

Активные среды лазеров на основе окрашенных эпоксидных и триазинсодержащих полимеров

© Ю.В. Коробкин¹, О.И. Сидоров², В.Б. Студенов¹

¹Научно-исследовательский химико-технический институт, 140056 Дзержинский, Московская область, Россия

²Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 117942 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 12 октября 1994 г. В окончательной редакции 27 мая 1997 г.)

Рассмотрены вопросы синтеза активных сред лазеров на основе окрашенных термореактивных полимеров, исследованы их генерационные характеристики.

Разработка активных сред лазеров на основе окрашенных термореактивных полимеров

Одним из актуальных направлений в квантовой электронике является создание перестраиваемых по частоте твердотельных лазеров, в частности на основе окрашенных полимеров [1,2]. Наибольшее применение для этой цели получили активированные красителем термопластичные полимеры, такие как полиметилметакрилат и его модификации, полистирол [1–3]. Перспективными твердотельными активными средами для перестраиваемых лазеров являются также термореактивные полимеры, активированные красителями, к которым относятся эпоксидные полимеры [2,4–6]. Это обусловлено наличием определенных преимуществ применяемых термореактивных полимеров по сравнению с используемыми термопластичными полимерами, что выражается в повышенном значении модуля упругости, твердости и большей теплостойкости. Причем последняя характеристика определяет более широкий температурный диапазон применения активных сред на основе термореактивных полимеров. Увеличению этого диапазона способствует более низкий температурный коэффициент показателя преломления эпоксидных полимеров по сравнению с полиметилметакрилатом. Термореактивные полимеры, активированные красителем, рассматриваются в качестве сред, перспективных для применения в лазерах большой мощности [7].

В связи с этим настоящая работа посвящена разработке активных сред лазеров на основе окрашенных термореактивных полимеров — эпоксидных и перспективных триазинсодержащих полимеров и исследованию их генерационных характеристик.

Эпоксидные полимеры были получены отверждением смеси эпоксидных олигомеров (дианового и алифатического) элементоорганическим отвердителем [8], триазинсодержащие полимеры — отверждением композиции, содержащей ароматический дифункциональный мономер и эпоксидные олигомеры. Триазинсодержащие полимеры, применяемые в качестве матриц высокопрочных

композиатов, характеризуются высокой теплостойкостью, что обусловлено наличием в их химической структуре жестких, термически устойчивых фрагментов следующего строения [9] (рис. 1). Данная структура дает возможность получать оптически прозрачные полимеры с высокими физико-механическими характеристиками и повышенной теплостойкостью. В качестве критерия теплостойкости принимается температура стеклования [10], существенно (на 100–200 К) превосходящая данный параметр у эпоксидных полимеров.

Для активации полимеров использовался ксантовый краситель — родамин С, растворяемый в смеси эпоксидных олигомеров и ароматическом дифункциональном мономере при температуре 343–363 К. Отверждение указанных композиций осуществлялось по температурно-временным режимам, которые обеспечивали полноту отверждения полимеров и сохранение люминесцентных характеристик красителя.

При изучении свойств эпоксидных и триазинсодержащих полимеров определялись следующие характеристики (см. таблицу): плотность методом гидростатического взвешивания; температура стеклования на основе

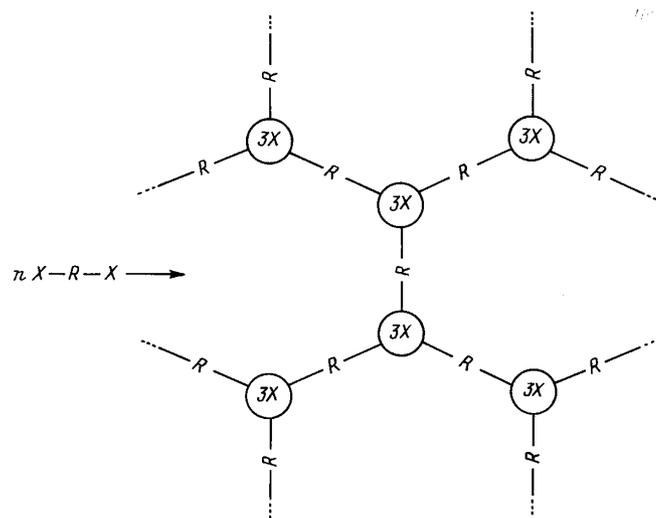


Рис. 1. Схема образования фрагментов химической структуры триазинсодержащих полимеров.

Физико-химические и генерационные характеристики активных сред

Состав полимера	Концентрация красителя, %	Плотность, г/м ³	Температура стеклования, К	Модуль упругости при изгибе, МПа	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	Ширина спектра люминесценции, нм	Центр линии генерации, нм	Дифференцированный КПД, %	Порог разрушения, МВт/см ²
Смесь эпоксидных олигомеров, отвердитель	0.015	1.21	373	2450	0.21	590–615	597	30	275
Смесь эпоксидных олигомеров, отвердитель, ускоритель	0.07	1.21	373	2450	0.21	580–630	600	20	320
Ароматический дифункциональный мономер, эпоксидные олигомеры	0.03	1.28	523	3000	—	580–637	620	25	675
Ароматический дифункциональный мономер, эпоксидные олигомеры	0.033	1.27	503	—	—	585–625	624	20	650

анализа термомеханических кривых [11], полученных с помощью переоборудованного консистометра Хепплера; модуль упругости при изгибе путем замера прогиба образцов при трехточечном изгибе на переоборудованном консистометре Хепплера: теплопроводность методом монотонного режима [12]. Как видно из данных, приведенных в таблице, триазинсодержащие полимеры характеризуются большей плотностью, более высоким значением температуры стеклования и модуля упругости при изгибе по сравнению с эпоксидными полимерами. Необходимо также отметить, что в процессе выбора оптимального состава триазинсодержащих полимеров была показана возможность получения оптически прозрачных триазинсодержащих полимеров с температурой стеклования 593 К. Полученные данные показывают, что активные среды, создаваемые на основе триазинсодержащих полимеров, могут иметь более широкий температурный диапазон эксплуатации и характеризоваться меньшим значением температурного коэффициента показателя преломления по сравнению с известными полимерными активными средами [2,4,6].

Измерения спектров пропускания неактивированных полимеров, полученных с помощью спектрофотометра SPECORD M40, показали, что начиная с 400 нм полимеры прозрачны для излучения видимого диапазона, причем для триазинсодержащих полимеров характерно меньшее поглощение излучения (рис. 2). Спектры пропускания исследуемых активных полимерных сред приведены на рис. 3. Необходимо отметить, что данные спектры представлены без учета влияния Френелевского отражения.

Анализ приведенных спектров пропускания показывает, что для повышения оптических характеристик по-

лимеров и активных сред на их основе (уменьшение поглощения излучения в области накачки и генерации для полимеров, в области генерации для активных сред) необходимы увеличение степени очистки компонентов полимерных композиций, красителя родамин С и оптимизация содержания красителя в активной среде. При этом нужно исключить возможность протекания таких химических реакций красителя с компонентами полимерных композиций, в результате которых изменяются спектральные характеристики красителя.

При исследовании полимерных активных сред было установлено, что краситель вымывается из эпоксидных полимеров при воздействии кипящим этанолом. Для триазинсодержащих полимерных активных сред такое явление не наблюдалось. Это можно объяснить тем, что различные температурно-временные режимы отверждения эпоксидных и триазинсодержащих полимеров обес-

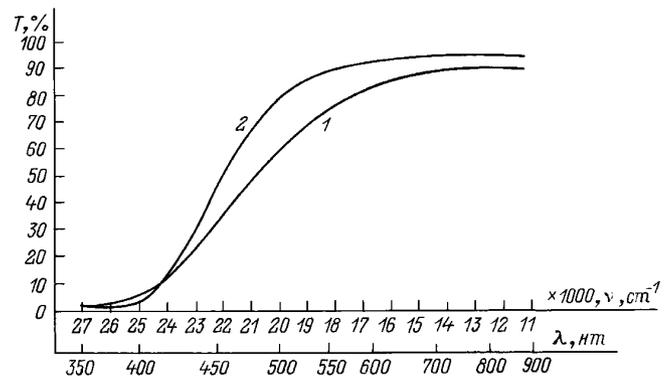


Рис. 2. Спектры пропускания неактивированных полимеров. 1 — эпоксиполимер, толщина $L = 4$ мм; 2 — триазинсодержащий полимер, толщина $L = 4$ мм.

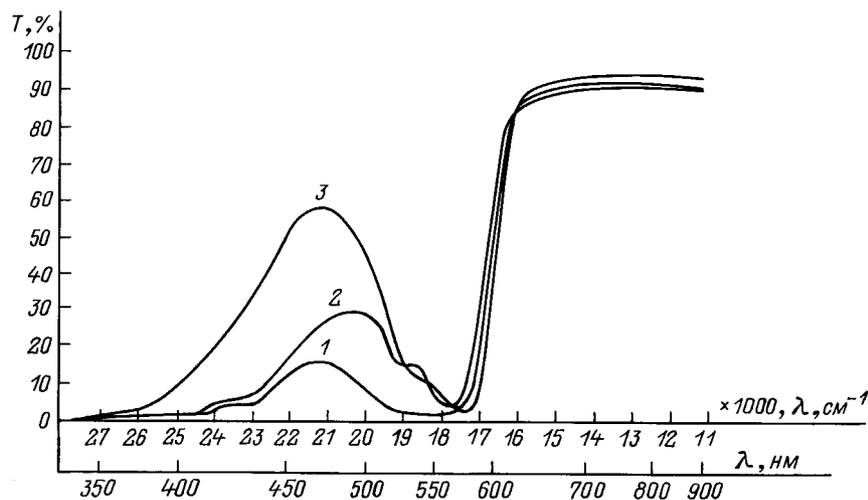


Рис. 3. Спектры пропускания полимеров, активированных красителем родамин С. 1 — эпоксиполимер на основе смеси эпoxidных олигомеров, отвердителя, ускорителя, $L = 3.5$ мм, концентрация красителя $C = 0.07\%$; 2 — эпоксиполимер на основе смеси эпoxidных олигомеров, отвердителя, $L = 5$ мм, концентрация красителя $C = 0.015\%$; 3 — триазинсодержащий полимер на основе ароматического дифункционального мономера, $L = 4.5$ мм, концентрация красителя $C = 0.03\%$.

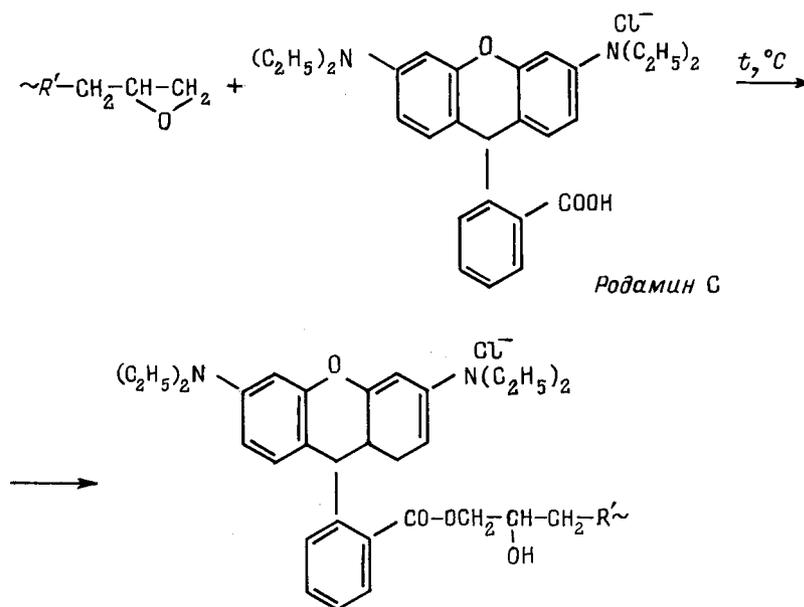


Рис. 4. Схема химической реакции взаимодействия эпoxidного олигомера с ксантеновым красителем родамин С.

печивают образование твердого раствора родамина С в эпoxidных полимерах и дают возможность химически связать краситель при получении триазинсодержащих полимеров за счет взаимодействия карбоксильной группы красителя с эпoxidными олигомерами с образованием сложноэфирной группы [6] (рис. 4).

Химическое связывание красителя с триазинсодержащими полимерами дает возможность получать активные среды с более равномерным (на молекулярном уровне) распределением красителя в объеме полимера, что приводит к повышению фотостойкости и увеличению ресурса используемых активных сред.

Исследование генерационных свойств полимеров, активированных красителем

Схема экспериментальной установки, которая изменялась для исследования генерационных характеристик полимерных активных сред, приведена на рис. 5. Активированный красителем полимерный образец 17 прямоугольного сечения помещался в центр резонатора Фабри–Перо длиной ~ 10 см, образованного зеркалами 18, 19 с коэффициентами отражения 99.5 и 50% соответственно на длине волны $\lambda = 600$ нм. Оптическая накачка образца производилась излучением второй гар-

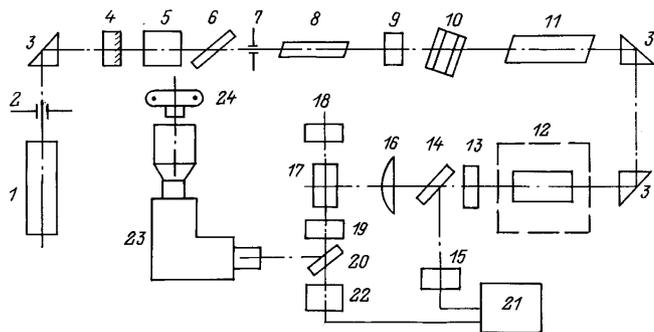


Рис. 5. Схема экспериментальной установки.

моники импульсного лазера 1 с диафрагмой 2 на концентрированном неодимовом фосфатном стекле (КНФС), состоящего из задающего генератора и усилителя. Длина волны накачки $\lambda_H = 530$ нм.

Основным элементом задающего генератора (ЗГ) является активный элемент 8 (АЭ) из КНФС диаметром 6 мм и длиной 100 мм, помещенный в квантрон типа К 301Б. Плоский резонатор Фабри–Перо образован диэлектрическими зеркалами 4 и 9 с коэффициентами отражения 99,8 и 20% на длине волны генерации $\lambda = 1055$ нм. Длина резонатора ~ 1 м. Модуляция добротности резонатора задающего генератора осуществлялась с помощью пассивного затвора на основе кристалла LiF (5), легированного Fe с начальным пропусканием 20%. Для селекции поперечных мод в резонатор вводилась диафрагма 7 диаметром 1,5 мм. Плоскопараллельная пластина 6, расположенная под углом Брюстера к оси резонатора, обеспечивала высокую степень поляризации генерируемого излучения.

Излучение ЗГ, представляющее собой импульсное плоскополяризованное излучение моды TEM_{00q} с длиной волны $\lambda = 1055$ нм, энергией ~ 20 мДж, длительностью ~ 30 нс и шириной спектра ≤ 1 нм, усиливалось далее в усилителе 11 на основе АЭ из КНФС диаметром 8 мм и длиной 120 мм, накачиваемого в квантроне типа К 301Б. Коэффициент усиления ~ 10 . Для предотвращения паразитной связи между задающим генератором и усилителем помещалась кювета 10 с раствором полиметинового красителя 2792у в изобутиловом спирте с начальным пропусканием $\sim 10\%$.

Далее лазерное излучение с помощью призм 3 направлялось в кристалл KDP 12, где преобразовывалось во вторую гармонику с эффективностью $\sim 50\%$ ($\lambda_2 = 530$ нм). Длина кристалла 30 мм, синхронизм типа ooe. Для обеспечения стабильности преобразования кристалл удвоителя термостатировался при температуре 25°C с точностью до $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Выделенное с помощью светофильтра СЗС-21 (13) излучение второй гармоники с энергией 10–20 мДж, длительностью ~ 30 нс фокусировалось цилиндрической линзой 16 с фокусным расстоянием 10 см на боковую поверхность исследуемого образца 17.

Спектр люминесценции, длина волны и ширина спектра генерируемого образцом излучения регистрировались с помощью спектрографа 22 с разрешаемым интервалом длин волн менее 1 нм в видимой области спектра. Примеры спектров люминесценции активных сред

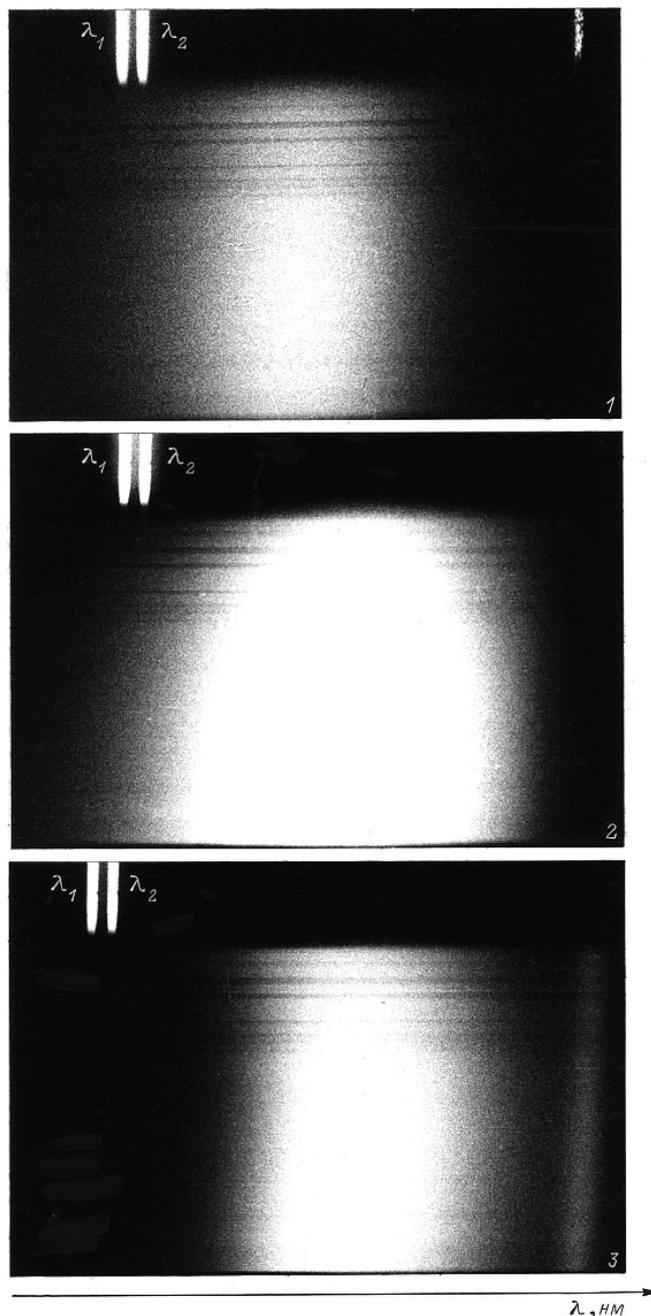


Рис. 6. Спектры люминесценции полимерных активных сред. 1 — активная среда на основе смеси эпоксидных олигомеров, ускорителя и отвердителя, концентрация красителя $C = 0.07\%$; 2 — активная среда на основе ароматического дифункционального мономера, смеси эпоксидных олигомеров, концентрация красителя $C = 0.03\%$; 3 — активная среда на основе ароматического дифункционального мономера, смеси эпоксидных олигомеров, концентрация красителя $C = 0.033\%$; λ_1, λ_2 — реперные линии (дублет ртути — 577, 579 нм).

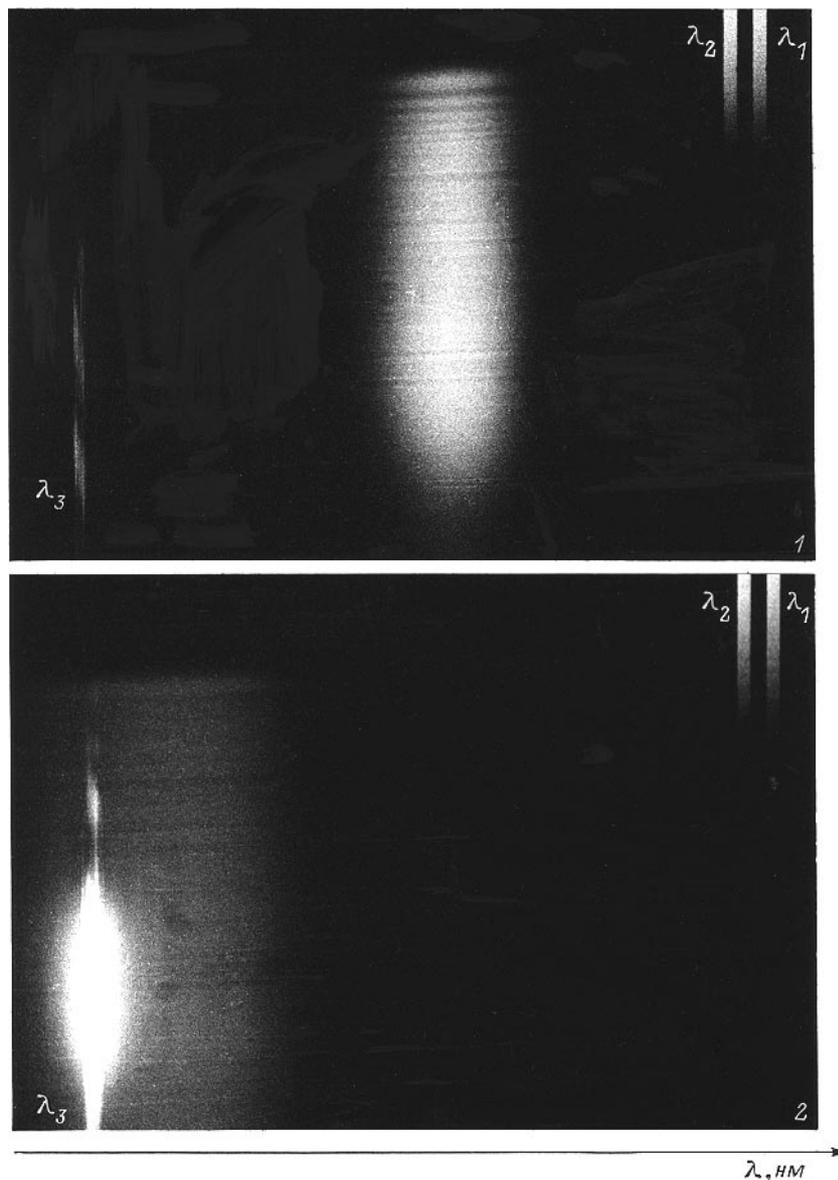


Рис. 7. Спектры генерации полимерных активных сред. 1 — активная среда на основе смеси эпоксидных олигомеров, ускорителя и отвердителя, концентрация красителя $C = 0.07\%$; 2 — активная среда на основе ароматического дифункционального мономера, смеси эпоксидных олигомеров, концентрация красителя $C = 0.03\%$; λ_1 , λ_2 , λ_3 — реперные линии (дуплет ртути 577, 579 нм; гелий-неоновый лазер 632.8 нм).

на основе эпоксидных и триазинсодержащих полимеров приведены на рис. 6. Анализ спектров люминесценции активной среды на основе триазинсодержащего полимера показывает наличие дополнительного максимума на длинноволновой границе спектра, что может быть объяснено образованием эксимерной молекулы [13,14]. Энергия излучения и накачки измерялась при использовании полупрозрачного зеркала 14 калиброванными фотодиодами ФД-24К (15, 20) и запоминающим осциллографом С8-17 (21), что позволяло оценить дифференциальный коэффициент полезного действия (КПД) исследуемых активных сред. За порог разрушения принималась величина плотности мощности излучения накач-

ки, при которой начиналось механическое разрушение образца.

Генерационные характеристики активных сред и результаты измерений приведены в таблице. Спектры генерации активных сред (в таблице соответственно строки 2 и 3) приведены на рис. 7. Анализ результатов проведенных исследований показывает, что центры линий генерации зависят от типа применяемых полимеров, что, возможно, объясняется характером связи красителя с полимером. Максимальный коэффициент преобразования достигался при плотностях мощности накачки $\sim 5 \cdot 10^6$ Вт/см² и при дальнейшем повышении накачки практически не изменялся. Интересным результатом

можно считать несовпадение центра линии генерации с центром спектра люминесценции при использовании активных сред на основе триазинсодержащих полимеров. Линия генерации смещалась в длинноволновую область спектра люминесценции. Такое смещение линии генерации можно объяснить совместным влиянием на коэффициент усиления активной среды спектров поглощения и люминесценции [15], учитывая при этом появление дополнительного максимума в спектре люминесценции активных сред на основе триазинсодержащих полимеров, на что было указано выше. Порог механического разрушения активных сред на основе эпоксидных полимеров $\sim 3 \cdot 10^8$ Вт/см². Причем механическому разрушению предшествует фотохимическое обесцвечивание образца, наступающее при плотностях мощности ~ 0.8 от порога разрушения. Для активных сред на основе триазинсодержащих полимеров эти величины больше указанных в 2–3 раза.

Заключение

В результате проведенных исследований впервые получены активные среды на основе триазинсодержащих полимеров с химически связанным красителем разработаны активные среды на основе эпоксидных полимеров. В работе приводятся результаты по исследованию их физико-химических, оптических и генерационных характеристик. Показана зависимость центра линии генерации активных сред на основе окрашенных родамином С эпоксидных и триазинсодержащих полимеров от типа полимера и характера связи красителя с полимером.

Химическое сзывание карбоксильной группы красителя с эпоксидными олигомерами с образованием сложноэфирной группы в триазинсодержащих полимерах позволяет создать активные среды с повышенной фотостойкостью, что особенно важно при использовании ламповой накачки. Активные среды на основе триазинсодержащих полимеров характеризуются малым значением температурного коэффициента показателя преломления, более широким температурным диапазоном эксплуатации и высокой лучевой стойкостью по сравнению с активными средами на основе эпоксидных полимеров. Указанные преимущества активных сред на основе триазинсодержащих полимеров могут быть в наибольшей степени реализованы при создании перестраиваемых лазеров большой мощности, работающих в частотном режиме.

Список литературы

- [1] Барашков Н.Н., Сахно Т.В. Оптически прозрачные полимеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1992. 77 с.
- [2] Безродный В.И., Бондар М.В., Козак Г.Ю. и др. // ЖПС. 1989. Т. 50. № 5. С. 711–727.
- [3] Жильцов В.И. и др. // ЖПС. 1986. Т. 45. № 1. С. 35–39.
- [4] Берманс Т.Б. и др. // ЖПС. 1987. Т. 47. № 4. С. 569–573.

- [5] Коробкин Ю.В., Сидоров О.И., Студенов В.Б. // Письма в ЖТФ. 1992. Т. 18. Вып. 16. С. 38–42.
- [6] Барашков Н.Н. и др. // Пластмассы. 1993. № 6. С. 39–42.
- [7] O'Connell R.M., Saito T.T. // Opt. Engin. 1982. Vol. 22. N 4. P. 393–398.
- [8] Сидоров О.И., Кузнецова Т.И., Ениколопова Н.Б. и др. // Тез. докл. конф. "Полимерные материалы в машиностроении". Ижевск, 1989. С. 48.
- [9] Sidorov O.I. et al. // Moscow Intern. Composites Conf. London; New York: Elsevier Applied Science, 1990. P. 281–283.
- [10] Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 189 с.
- [11] Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Кабанова. М.: Сов. энциклопедия. Т. 3. 498 с.
- [12] Платунов Е.С. Теплофизические измерения в монотонном режиме. Л.: Энергия, 1973. 144 с.
- [13] Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.
- [14] Нурмухаметов Р.М. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
- [15] Анохов С.П., Марусий Т.Я., Соскин М.С. Перестраиваемые лазеры. М.: Радио и связь, 1982. 350 с.