

В.Н. Серова, А.А. Васильев, О.А. Черкасова, Н.А. Мукменева, В.П. Архиреев

О ВКЛАДЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В ГЕНЕРАЦИОННУЮ ФОТОСТАБИЛЬНОСТЬ АКТИВНЫХ ЛАЗЕРНЫХ СРЕД НА КРАСИТЕЛЯХ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

Получены и проанализированы экспериментальные данные по влиянию модификации сополимера метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) на генерационную фотостабильность активных лазерных сред на основе родамина 6Ж в данном сополимере. В качестве модификаторов использовались соли металлов органических и неорганических кислот, а также элементоорганические (*N*- и *P*-содержащие) соединения. Исследовано межмолекулярное взаимодействие в смеси МАК+краситель (модификатор), установлены закономерности влияния красителя и модификатора на сополимеризационную активность ММА и МАК в процессе их блочной радикальной сополимеризации. Сделан вывод о существенной зависимости ресурсных характеристик полимерных АЛС на красителях от того влияния, которое краситель и модификатор оказывают на кинетические и результирующие параметры полимеризационного процесса, в том числе и на межмолекулярное взаимодействие в исходных смесях и образующихся полимерах.

Работы, связанные с целенаправленным синтезом активных лазерных сред (АЛС) на основе красителей в полимерных матрицах, обладающих высокой фотохимической стойкостью, являются актуальными, т.к. могут способствовать расширению области применения лазеров на красителях. В этом плане большой интерес представляет исключительная вариабельность полимерных систем, обусловленная возможностью химической и физической модификации известных полимеров, позволяющая создавать материалы с заранее заданными свойствами.

В [1, 2] продемонстрирована возможность значительного увеличения фотостойкости АЛС на красителях в полиметилметакрилате (ПММА) за счет его модификации добавками спиртов и эфиров.

В настоящей статье в качестве полимерной матрицы использовался сополимер метилметакрилата (ММА) с метакриловой кислотой (МАК) с соотношением сомономеров 9:1, который в целях получения на красителях АЛС с повышенной фотостойкостью модифицировали небольшими количествами солей металлов.

Активные элементы (АЭ) на основе родамина 6Ж (изобутирата) в данном сополимере, представляющие собой шайбы с оптическими поверхностями диаметром 50 и толщиной 8 мм, были испытаны в лазере ЛКИ-301 (без сканирования) при использовании в качестве накачки излучения второй гармоники лазера на АИГ:Nd ($\lambda = 532$ нм, $P = 3$ мВт, частота следования импульсов – 12,5 Гц). Генерационные характеристики АЭ на основе родамина 6Ж в контрольном сополимере ММА с МАК и сополимере, модифицированном азотнокислым церием, карбонатом эрбия, а также метакрилатом свинца, приведены в таблице.

Генерационные характеристики АЭ на основе родамина 6Ж* в контрольном и модифицированном сополимерах ММА с МАК

Модификатор**	КПД, %	Ресурс работы, имп.
Без модификатора	25	1750
Ce(NO ₃) ₃	24	2900
Er ₂ (CO ₃) ₃	24	2600
Pb МАК	25	2250

* Концентрация родамина 6Ж – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л;

** Концентрация модификатора 0,5 мас. %.

Как видно из представленных в таблице данных, модификация сополимера позволила ~ в 1,7 раза повыситься ресурс работы АЭ, который определялся по числу импульсов до снижения энергии генерации вдвое. КПД генерации при этом практически не изменялся.

Дальнейшие исследования, проведенные нами в данном направлении, показали, что более существенного увеличения генерационной фотостабильности АЭ примерно в 10–13 раз можно достичь путем модификации сополимера ММА с МАК некоторыми элементоорганическими соединениями, например, производными бензоилтиоцаната и аминов. Это иллюстрирует рис. 1, на котором приведена зависимость ресурса работы АЭ (N) от содержания в полимерной матрице добавок 1- N , N -пентаметилен-3-бензоилтиомочевины (ПБТМ). В качестве модифицирующих добавок были опробованы также Бензон ОМ и Стафор II – сложные ароматические эфиры фенилфосфорной кислоты, известные как свето- и термостабилизаторы для многих полимеров [3]. Однако заметного стабилизирующего эффекта они не дали.

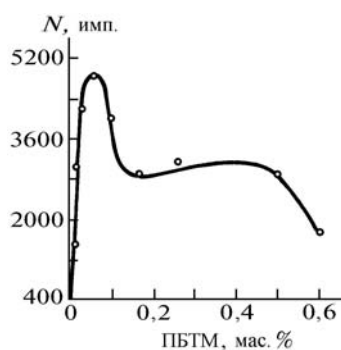


Рис. 1. Зависимость ресурса работы (N) АЭ на основе родамина 6Ж (изобутирата) в сополимере ММА–МАК от содержания в нем добавок ПБТМ. Концентрация красителя – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л

Анализ экспериментальных данных для большинства случаев не выявил корреляции фотостабильности полимерных АЛС с оптическими и вязкоупругими свойствами полимерной матрицы, а также со способностью вводимых в нее в качестве модификаторов N - и P -содержащих соединений обрывать окислительные цепи путем взаимодействия со свободными радикалами и разрушать гидроперекиси без образования радикалов. Вместе с тем наблюдалась взаимосвязь фотостойкости красителя в полимерной матрице с фотостойкостью данного полимера, в который этот краситель вводится.

Так, на рис. 2 приведены кинетические кривые фотообесцвечивания родамина 6Ж в модифицированном и контрольном сополимерах в процессе их облучения светом ртутно-кварцевой лампы ПРК–2, а также соответственное снижение вязкости растворов данных сополимеров, по которому можно определить число разрывов полимерных цепей под воздействием облучения. Как следует из полученных данных, более высокую фотостойкость краситель обнаруживает в более фотостабильной (модифицированной) матрице, характеризующейся меньшим числом разрывов макроцепей.

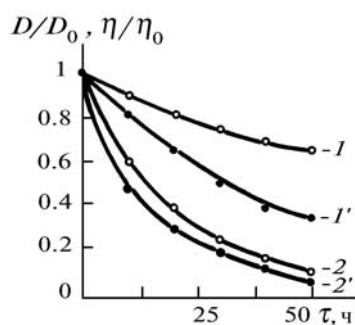


Рис. 2. Зависимости изменения относительной оптической плотности родамина 6Ж в модифицированном (1) и контрольном (2) сополимерах ММА–МАК и относительной вязкости растворов модифицированного (1') и контрольного (2') сополимеров от времени облучения. Концентрация красителя – $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Модификатор – ПБТМ (0,05 мас. %). Растворитель – диметилформамид

Оказалось также, что обеспечивающие фотостабилизирующий эффект соединения содержат в своем составе активные группы, способные к образованию не только ван-дер-ваальсовых, но и водородных и других межмолекулярных связей. В этой связи представляло

интерес исследование межмолекулярного взаимодействия в сложной системе полимер – краситель – модификатор, которое целесообразно было начать с мономерных смесей, а именно, с системы МАК + краситель, т.к. активирование красителем, как и модификация сополимера, осуществляется в процессе его синтеза – путем растворения красителя и модификатора в исходных мономере и, как правило, в МАК (в ММА они растворяются гораздо хуже).

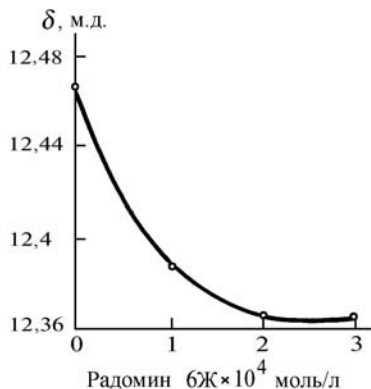
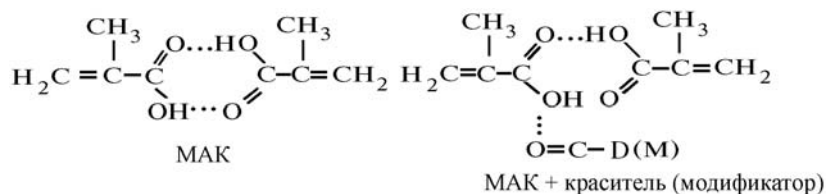


Рис. 3. Влияние родамина 6Ж на резонансные сигналы протонов COOH–группы МАК

В соответствии с данными по химическим сдвигам ПМР–спектра МАК (рис. 3) при растворении в ней родамина 6Ж резонансные сигналы протонов COOH–групп МАК испытывают смещение в сильные поля (диамагнитный сдвиг). При этом, по-видимому, происходит разрушение части циклических димеров кислоты, в форме которых она всегда существует в массе, с возникновением водородных связей между протоном COOH–группы МАК и кислородом C=O–группы красителя. Как показали исследования, при растворении в МАК наряду с красителем и модификатором, последний конкурирует с красителем за образование с молекулами МАК водородных или других, например, донорно-акцепторных, связей:



Из данных расчета констант сополимеризации ММА и МАК, выполненного по методу Кельвина–Тюдоса [4], найдено, что в присутствии родамина 6Ж заметно снижается сополимеризационная активность МАК в процессе ее блочной радикальной сополимеризации с ММА, что проявляется в заметном уменьшении константы сополимеризации МАК (r_2) с увеличением концентрации красителя в исходной смеси, в то время как константа сополимеризации ММА (r_1) существенно не изменяется (рис. 4) – взаимодействие родамина 6Ж с МАК более сильное, чем с ММА. Было установлено также, что на константы сополимеризации мономеров аналогичное влияние оказывают и многие из используемых модификаторов. Таким образом, в составе получаемого окрашенного сополимера количество блоков кислоты будет уменьшаться, а число чередующихся сомономерных звеньев – возрастать с увеличением содержания красителя или модификатора в исходных мономерных смесях.

Исходя из этих результатов, известный так называемый «эффект клетки» [5] – повышение фотостойкости родамина 6Ж. в сополимере ММА с МАК с увеличением в нем содержания МАК – может быть связан с усилением межмолекулярного взаимодействия как за счет увеличения числа Н–связей, так и за счет большей регулярности микроструктуры сополимера, увеличивающей возможность меж-молекулярного взаимодействия. Это взаимодействие – «клетка», по-видимому, возникает уже в мономерных композициях и сохраняется в образующемся сополимере.

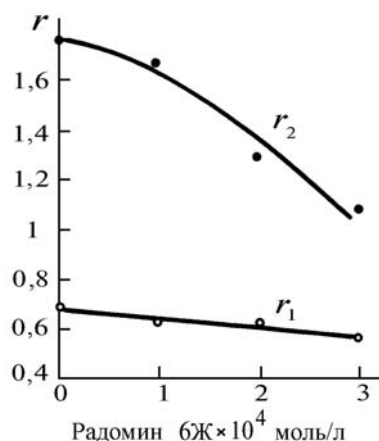


Рис. 4. Влияние родамина 6Ж на константы сополимеризации ММА (r_1) и МАК (r_2)

С этих позиций наблюдаемое повышение фотостойкости родамина 6Ж в сополимере ММА с МАК, модифицированном вышеуказанными соединениями, и за счет этого увеличение генерационной фотостабильности АЭ на их основе можно объяснить не только специфическим стабилизирующим действием молекул модификатора на сополимер и краситель, но и тем положительным влиянием, которое, как было установлено, они оказывают на композиционную однородность и микроструктуру сополимера, включая его стереорегулярность, что и создает наиболее благоприятные условия для межмолекулярных контактов, для формирования более совершенной (бездефектной) надмолекулярной структуры сополимера.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что ресурсные характеристики полимерных АЛС на красителях существенным образом зависят от того влияния, которое краситель и модификатор оказывают на кинетические и результирующие параметры полимеризационного процесса, в том числе и на межмолекулярное взаимодействие в исходных мономерных смесях и образующихся полимерах.

1. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. //Изв. АН СССР. Сер. физич. 1987. Т. 51. № 8. С. 1387–1398.
2. Дюмаев К.М., Маслюков А.П., Матюшин Г.А. и др. //ДАН, 1990. Т. 314. № 5. С. 1154–1157.
3. Химические добавки к полимерам: Справочник /Под ред. И.П. Масловой М.: Химия, 1981. 264 с.
4. Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. М.: Высшая школа, 1984. 160 с.
5. Higuchi F., Muto J. //Phys. Lett. 1981. V. 86 A. № 1. P. 51–53.

Казанский химико-технологический институт

Поступила в редакцию
21 декабря 1992 г.

V.N. Serova, A.A. Vasil'ev, O.A. Cherkasova, N.A. Mukmeneva, V.P. Arkhirev. On a Contribution of Intermolecular Interactions into the Lasing Photostability of Dye-Doped Polymeric Active Media.

Experimental data on the influence of modifications of a copolymer of the methyl-methacrylate (MMA) with methacrylic acid (MAA) on the lasing photostability of Rhodamine-6G-based active media in this copolymer are analyzed. The modifiers used in this study were metal salts of organic and inorganic acids and some elementoorganic (N- and P-containing) compounds. Intermolecular interactions in the mixture of MAA+dye (a modifier) have been investigated. Certain regularities in the influence of a dye and a modifier on the copolymerization activity of MMA and MAA in the process of their block radical copolymerization have been revealed. A conclusion is drawn from these studies on a significant dependence of the dye-doped polymer active laser media lifetime on the influence a dye and a modifier shown on the kinetic and resultant parameters of the polymerization process and on the intermolecular interactions in the initial mixtures and in the polymers being formed.