

**В.Н. Серова, А.А. Васильев, Л.Н. Шмотова, Н.А. Николаева,  
В.П. Архиреев, А.К. Наумов, В.В. Семашко**

## **НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО ПОЛУЧЕНИЯ АКТИВНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД НА КРАСИТЕЛЯХ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ**

Приведены результаты исследований фотостойкости и спектрально-генерационных свойств активных лазерных сред на основе органических красителей – родамина-6Ж и кумарина-7 в сополимере метилметакрилата с метакриловой кислотой, модифицированном рядом производных мочевины. Для объяснения обнаруженного фотостабилизирующего действия данных соединений изучены их свойства, а также влияние на кинетические и результирующие параметры сополимеризационного процесса.

Активные среды лазеров на красителях в твердых полимерных растворах, имея целый ряд эксплуатационных, технологических и экологических преимуществ по сравнению с жидкими, на протяжении ряда лет привлекают внимание исследователей в области лазерной оптики [1–6]. Вместе с тем одной из основных проблем, от успешного решения которой зависит возможность широкого практического применения лазеров с полимерными активными элементами, является увеличение их ресурсных характеристик, что связано с необходимостью поиска путей повышения фото-химической стойкости полимерных активных лазерных сред (ПАЛС).

Как показано в [4, 6], фотостойкость ПАЛС, так же как и их спектрально-генерационные характеристики, определяется не только свойствами органического красителя, но и в значительной степени природой полимерной матрицы и вводимых в нее модифицирующих добавок. Ранее нами [7–10] была обнаружена возможность повышения фото-стойкости ПАЛС на основе родамина-6Ж в сополимере метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) за счет введения в его состав небольших количеств солей металлов или некоторых элементоорганических соединений, что при использовании данных ПАЛС в качестве рабочих веществ перестраиваемого лазера ЛКИ-301 [5, 11] позволило заметно увеличить ресурс его работы.

Настоящая статья посвящена продолжению исследований фотостойкости и спектрально-генерационных свойств ПАЛС на основе родамина-6Ж (изобутирата) и кумарина-7 в сополимере ММА – МАК с различными модифицирующими добавками, а также изучению влияния последних на основные кинетические и результирующие параметры сополимеризации ММА с МАК в плане выявления возможности целенаправленного конструирования структуры сополимера и тем самым управления процессом синтеза ПАЛС, обладающих повышенной фотостойкостью и другими ценными эксплуатационными свойствами.

В качестве модифицирующих добавок в работе был исследован ряд производных мочевины, а именно: N, N'-дифенилмочевина (ДФМ), N, N'-дифенилтиомочевина (ДФТМ), гексаметилен-N, N'-бис (тетраоксиэтил-мочевина) (ГМБМ) и N, N'-пентаметилен-бензоилтиомочевина (ПБТМ). Выбор данных соединений обусловлен тем, что, как известно из [2], органические соединения, содержащие аминогруппы, способны ингибировать цепные (фото)окислительные процессы за счет взаимодействия с пероксирадикалами, а серосодержащие органические соединения – за счет разрушения гидропероксидов без образования радикалов.

Характеристика исходных веществ, условия синтеза ПАЛС, а также методики определения кинетических параметров сополимеризационного процесса аналогичны описанным нами ранее в [13]. Концентрация вводимых добавок варьировалась в пределах от 0,002 до 0,120 мол.%, в зависимости от их растворимости в исходных мономерах. Концентрация красителей соответствовала  $2 \cdot 10^{-4}$  моль/л, а массовое соотношение ММА:МАК составляло 9:1, что, как показано в [5], является оптимальным для получения ПАЛС с заданными оптическими и физико-механическими свойствами.

Спектры поглощения окрашенных образцов и коэффициент спектрального светопропускания бесцветных регистрировались соответственно на спектрофотометрах СФ-18 и СФ-46. Для исследования фотостойкости образцы толщиной 1 мм подвергались облучению полным светом ртутно-кварцевой лампы ПРК-2. При исследовании генерационных свойств ПАЛС использовалась квазипродольная схема накачки излучением второй гармоники лазера на АИГ: Nd ( $\lambda = 532$  нм) для ПАЛС на основе родамина-6Ж в сополимере и третьей гармоники этого лазера ( $\lambda = 355$  нм) для ПАЛС на основе кумарина-7 в сополимере,  $t_{и} = 12$  нс с частотой следования импульсов 1 Гц и энергией 4,5 мДж. Образцы помещались в резонатор длиной 12,5 см с двумя плоскими зеркалами с  $R_1 \sim 99\%$  и  $R_2 = 20\%$ . Ресурс работы определялся по числу импульсов до снижения энергии генерации вдвое. Излучением данного лазера осуществлялось также возбуждение люминесценции образцов. Лазер работал в моноимпульсном режиме. Плотность потока лазерного излучения составляла при этом 1 мДж/см<sup>2</sup>. Регистрация спектров люминесценции осуществлялась на автоматизированном спектральном комплексе.

Для исследования лазерной стойкости образцов использовалось излучение второй гармоники данного лазера с  $t_{и} = 10$  нс и частотой следования импульсов 12 Гц. Оптическая схема установки для исследования лазерной стойкости приведена нами ранее в работе [9]. Критерием лазерной стойкости являлось количество импульсов  $N$ , выдерживаемых образцом до возникновения разрушения при постоянной плотности энергии излучения, равной 0,5 и 0,63 Дж/см<sup>2</sup>.

ИК-спектры исходных смесей веществ и сополимера снимали на спектрофотометре «Spectrum-75JR».

Исследования спектрально-люминесцентных свойств не выявили существенного влияния модифицирующих добавок на спектры поглощения и люминесценции красителей в сополимере. При этом в случае родамина-6Ж  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{пог}} = 532\text{--}533$  нм,  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{люм}} = 551\text{--}552$  нм, а в случае кумарина-7  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{пог}} = 450\text{--}451$  нм,  $\lambda_{\text{макс}}^{\text{люм}} = 495\text{--}497$  нм. Значение молярного коэффициента экстинкции  $\epsilon$  красителей в модифицированном сополимере мало отличалось от  $\epsilon$  в контрольном и соответствовало данным, приведенным в работе [5].

Влияние добавок на кинетику фотообесцвечивания родамина-6Ж в сополимере представлено на рис. 1 в виде зависимостей относительного изменения оптической плотности в максимуме полосы поглощения окрашенных образцов –  $D/D_0$  от времени их облучения ( $D_0$  и  $D$  – оптическая плотность соответственно до и после облучения). Как видно из кинетических кривых, наблюдается фотостабилизирующее действие добавок на родамин-6Ж в сополимере, возрастающее в ряду: ГМБМ < ДФМ < ДФТМ < ПБТМ. Причем наиболее заметный фотостабилизирующий эффект, обнаруженный при использовании в качестве добавок ДФТМ и ПБТМ, проявляется с первых часов облучения. Так, например, за 10 ч облучения снижение величины  $D$  красителя в контрольном сополимере достигает 45%, тогда как в сополимере с добавками ПБТМ и ДФТМ за это время облучения снижение  $D$  составляет всего соответственно 5 и 10%.

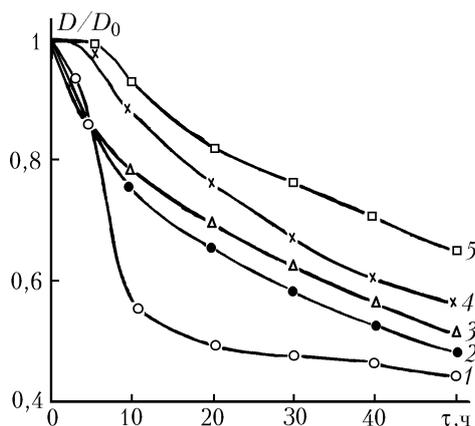


Рис. 1. Кинетические кривые фотообесцвечивания родамина-6Ж в сополимере MMA–MAK с модифицирующими добавками: 1 – без добавок; 2 – ГМБМ; 3 – ДФМ; 4 – ДФТМ; 5 – ПБТМ. Концентрация добавок – 0,004 мол.%

Как показали экспериментальные данные, аналогичное фотостабилизирующее действие выбранные модификаторы оказывают и на кумарин-7 в сополимере, а также и на бесцветный сопо-

лимер. О фотостойкости сополимера судили по относительному изменению вязкости его растворов в диметилформамиде – отношению  $\eta/\eta_0$ , по которому можно определить число разрывов макроцепей под воздействием облучения, а также по относительному изменению коэффициента светопропускания бесцветного сополимера –  $K/K_0$  на длине волны  $\lambda = 300$  нм, на которой снижение значения коэффициента  $K$  в процессе облучения образцов было более существенным.

На рис. 2 показаны зависимости  $\eta/\eta_0$  и  $D/D_0$  для окрашенного сополимера и  $K/K_0$  для бесцветного, найденные за 20 ч облучения образцов, от концентрации в них ДФТМ. По увеличению значения  $D/D_0$  видно, что с увеличением концентрации ДФТМ происходит увеличение фотостойкости обоих красителей в сополимере. При этом возрастает и фотостойкость сополимера – увеличивается значение  $\eta/\eta_0$ , т.е. снижается число разрывов макроцепей сополимера под воздействием облучения. При увеличении содержания ДФТМ за то же время облучения меньше изменяется и коэффициент  $K$  бесцветного сополимера. Близкий к симбатному характер приведенных зависимостей свидетельствует о том, что повышенная фотостойкость красителей, наблюдающаяся в модифицированном сополимере, в значительной степени является следствием повышения за счет модификации фотостойкости данного бесцветного сополимера как полимерной матрицы, в которую введен краситель.

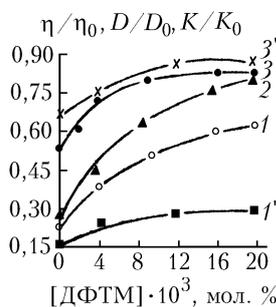


Рис. 2. Зависимости относительного изменения вязкости растворов окрашенного сополимера ММА с МАК  $\eta/\eta_0$  (1, 1'), коэффициента светопропускания бесцветного сополимера  $K/K_0$  (2) и оптической плотности красителей в сополимере  $D/D_0$  (3, 3') за 20 ч облучения от концентрации в сополимере ДФТМ. 1, 3 – краситель родамин-6Ж; 1', 3' – краситель кумарин-7

Влияние добавок на лазерную стойкость сополимера отражено в табл. 1, где представлено значение  $N/N_K$  ( $N_K$  и  $N$  – количество импульсов, выдерживаемых до разрушения образцом соответственно контрольного и модифицированного сополимера). Как следует из полученных данных, существенное увеличение лазерной стойкости сополимера (~ в 60 раз) наблюдается лишь при введении в него добавок ДФТМ и ПБТМ в количестве соответственно 0,004–0,016 мол.% и 0,016–0,120 мол.%.

Т а б л и ц а 1

Влияние модифицирующих добавок на лазерную стойкость сополимера ММА с МАК

Концентрация добавки $\times 10^3$ , мол.%	$N/N_K$			
	ДФМ*	ДФТМ**	ПБТМ**	ГМБМ*
1,0	1,7	8,3	1,0	1,0
4,0	1,2	13,8	3,3	1,0
10,0	1,0	19,6	4,0	1,2
16,0	1,0	58,5	21,8	9,8
40,0	–	–	62,6	2,8
120,0	–	–	10,8	–

\* Плотность энергии излучения  $0,5 \text{ Дж/см}^2$ .

\*\* Плотность энергии излучения  $0,63 \text{ Дж/см}^2$ .

Для объяснения результатов исследований проведено сравнение ИК-спектров сополимера и модифицирующих добавок, участки которых представлены на рис. 3. В ИК-спектре сополимера наблюдаются характеристические полосы поглощения валентных колебаний С=О-группы ММА и МАК соответственно при  $1720$  и  $1680 \text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения  $\nu_{\text{C=O}}$  в ИК-спектре

ДФМ, так же, как и в ИК-спектре ПБТМ, находится при  $1650\text{ см}^{-1}$ . В спектре ГБТМ – это широкая полоса поглощения при  $1530\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения  $\nu_{\text{C=S}}$  в спектре ДФТМ проявляется при  $1550\text{ см}^{-1}$ .

Анализируя приведенные данные в соответствии с предложенным в [4] механизмом фотостабилизации, большее фотостабилизирующее действие должно наблюдаться при использовании добавок ПБТМ и ДФМ за счет осуществления колебательной кроссрелаксации между макромолекулами сополимера и молекулами добавки и, тем самым, переноса энергии, т.к. полосы поглощения С=О-группы в ИК-спектрах этих соединений наиболее близки полосам поглощения  $\nu_{\text{C=O}}$  звеньев МАК сополимера. Однако, судя по данным экспериментов, фотостабилизирующее влияние ДФМ менее значительно, чем ДФТМ и ПБТМ. Поэтому более выраженное фотостабилизирующее действие ДФТМ и ПБТМ можно объяснить большей способностью этих соединений ингибировать цепные (фото)окислительные процессы путем взаимодействия с пероксирадикалами и разрушения гидропероксидов [12], т.к. они являются производными аминов и в то же время серосодержащими органическими соединениями. Вместе с тем наибольшее фотостабилизирующее действие добавок ПБТМ, по-видимому, проявляется как за счет ингибирования, так и за счет тушения возбужденных состояний по механизму переноса энергии.

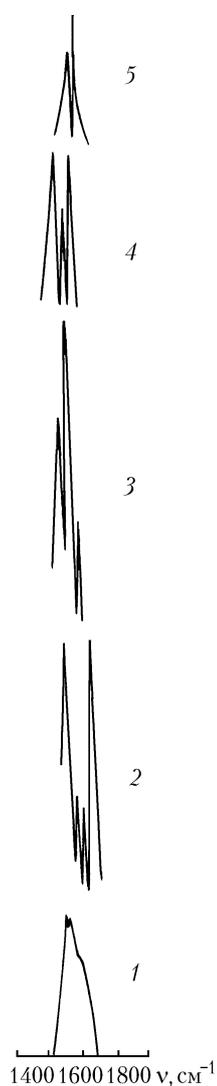


Рис. 3. Участки ИК-спектров: 1 – ГМБМ; 2 – ПБТМ; 3 – ДФТМ; 4 – ДФМ; 5 – сополимер ММА с МАК

Можно было предположить, что наличие в составе ПБТМ большего, чем в составе других модификаторов числа, активных функциональных групп будет проявляться и во влиянии ПБТМ на кинетику сополимеризационного процесса, включая и межмолекулярное взаимодей-

ствии в исходных мономерных смесях. На непосредственное участие молекул ПБТМ в межмолекулярном взаимодействии уже на стадии приготовления исходных смесей указывают результаты спектроскопических исследований. Так, в ИК-спектре смесей ПБТМ с МАК обнаружено появление новой, отсутствующей в спектрах индивидуальных соединений, полосы поглощения при  $1545\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям  $\nu_{\text{COO}}$ , что можно объяснить образованием водородных связей между протоном  $\text{COOH}$ -группы МАК и карбонильным кислородом МАК в молекуле ПБТМ, а также между протоном  $\text{NH}$ -группы ПБТМ и карбонильным кислородом в молекуле МАК. Как следует из кинетических исследований, это находит отражение на сополимеризационной активности мономеров и тем самым на структуре получаемого сополимера.

Т а б л и ц а 2

Влияние ПБТМ на константы сополимеризации ММА ( $r_1$ ) и МАК ( $r_2$ )

Добавка	$r_1$	$r_2$	$r_1 \cdot r_2$
Без добавки	$0,70 \pm 0,03$	$1,77 \pm 0,36$	1,24
ПБТМ	$0,54 \pm 0,03$	$1,95 \pm 0,49$	1,05

Концентрация ПБТМ равна 0,02 мол. %.

Влияние ПБТМ на константы сополимеризации ММА и МАК отражено в табл. 2. При введении в сополимеризующуюся систему ПБТМ наблюдается уменьшение величины произведения констант сополимеризации  $r_1 \cdot r_2$ , что, как известно [14], указывает на возрастание тенденции к чередованию эфирных и кислотных звеньев в образующемся сополимере, т.е. создаются наиболее благоприятные условия для межмолекулярных контактов с участием активных групп сополимера и модификатора и, таким образом, для более эффективного переноса энергии с макроцепей сополимера на молекулы добавки, что, по-видимому, и объясняет более эффективную фотостабилизацию полимерной матрицы и, соответственно, введенного в нее красителя. В этой связи эффективность фотостабилизации ПАЛС определяется не только специфическими свойствами модифицирующих добавок, но и тем влиянием, которое они оказывают на кинетические параметры процесса синтеза ПАЛС, определяющие регулярность структуры образующегося сополимера.

Исследования генерационных свойств, проведенные для ПАЛС на основе родамина-6Ж в сополимере ММА с МАК, показали, что ресурс работы ПАЛС за счет модификации сополимера добавками ПБТМ увеличивается не менее чем в 13 раз. В то же время при введении в сополимер такого традиционного фотостабилизатора, как бензон ОМ, увеличения ресурсных характеристик не наблюдается.

1. Иванова Т.Ф., Вотинов М.П., Докунина А.Ф. // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1981. Т. 45. № 4. С. 662–665.
2. Безродный В.И., Пржонская О.В., Тихонов Е.А. // Квантовая электроника. 1982. Т. 9. № 12. С. 2455–2466.
3. Бураков В.С., Васильев Н.Н., Гореленко А.Я., Шкадаревич А.П. // Доклады АН БССР. 1982. Т. 26. № 12. С. 1085–1087.
4. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физич. 1987. Т. 51. № 8. С. 1387–1398.
5. Денисов Л.К., Дьячков А.И., Кристалева В.Н. и др. // Пласт. массы. 1987. № 12. С. 22–23.
6. Барашков Н.Н., Ярославцев В.Т., Муравьева Т.М. и др. // ЖПС. 1993. Т. 58. № 3. С. 386–393.
7. Серова В.Н., Васильев А.А., Дубинский М.А. и др. // Квантовая электроника. Киев: Наукова думка, 1992. Вып. 43. С. 45–49.
8. Серова В.Н., Васильев А.А., Черкасова О.А. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 3. С. 269–273.
9. Серова В.Н., Васильев А.А., Дубинский М.А. и др. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 6. С. 721–726.
10. Serova V.N., Vasil'ev A.A., Koryagina E.L. et al. // Advanced Solid-State Lasers and Compact Blue-Green Lasers: Technical Digest. OSA. Washington. 1993. V. 2. P. 173–175.
11. Жильцов В.И., Климаншина А.Г., Мнускин В.Е. и др. // ЖПС. 1986. Т. 45. № 1. С. 35–39.
12. Шляпников Ю.А., Киришкин С.Т., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.
13. Серова В.Н., Васильев А.А., Шмотова Л.Н. и др. // ЖПХ. 1993. Вып. 10. С. 2371–2374.
14. Хэм Д. Сополимеризация. М.: Химия, 1971. 609 с.

V.N. Serova, A.A. Vasil'ev, L.N. Shmotova, N.A. Nikolaeva, V.P. Arkhireev, A.K. Naumov, V.V.Semashko. **Some Aspects of Purposeful Production of Active Laser Dye Media in Polymer Moulds.**

The results are presented of research of the photostability and spectral-generating properties of active laser media based on organic dyes – rhodamine 6G and coumarin 7 – in the methylmethacrylate with methacrylic acid copolymer, modified by a number of urea derivatives.

The properties of the revealed photostabilizing effect of the given compounds as well as their impact on the kinetic and resulting characteristics of the copolymerization process were studied.