополимеров показано в табл. 1, в которой отражено влияние на указанные параметры валентности атома металла, радиуса и коэффициента поляризации катиона соли. Наблюдаемое уменьшение w_D для металлоксодержащих сополимеров относительно w_D для контрольного сополимера вполне соответствует относительному уменьшению значений w_η . Исключение составляет лишь сополимер, содержащий метакрилат эрбия, для которого w_D в 5.6 раза меньше, чем для контрольного сополимера, тогда как значение w_η для него меньше, чем для контрольного образца, только в 3 раза. По-видимому, в этом случае значительно большее относительное уменьшение скорости фотодеструкции красителя, чем сополимерной матрицы, связано с дополнительным фотостабилизирующим влиянием катионов Er^{3+} непосредственно на молекулы родамина 6Ж.

Наиболее вероятным механизмом их фотостабилизирующего действия является тушение фотовозбужденных состояний молекул красителя. Прослеживается тенденция к заметному снижению значений w_η и w_D при переходе от сополимеров линейного строения (сополимеры контрольный и содержащий метакрилат натрия) к сополимерам с редкими "мостиками", соединяющими по две макромолекулярные цепи (сополимеры с метакрилатами бария и свинца) и сополимеру с метакрилатом эрбия, имеющему редкую пространственную сетку, в узлах которой находятся катионы Er^{3+} , химически связанные с тремя макроцепями.

Для сравнительного анализа фотостойкости сополимеров линейного строения, содержащих различное количество звеньев метакрилата натрия, в табл. 2 приведены параметры их микроструктуры: количество диад MMA-МАК и концентрация последовательностей в различных стерео-

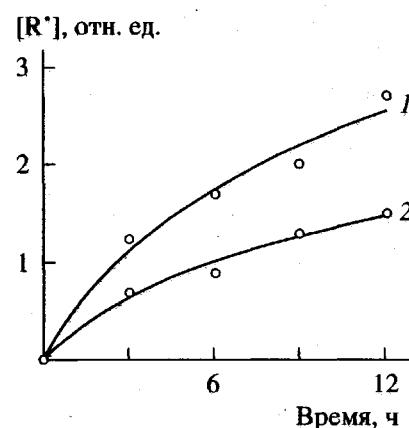


Рис. 2. Кинетические кривые накопления радикалов в облучаемых сополимерах MMA с МАК (1) и MMA с МАК и метакрилатом свинца (2). Концентрация метакрилата свинца в сополимере 0.1 мол. %.

химических конфигурациях. Так, сополимеры, содержащие метакрилат натрия, отличаются от контрольного образца наличием большего количества чередующихся диад MMA-МАК. В соответствии с данными работы [7] это обусловлено кинетическими особенностями сополимеризации тройных систем MMA-МАК-метакрилат натрия. С увеличением содержания метакрилата натрия в сополимере тенденция к чередованию эфирных и кислотных звеньев в макроцепях возрастает. Наличие солевых групп влияет также на стереорегулярность сополимеров. Как видно, контрольный сополимер характеризуется отсутствием изотактических триад *i*, а концентрация синдиотактических конфигураций *s* немного больше, чем гетеротактических *h*. Это обусловлено более предпочтительным отбором синдиотактических конфигураций вследствие более низкой энергии активации син-

Таблица 1. Параметры фотостарения окрашенных родамином 6Ж сополимеров MMA с МАК и солями МАК

Соль МАК*	Радиус катиона соли, Å [16]	Коэффициент поляризации катиона	$w_\eta \times 10^2$	$w_D \times 10^2$	$\Phi \times 10^5$	P , импульс
			отн. ед./ч			
Без соли	-	-	7.8	2.8	5.6	1750
Метакрилат натрия	0.98	1.02	7.4	2.3	-	-
Метакрилат бария	1.43	1.40	7.0	2.0	-	-
Метакрилат свинца	1.32	1.52	2.0	1.0	4.3	2250
Метакрилат эрбия	2.04	2.88	1.8	0.5	2.0	2600

* Концентрация солей в сополимерах во всех случаях 0.1 мол. %.

Таблица 2. Микроструктура сополимеров MMA с МАК и метакрилатом натрия

Концентрация метакрилата натрия, мол. %	Количество диад MMA-МАК*, %	Концентрация триад, %		
		<i>i</i>	<i>h</i>	<i>s</i>
0	37	0	45	55
0.10	50	4	36	60
0.25	52	9	28	63
0.50	54	11	24	65

* Рассчитано с использованием эффективных значений констант сополимеризации [7].

диотактического присоединения [12]. Сополимеры с метакрилатом натрия обладают большей степенью стерической упорядоченности. На это указывают появление изотактических конфигураций и более высокая концентрация синдиотактических триад, доля которых возрастает с увеличением содержания в сополимерах солевых групп. Сопоставление данных табл. 2 с приведенными на рис. 3 концентрационными зависимостями w_{η} и w_D для названных сополимеров, показывает, что увеличению степени регулярности и стереорегулярности макроцепей, наблюдаемому при повышении содержания в сополимерах метакрилата натрия, соответствует снижение скоростей их фотодеструкции и фотообесцвечивания. Оценить влияние регулярности строения макроцепей сополимеров с другими солями МАК на их фотостойкость не удалось, так как они плохо растворяются в органических растворителях.

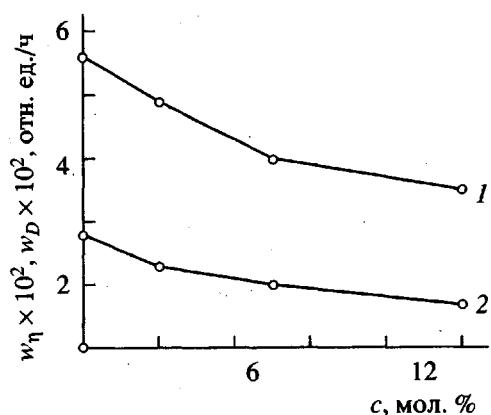


Рис. 3. Зависимости w_{η} (1) и w_D (2), полученные при фотооблучении окрашенных родамином бЖ сополимеров MMA с МАК и метакрилатом натрия, от концентрации метакрилата натрия в сополимере.

Наличие в составе макромолекул солевых групп приводит к возникновению в сополимерах межмолекулярных кооперативных взаимодействий. Именно с этих позиций, по-видимому, можно объяснить заметную разницу в значениях w_{η} и w_D для сополимеров, содержащих соли двухвалентных металлов (табл. 1). Несмотря на одинаковое количество "мостиков" между макроцепями, значения скоростей для сополимера с метакрилатом свинца значительно меньше, чем для сополимера, содержащего метакрилат бария. Это может быть следствием более сильного межмолекулярного взаимодействия, которое наряду с карбоксил-карбоксильными водородными связями между звеньями МАК дополнительно включает и донорно-акцепторные связи с участием солевых групп. В работе [17] было показано, что образование донорно-акцепторных связей происходит вследствие взаимодействия катионов солевых фрагментов с карбонильными кислородными атомами MMA и, особенно, МАК. Способность к кооперативным взаимодействиям как правило возрастает с увеличением коэффициента поляризации катиона соли [18], значения которого для катиона Pb^{2+} больше, чем для Ba^{2+} . Рост фотостойкости сополимера с повышением коэффициента поляризации катиона соли МАК прослеживается во всем ряду исследуемых сополимеров.

Усиление взаимодействий между индивидуальными макроцепями в свою очередь способствует формированию более плотных, бездефектных надмолекулярных структур. Об этом свидетельствуют результаты РСА. Рентгенограммы всех сополимеров имеют достаточно четкие рефлексы, указывающие на наличие в рамках аморфного состояния структурно-упорядоченных областей с более плотной упаковкой макромолекул. Анализ рентгенограмм показал, что доля таких областей для металло содержащих сополимеров составляет 52–55%, тогда как для контрольного сополимера она равна 46%.

Согласно данным электронной микроскопии [10], более значительные размеры структурно-упорядоченных областей на фоне мелкоглобулярной организации обнаружены для металло содержащих сополимеров (особенно с метакрилатаами свинца и эрбия). Они достигают тысяч ангстрем, в то время как размеры подобных областей в контролльном сополимере не превышают нескольких сотен ангстрем. Подобные структуры создают более благоприятные условия для эффективной миграции (диссипации) энергии светового возбуждения по макроцепям [19], а также ее переноса (тушения электронно-возбужденных состояний макромолекул с помощью катионов солевых групп). Кроме то-

го, наличие более совершенных надмолекулярных структур уменьшает количество областей с наименьшей упорядоченностью, которые, как известно [20], являются основными очагами деструкции полимеров при внешних воздействиях. Таким образом, наряду с непосредственным фотостабилизирующим влиянием солевых групп на сополимер и краситель, по-видимому, определенный вклад в увеличение фотостойкости исследованных металлосодержащих сополимеров вносят обусловленные солями МАК структурные особенности данных сополимеров.

Механизмы фотодеструкции сополимеров и красителя в настоящей работе не рассматриваются, ибо, на наш взгляд, они вполне согласуются с общепринятыми (см., например, работы [20–22]).

Лазерные испытания проводили с использованием контрольного образца и наиболее фотостойких сополимеров – содержащих метакрилаты свинца и эрбия. На основании полученных данных, также приведенных в табл. 1, установлено, что более высокой стойкостью к лазерному излучению родамин 6Ж обладает в металлосодержащих сополимерных матрицах. Это видно по сравнительно меньшим значениям квантового выхода фотораспада красителя Ф. Повышенная генерационная фотостабильность P активных элементов на основе металлосодержащих сополимеров указывает на более высокий ресурс работы, а, следовательно, и на перспективность их применения в качестве ЛАС.

Авторы выражают благодарность И.И. Калоше и А.Я. Гореленко (ИФ АН Белоруссии, Минск), а также Л.К. Денисову и С.А. Цогоевой (НПО "Зенит", Зеленоград) за проведение лазерных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Громов Д.А., Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П., Матюшин Г.А., Нечитайло В.С., Прохоров А.М. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1984. Т. 48. № 7. С. 1364.
- Барашков Н.Н., Глобус М.Е., Ищенко А.А., Крайнов И.П., Муравьева Т.М., Померанцев В.В., Попов В.В., Россихина О.К., Сенчишин В.Т., Сидельникова А.В., Шершунов В.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1991. Т. 55. № 6. С. 906.
- Gangopadhyay S., Pleil M.W., Borst W.L. // G. Luminescence. 1990. V. 46. № 5. P. 467.
- Higuchi F., Muto I. // Phys. Letts. A. 1983. V. 99. № 2. P. 121.
- Serova V.N., Vasil'ev A.A., Dubinsky M.A., Naumov A.K., Semashko V.V. // Technical Digest. Int. Conf. "Advanced Solid-State Lasers". Washington: Optical Society of America, 1993. V. 2. P. 173.
- Жильцов В.И., Климаншина А.Г., Мнускин В.Е., Никифоров В.Г., Токарева А.Н., Тринчук Б.Ф. // Журн. прикл. спектроскопии. 1986. Т. 45. № 1. С. 35.
- Серова В.Н. Дис.... канд. хим. наук. Казань: КХТИ, 1984.
- Серова В.Н., Васильев А.А., Шмотова Л.Н., Кулешов В.П., Архиреев В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 10. С. 2371.
- Гудимов М.М., Перов Б.В. Органическое стекло. М.: Химия, 1981.
- Серова В.Н., Васильев А.А., Дубинский М.А., Наумов А.К., Шмакова О.П. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 6. С. 721.
- Денисов Л.К., Дьячков А.И., Кристалева В.Н., Муравьева Т.М., Сафонова Н.Н., Цогоева С.А. // Пласт. массы. 1987. № 12. С. 22.
- Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М.: Химия, 1966.
- Гонюх Е.А., Серова В.Н., Хазрятова Л.Х., Смирнов В.С. // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1984. С. 58.
- Kaminov I.P., Stuls L.W., Pryde C.A. // Appl. Optics. 1972. V. 11. № 7. P. 1563.
- Быстрицкая Е.В., Гольденберг В.Н., Париский Г.В., Самсонова Л.В., Шляпинтох В.Я. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1727.
- Коттон Ф., Уилкинсон Д. Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979.
- Серова В.Н., Кондратьев М.В., Хазрятова Л.Х., Зыкова Т.В. // Химия и технология элементоорганических соединений и полимеров. Казань, 1987. С. 83.
- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970.
- Прищепов А.С., Зарипов Б.Д., Астанов С.А. // Оптика и спектроскопия. 1989. Т. 66. № 6. С. 1311.
- Эмануэль Н.М., Бучаченко А.Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
- Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978.
- Рыльков В.В., Крымский Ш.З. // Химия высоких энергий. 1978. Т. 12. С. 237.

Structure and Photostability of Metal-Containing Methyl Methacrylate Copolymers Colored by Rhodamine 6G

V. N. Serova*, O. P. Shmakova*, V. V. Chirkov*, V. I. Morozov**, and V. P. Arkhireev*

* Kazan State Technological University,

ul. Karla Marks 68, Kazan, 420015 Tatarstan, Russia

** Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry, Kazan Research Center, Russian Academy of Sciences,

ul. akademika Arbuzova 8, Kazan, 420088 Tatarstan, Russia

Abstract—The structure and photostability of ternary methyl methacrylate copolymers with methacrylic acid and metal (sodium, barium, lead, and erbium) methacrylates colored by Rhodamine 6G were studied. It was established that, unlike methyl methacrylate-methacrylic acid copolymer, metal-containing copolymers and the dye incorporated into these copolymers are characterized by higher photostability, which increases in a sequence $\text{Na}^{1+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Er}^{3+}$, depending on the nature of the salt cation. In addition to the direct photostabilizing action of salt groups, the observed effect can be related to the structural features of the copolymers. In the above sequence, the structure of the copolymers changes from linear to lightly cross-linked, the (stereo)regularity of macromolecular chains increases, as shown for the sodium methacrylate copolymer, and the dimensions and number of the ordered supermolecular structures grow. These changes create more favorable conditions for the dissipation and transfer of photoexcitation energy of macromolecules. It is demonstrated that lead and erbium methacrylate copolymers show promise as laser-active media.