

Е.Л. Корягина, В.П. Архиреев

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СТОЙКОСТЬ ВВЕДЕННОГО В НЕЕ ЛАЗЕРНОГО КРАСИТЕЛЯ К ВОЗДЕЙСТВИЮ ВНЕШНИХ ФАКТОРОВ

Исследовано влияние химической структуры полимерной матрицы и условий синтеза на стойкость введенного красителя к атмосферному, радиационному и другим видам старения. Определены оптимальный состав полимерной матрицы и условия синтеза. Показано, что в большинстве случаев родаминовые красители более стойки в сополимерах на основе фторамилметакрилата, чем в сополимере метилметакрилата с метакриловой кислотой.

Серьезным препятствием для широкого распространения и успешной эксплуатации полимерных лазерных сред (ПЛС) является недостаточная стойкость красителя к воздействию различных внешних факторов, что значительно ограничивает ресурс работы приборов с подобными ПЛС [1]. В связи с этим представляется актуальной проблема поиска и разработки таких полимерных матриц, которые обеспечивали бы наряду с высокими генерационными характеристиками и достаточно высокие эксплуатационные характеристики ПЛС.

Ранее нами были показаны возможность и перспективность использования в качестве ПЛС ряда сополимеров 1,1,3-тригидроперфторпропилметакрилата (ФА), активированных генерирующими органическими красителями – родамином С (РС), родамином 6Ж (Р6Ж) и родамином 4С (Р4С) [2].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния химической структуры фторацрилатной полимерной матрицы, в частности природы второго сомономеров и условий синтеза ПЛС, на фотостойкость введенного красителя, а также на его стойкость к атмосферному, радиационному и другим видам старения.

Образцы для исследований синтезировали методом блочной радикальной сополимеризации ФА с использованием в качестве инициатора азодинитрила изомасляной кислоты (АДН). Введение красителей осуществлялось в процессе синтеза образцов, для чего красители растворялись в исходной мономерной смеси в концентрации $1,5\text{--}2,4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Были получены окрашенные родаминами сополимеры ФА с бутилакрилатом (БА), с метакриловой кислотой (МАК) и с триаллилизотиоциануратом (ТАИЦ). Массовое соотношение ФА–МАК и ФА–БА составляло 95:5, ФА–ТАИЦ – 98:2. Синтезированы и исследованы также термополимеры ФА–БА–МАК с различными соотношениями исходных мономеров.

Спектры поглощения красителей в полимерных матрицах (ПМ) регистрировались на спектрофотометре СФ-46. Для оценки стойкости красителя в ПМ к действию УФ-облучения их подвергали облучению

полным светом лампы ДРШ-1000. Измерение радиационной стойкости образцов проводили на установке МРХ-γ-20 излучением от источника ^{60}Co (ГОСТ 9.711-85). Образцы облучали различными дозами γ-радиации – от 10^6 до 10^8 Р. Ускоренное атмосферное старение образцов проводили в камере искусственной погоды при облучении ксеноновой лампой ДКСТВ-6000, температуре 50°C и относительной влажности 80% (ГОСТ 11279–2–83). Для оценки термо- и морозостойкости красителей в ПМ образцы выдерживались в специальных камерах при температурах $+50^\circ\text{C}$ в течение 35 ч и при -50°C в течение 10 сут соответственно. За критерий стабильности оптических свойств красителей было принято снижение оптической плотности в максимуме полосы поглощения красителя – отношение D/D_0 , где D_0 и D – оптическая плотность до и после испытаний соответственно.

Измерение генерационных характеристик проводили с использованием квазипродольной схемы накачки излучением второй гармоники АИГ: Nd^{3+} лазера (прибор ЛТИПЧ-5, $\lambda = 532$ нм, $\tau_{\text{имп}} = 35$ нс) при плотности энергии излучения накачки $0,2\text{--}2,5$ Дж/см². Генерационная фотостабильность оценивалась по количеству импульсов излучения накачки до снижения КПД генерации вдвое.

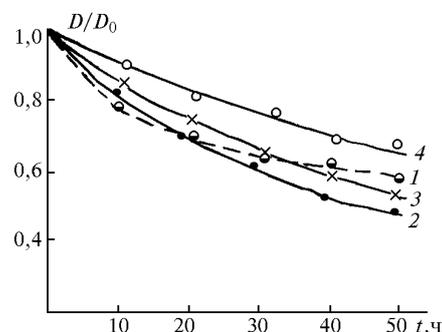


Рис. 1. Кинетика фотообесцвечивания красителя Р6Ж в сополимерах: 1 – ММА–МАК; 2 – ФА–БА; 3 – ФА–МАК; 4 – ФА–ТАИЦ

На рис. 1 представлены кинетические кривые фотообесцвечивания красителя Р6Ж в ПМ разного состава.

ва, в том числе и в матрице из сополимера метилметакрилата (ММА) с МАК (90:10), используемой для сравнения.

Как видно из рис. 1, наиболее устойчив краситель в сополимере ФА–ТАИЦ, что коррелирует с отмеченной ранее повышенной стойкостью красителя в данном сополимере к действию непрерывного лазерного излучения [2].

Анализ кинетических кривых показал, что в данном сополимере кинетика обесцвечивания может быть описана уравнением первого порядка, в то время как в остальных матрицах процесс обесцвечивания носит неэкспоненциальный характер и может быть рассмотрен как сумма кинетических процессов с разными скоростями. Поскольку не обнаружено прямой корреляции между фотостойкостями самой матрицы и красителя в ней, то основным фактором, определяющим стойкость красителя, является его взаимодействие с макромолекулами окружающей среды.

Обнаружено, что наряду с уменьшением оптической плотности в максимуме полосы происходит усиление поглощения в области 280–420 нм (рис. 2), что может быть вызвано образованием фотопродукта. Фотопродуктом, по-видимому, является полувосстановленная форма красителя [3].

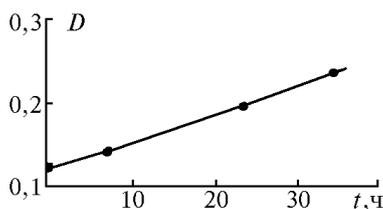


Рис. 2. Зависимость оптической плотности сополимера ФА–БА с красителем РС на $\lambda = 400$ нм от времени УФ облучения

Представляет интерес исследование влияния условий синтеза на фотостойкость красителя в ПЛС с целью определения наиболее оптимального режима их получения. Результаты исследования фотодеструкции красителя РС в сополимере ФА–БА–МАК (91:7:2), синтезированном при разных условиях, приведены на рис. 3.

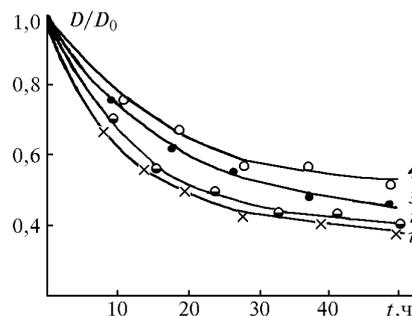


Рис. 3. Влияние условий сополимеризации на кинетику фотообесцвечивания РС в сополимере ФА–БА–МАК (91:7:2):

- 1 – [АДН] = 0,25 мас.%, $T_n = 45^\circ\text{C}$, $T_d = 80^\circ\text{C}$;
- 2 – [АДН] = 0,10 мас.%, $T_n = 65^\circ\text{C}$, $T_d = 80^\circ\text{C}$;
- 3 – [АДН] = 0,10 мас.%, $T_n = 55^\circ\text{C}$, $T_d = 80^\circ\text{C}$;
- 4 – [АДН] = 0,10 мас.%, $T_n = 45^\circ\text{C}$, $T_d = 90^\circ\text{C}$

Наиболее стоек краситель в сополимере, синтезированном при температуре полимеризации 45°C , дополимеризации – 90°C , в присутствии инициатора АДН, взятого в количестве 0,1 мас.%. Увеличение количества инициатора до 0,25 мас.%, а также повышение температуры полимеризации до 65°C приводят к уменьшению фотостойкости красителя.

Подобное влияние можно объяснить тем, что увеличение температуры и количества инициатора в процессе реакции приводит к образованию менее длинных цепей, т.е. к увеличению числа непредельных концевых групп. Последние являются менее стабильными и при облучении УФ-светом образуют больше свободных радикалов, атакующих молекулы красителя и разрушающих их. В то же время увеличению фотостойкости красителя способствуют более полное завершение процессов полимеризации и дополимеризации и, соответственно, уменьшение количества непредельных концевых групп и остаточного мономера.

В табл. 1 представлены результаты исследования радиационной стойкости красителей РС и Р6Ж в сополимерах разного состава. В данном случае наблюдается корреляция между радиационной стойкостью красителя и повышенной радиационной стойкостью самих полифторакрилатных матриц, отмеченной ранее [4].

Таблица 1

Радиационная стойкость РС и Р6Ж в сополимерах

Состав сополимерной матрицы	D/D_0 при дозе облучения, Р					
	Р6Ж			РС		
	10^6	$6 \cdot 10^6$	$17 \cdot 10^6$	10^6	$6 \cdot 10^6$	$17 \cdot 10^6$
ФА–МАК (95:5)	0,97	0,93	0,86	–	0,74	0,56
ФА–ТАИЦ (98:2)	0,92	0,89	0,78	–	–	–
ФА–БА–МАК (96:3:1)	–	–	–	1,00	0,96	0,89
ФА–БА–МАК (93:5:2)	–	–	–	0,97	0,87	0,79
ФА–БА–МАК (91:7:2)	0,91	0,90	0,89	1,00	0,98	0,96
ММА–МАК (90:10)	0,74	0,63	0,58	0,96	0,90	0,77

Атмосферо-, тепло- и морозостойкость РС и Р6Ж в сополимерах

Состав сополимерной матрицы	D/D_0					
	РС			Р6Ж		
	ДКСТВ-6000	$T = 50^\circ\text{C}$	$T = -50^\circ\text{C}$	ДКСТВ-6000	$T = 50^\circ\text{C}$	$T = -50^\circ\text{C}$
ФА–БА (95:5)	0,33	1,00	1,00	–	0,85	–
ФА–МАК (95:5)	0,26	0,95	–	0,18	–	1,00
ФА–БА–МАК (96:3:1)	0,13	0,90	1,00	–	–	–
ФА–БА–МАК (93:5:2)	0,23	0,83	0,96	–	–	–
ФА–БА–МАК (91:7:2)	0,30	0,91	1,00	0,34	–	–
ММА–МАК (90:10)	0,18	0,87	0,91	0,19	0,80	0,85

Другие эксплуатационные характеристики ПЛС: атмосферо-, тепло- и морозостойкость красителей в матрицах на основе сополимеров ФА и ММА – приведены в табл. 2. Как видно из табл. 2, действие атмосферных факторов приводит к значительной деструкции красителей, зависящей от химического состава полимерной матрицы и от степени очистки исходного мономера. Наибольшей атмосферостойкостью красители РС и Р6Ж характеризуются в сополимере ФА–БА–МАК (91:7:2), при использовании химически чистых мономеров с применением очистки исходной мономерной смеси мембраной МФЦ N 2.

Результаты исследования стойкости красителей к действию высоких и низких температур ($+50^\circ\text{C}$ и -50°C) продемонстрировали достаточно высокую тепло- и морозостойкость красителей в сополимерах на основе ФА, в большинстве случаев превосходящую их тепло- и морозостойкость в сополимере ММА–МАК.

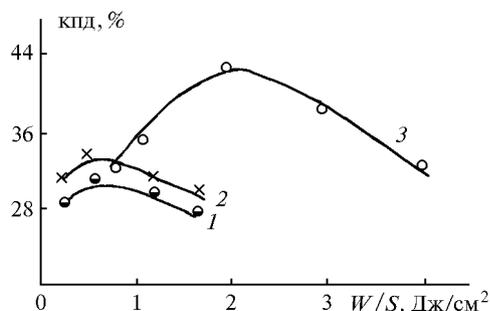


Рис. 4. Зависимость КПД генерации ПЛС на основе родаминов в сополимере ФА–БА от плотности энергии излучения накачки: 1 – РС; 2 – Р6Ж; 3 – Р4С. Концентрация красителей $1,8 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Проведено исследование зависимости КПД генерации от плотности энергии излучения накачки (рис. 4). Для всех красителей данная зависимость носит экстремальный характер: значение КПД максимально при определенном значении плотности энергии излучения накачки и уменьшается при дальнейшем увеличении W/S .

Наблюдаемое падение КПД генерации, вероятно, связано с нелинейным рассеянием излучения в боковые направления, а также с протеканием фотохимических процессов в активной среде [5]. При этом наиболее стабильным красителем является Р4С, который начинает разрушаться лишь при $W/S = 2 \text{ Дж/см}^2$, в отличие от РС и Р6Ж, деструкция которых начинается уже при $W/S = 0,5 \text{ Дж/см}^2$. Последнее подтверждается и результатами исследования ресурсных характеристик ПЛС на основе сополимеров ФА. Были исследованы ПЛС из окрашенного родаминами сополимера ФА–БА. Краситель Р4С выдерживал до 23000 импульсов при энергии излучения 7,5 МДж, РС – 13500 импульсов при $W = 7 \text{ МДж}$ и Р6Ж – 3800 импульсов при $W = 2 \text{ МДж}$.

1. Бондар И.В., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. и др. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. N 12. С. 2455–2464.
2. Корягина Е.Л., Серова В.Н., Гореленко А.А. и др. // Журнал прикл. спектроскопии. 1990. Т. 53. N 6. С. 1003–1006.
3. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия, 1986. 128 с.
4. Корягина Е.Л., Серова В.Н., Архиреев В.П. и др. Радиационная стойкость и структура (со)полимеров фторалкилметакрилатов. М., 1994. 12 с. Деп. в ВИНТИ 28.11.97, N 2734-В94.
5. Батище С.А., Ганжа В.А., Малевич Н.А. и др. // Журнал прикл. спектроскопии. 1983. Т. 39. N 6. С. 934–938.

E.L. Koryagina, V.P. Arkhireev. The Influence of Polymer Matrix Chemical Structure on Resistance of Laser Dye Introduced into it, to External Factors Action.

The influence of the chemical structure of the fluoracrylate polymer matrix and the synthesis conditions on the laser dyes stability under influence of sources of UV- and visible light, γ -radiation, and temperatures from $+50^\circ\text{C}$ to -50°C have been investigated. The optimal chemical composition of the polymer matrix and the synthesis conditions are determined. It is found, that rhodamine dyes are more stable in the fluoracrylate copolymers.