



<https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.104>
УДК 54-126:678.664:678.01

Т.В. БЕЗРОДНА,

Институт физики НАН Украины, 46, пр. Науки, Киев, 03680, Украина

В.И. БЕЗРОДНЫЙ,

Институт физики НАН Украины, 46, пр. Науки, Киев, 03680, Украина

А.М. НЕГРИЙКО,

Институт физики НАН Украины, 46, пр. Науки, Киев, 03680, Украина

Л.Ф. КОСЯНЧУК,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,

e-mail: lkosyanchuk@ukr.net,

ORCID: 0000-0002-3617-9538

О.И. АНТОНЕНКО

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

А.А. БРОВКО,

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, 48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина,

e-mail: brovko@nas.gov.ua

ORCID: 0000-0003-0238-1137

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

Исследовано влияние различных растворителей (по физическим параметрам) на ассоциацию и спектральные свойства органических красителей, легированных в полимерную матрицу. Изучены полиуретановые среды с ксантеновыми красителями и с помощью методов оптической спектроскопии определены условия агрегирования молекул наполнителей. Обнаружено влияние определяющей роли полярных свойств растворителей на величину стокового сдвига, интенсивность люминесценции красителей, применяемых для создания окрашенных полимерных материалов. Определено, что величина полярности растворителей влияет на оптическую плотность органических красителей при изготовлении лазерных активных элементов на основе окрашенной полимерной композиции, отвержденной методом радикальной фотополимеризации. Показано, что для обеспечения высокого коэффициента усиления активных сред на основе полимерных матриц и значительного превышения количества мономеров над димерами в случае красителей ксантенового ряда необходимо использовать растворители высокой полярности.

Ключевые слова: краситель, полимер, радикальная фотополимеризация.

Введение

Жидкостные лазерные системы на основе красителей имеют существенные недостатки. Для них характерны плохие термооптические характеристики жидкой среды, что препятствует

работе лазера в частотном режиме, а гидравлические системы прокачки сложны и имеют значительные габариты. Смена красителя требует тщательной промывки системы прокачки. Кроме того, ряд красителей растворяется только в токсичных или взрывоопасных

Цит у а н н я: Безродна Т.В., Безродный В.И., Негрийко А.М., Косянчук Л.Ф., Антоненко О.И., Бровко А.А. Влияние растворителя на фотофизические свойства органических красителей в полимерной матрице. *Полімерний журнал*. 2020. № 2. С. 104—113. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.104>

растворителях. Лазерные среды на красителях в твердых полимерных растворах имеют целый ряд эксплуатационных, технологических и экологических преимуществ по сравнению с жидкими растворами и уже давно привлекают внимание исследователей в области лазерной техники [1, 2].

Для построения жизнеспособных (стабильных) мини-, микролазеров на основе красителей в твердой матрице необходимо использовать высокие концентрации красителя [3, 4]. При увеличении концентрации молекул красителя как в жидкой [5], так и в твердотельной среде [6], вследствие ван-дер-ваальсового, кулоновского взаимодействия и образования водородных связей, могут возникать их агрегаты. Самым простым, наименьшим и распространенным ассоциатом молекул красителя является димер. Как правило, он содержит две близко расположенные молекулы с чисто физическим взаимодействием между ними, без образования химических связей. В некоторых растворителях ионы красителей, начиная с концентраций порядка 10^{-4} моль/л, присутствуют в виде двойных ионов (димеров) [5]. Это явление наблюдается для красителей различных классов: трифенилметановых, ксантеновых, акридиновых и тиазиновых, причем значения концентраций, при которых начинается быть заметной димеризация, варьируются в широких пределах в зависимости от природы красителя и растворителя [5].

Изучение ассоциации молекул сложных органических соединений в жидких средах проводилось в многочисленных работах [7], и совсем незначительный интерес проявлен к агрегатному состоянию в полимерных матрицах. Агрегация молекул лазерных красителей в виде димеров гасит флуоресценцию и, следовательно, ухудшает генерационные характеристики лазеров на красителях [5, 8].

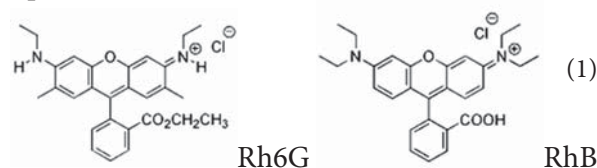
Для введения красителей в полимерную массу в основном используют два наиболее распространенных способа: непосредственное растворение красителя в одном из жидких мономеров или введение в полимерную смесь предварительно приготовленного промежуточного жидкого раствора красителя с последующим удалением растворителя методом вакуумирования. Способ введения с применением растворителя предпочтителен по

причине более равномерного распределения красителя в полимерной матрице [2, 6, 9]. Из анализа литературных данных следует, что выбор конкретного растворителя являлся случайным, главным было его удаление из смеси до проведения реакции полимеризации. Как правило, используются низкокипящие растворители с $T_{\text{кип}} < 100$ °С.

В настоящей работе проведено исследование влияния различных по физическим параметрам растворителей на спектральные свойства органических красителей, вводимых в полимерную матрицу.

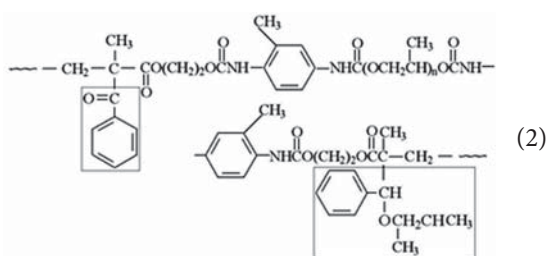
Экспериментальная часть

В качестве лазерных красителей были выбраны органические соединения, эффективно излучающие спонтанное и вынужденное излучение в жидких и твердотельных растворах: родамин 6G (хлорид, Rh6G) и родамин В (хлорид, RhB). Выбор красителей обусловлен следующими соображениями: они являются соединениями, обладающими уникальными характеристиками, позволяющими им генерировать излучение в растворах как при ламповом, так и лазерном возбуждении, квантовый выход их флуоресценции близок к 1, а наведенное поглощение в канале триплетных состояний ($T_1 \rightarrow T_n$) не перекрывается со спектром поглощения и излучения [10]. Родамины имеют высокие фотостабильность и эффективность преобразования излучения накачки при возбуждении в длинноволновую полосу поглощения. Кроме того, эти красители могут быть включены в неполярные и полярные среды, что дает редкую возможность для изучения их поведения в растворах различной полярности, как в жидких, так и в твердотельных. Химическая структура использованных родаминов приведена на схеме:



Для нашего исследования была выбрана полимерная матрица из класса гетероцепных полимеров – полиуретанакрилат. Он относится к классу эластомеров, обладает значительными

эластичностью и термоупругостью, чем обусловлена его стойкость к интенсивному облучению лазерными импульсами различной длительности и мощности. В полиуретановые матрицы можно успешно внедрять красители различных классов [2, 9, 11–14]. Химическое строение использованного полиуретанакрилата (ПУА) представлено на схеме (2). Этот полимер получают реакцией фотополимеризации олигоуретанакрилата с использованием фотоинициатора изобутилового эфира бензоина, который при облучении светом ультрафиолетового диапазона образует радикалы (обозначенные рамками на схеме 2).



Выбор ПУА обусловлен анализом литературных источников [1, 4, 6], а также на основе исследований [2, 8, 9, 12] сделан вывод, что свойства красителей в этом полимере подобны свойствам в широкоиспользуемом полиметилметакрилате [1, 4, 6]. Кроме того, технология изготовления лазерных элементов на основе ПУА дает возможность просто реализовывать их в виде триплексов.

Для однородного введения красителей в полимерную матрицу использовали растворители, перечень и свойства которых представлены в табл.1.

Эти растворители использовали для введения красителей в полимерные среды (ацетон [9, 12–14], ацетонитрил [15], дихлорметан [16], этанол [9, 13, 14], этилацетат [17]). Выбор растворителей обусловлен широким спектром их физических и химических свойств. Также необходимым условием выбора вышеуказан-

ных растворителей для наших исследований является растворимость в них красителей Rh6G и RhB. Температура кипения использованных растворителей не превышала 81,6 °С, что позволило эффективно удалять их вакуумированием из полимерной смеси.

Изготовление окрашенных полимерных образцов в виде триплексов (конструктивно: стекло-полимер-стекло) выполняли по методике, описанной в работах [2, 13, 14]. Основные стадии: растворение красителя в растворителе, фильтрация раствора, смешивание с олигоуретанакрилатом, удаление растворителя вакуумированием, размещение окрашенной олигомерной смеси между оптическими подложками, проведение реакции фотополимеризации.

Для изучения состояния молекул красителя в матрице полимера проводили исследования спектрально-люминесцентных свойств изготовленных триплексов, в которых в качестве подложек применяли оптическое стекло К8. Толщина активированной красителем полимерной пленки для проведения этих исследований составляла ~500 мкм. Концентрация красителей в полимерной среде, равная $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л, была одинакова для всех образцов и была выбрана в соответствии с подобными концентрациями, используемыми при изготовлении активных лазерных элементов. Она на два порядка превышает концентрацию сильно разбавленного раствора, в котором отсутствует ассоциация молекул ($\sim 10^{-6}$ моль/л). Характер агрегации анализировали методом оптической спектроскопии поглощения в видимой области и флуоресцентной спектроскопии. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV-1800 (спектральный диапазон 190–1100 нм, спектральная ширина щели 1 нм), а спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре Hitachi MPF-4 (спектральный диапазон 220–800 нм, спектральная ширина щели 2 нм).

Таблица 1. Физические характеристики растворителей

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость (ϵ)	Показатель преломления (n)	$F_1(\epsilon, n)$	$F_2(\epsilon, n)$	Температура кипения ($T_{\text{кип}}$), °С
Ацетон	21,5	1,359	0,79	0,64	56,2
Ацетонитрил	37,5	1,344	0,87	0,67	81,6
Дихлорметан	8,9	1,424	0,59	0,58	40,1
Этанол	24,3	1,361	0,81	0,65	78,4
Этилацетат	6,0	1,372	0,49	0,50	77,2

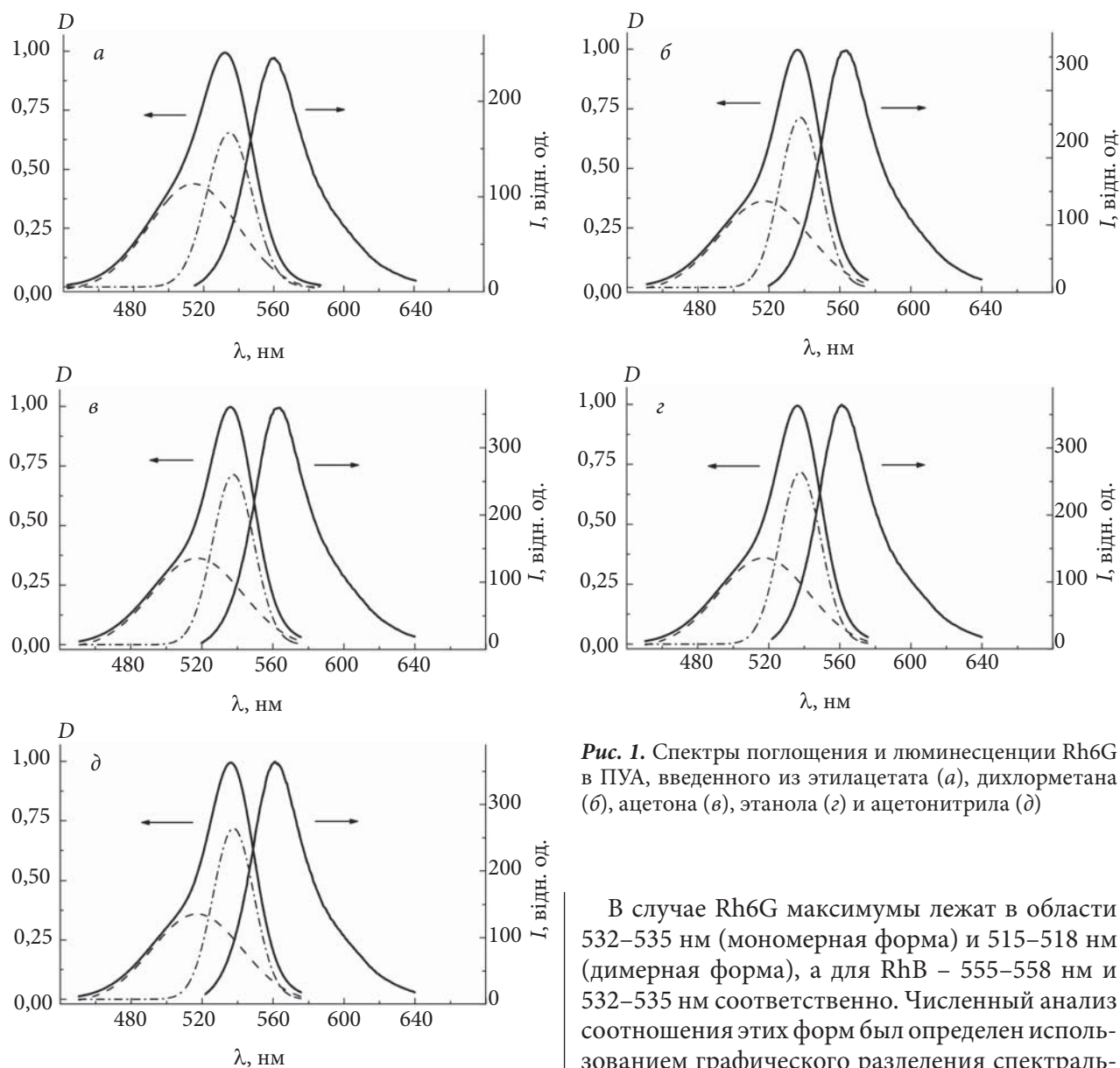


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции Rh6G в ПУА, введенного из этилацетата (а), дихлорметана (б), ацетона (в), этанола (г) и ацетонитрила (д)

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены спектры поглощения и люминесценции красителей Rh6G и RhB в ПУА в зависимости от использованных растворителей. Спектральные кривые поглощения полимерных растворов красителей указывают на наличие двух максимумов, относительная высота которых в сильной степени зависит от типа использованного растворителя. Вид полосы поглощения, ее контур и положение позволяют сделать вывод о состоянии (степени агрегации) молекул красителей Rh6G и RhB в матрице полимера.

В случае Rh6G максимумы лежат в области 532–535 нм (мономерная форма) и 515–518 нм (димерная форма), а для RhB – 555–558 нм и 532–535 нм соответственно. Численный анализ соотношения этих форм был определен использованием графического разделения спектральных контуров полос поглощения с помощью программы Origin. В первом приближении в спектрах поглощения можно выделить две спектральные компоненты с вышеуказанными максимумами. Отношения сечения поглощения мономерной формы к димерной (k) приведены в табл. 2. Имеет место монотонное увеличение параметра k с ростом диэлектрической проницаемости растворителей (табл. 1).

Из анализа спектров поглощения и люминесценции (рис. 1 и 2) видно, что даже после полного удаления растворителя из полимерной смеси имеет место его влияние на спектральные характеристики родаминовых красителей. Это влияние растворителя на спектры поглощения и люминесценции может быть обусловлено

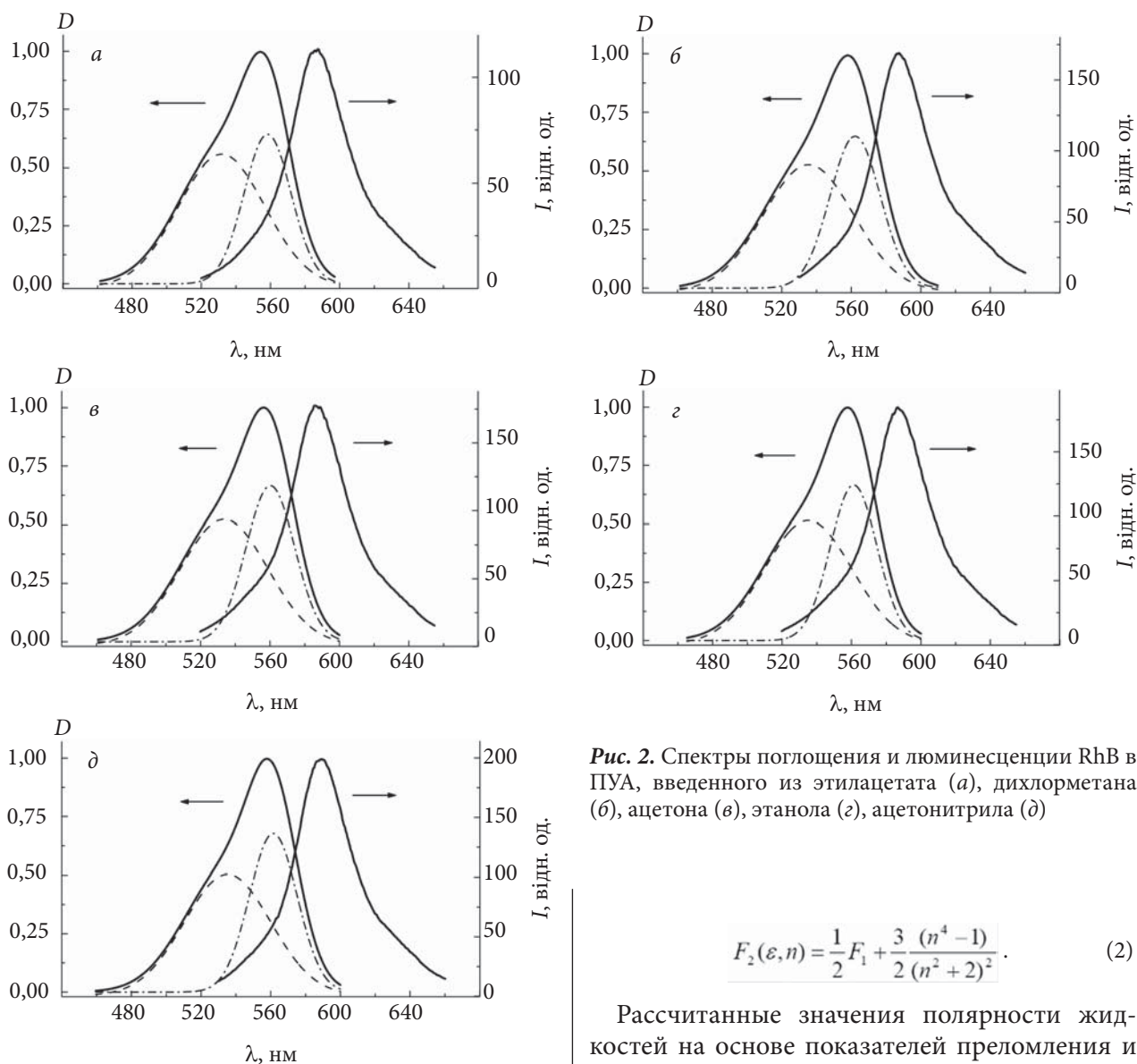


Рис. 2. Спектры поглощения и люминесценции RhB в ПУА, введенного из этилацетата (а), дихлорметана (б), ацетона (в), этанола (г), ацетонитрила (д)

$$F_2(\epsilon, n) = \frac{1}{2}F_1 + \frac{3}{2} \frac{(n^4 - 1)}{(n^2 + 2)^2}. \quad (2)$$

Рассчитанные значения полярности жидкостей на основе показателей преломления и диэлектрической проницаемости (ϵ) представлены в табл. 1. Основные результаты обработки спектральных измерений по рис.1 и 2 представлены в табл. 2.

С ростом полярности растворителей F_1 и F_2 происходит монотонное увеличение отношения мономерной формы красителей к димерной, имеет место батохромный сдвиг максимума люминесценции и величины стоксового сдвига. Особенно важным является рост интенсивности люминесценции при увеличении значения F_1 и F_2 . Выявленные спектральные изменения Rh6G и RhB зависят от типа растворителя и обусловлены различной величиной агрегации лазерных молекул красителей, что особенно проявляется в спектрах люминесценции.

как возмущением, вызванным показателем преломления растворителя и величиной диэлектрической постоянной, так и образованием водородных связей или даже комплексообразованием между флуорофором и растворителем.

Для выяснения влияния свойств растворителей введем функцию полярности $F_1(\epsilon, n)$ Бакшиева для жидкой среды [18]:

$$F_1(\epsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left[\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right], \quad (1)$$

а также выражение для полярности $F_2(\epsilon, n)$ – функцию Чамма-Виаллет, что дается выражением [19]:

Таблица 2. Основные спектроскопические параметры красителей введенных в ПУА с разных растворителей

Краситель / растворитель	Максимум поглощения, нм	Отношение мономерной формы к димерной (<i>k</i>)	Максимум люминесценции, нм	Стоксов сдвиг, см ⁻¹	Интенсивность люминесценции (<i>I</i>), о.е.
R6G / этилацетат	531,8	1,44	559,7	938	245
R6G / дихлорметан	535,5	1,75	562,0	882	323
R6G / ацетон	535,1	1,86	563,0	899	347
R6G / этанол	535,2	1,90	563,0	920	358
R6G/ацетонитрил	535,5	1,93	563,5	925	364
RB / этилацетат	555,1	1,13	586,7	971	113
RB дихлорметан	558,4	1,21	587,8	895	169
RB / ацетон	557,8	1,24	587,4	904	177
RB / этанол	558,0	1,26	588,4	927	183
RB / ацетонитрил	558,3	1,31	589,3	942	198

При проведении реакции радикального отверждения как фото- [20], так и термоспособом [21] на стадии изготовления окрашенных полимерных элементов происходит деструкция красителей, которая приводит к уменьшению исходной концентрации красителей и образованию продуктов распада, поглощение которых находится в области генерации [20, 21]. Образцы изготовлены облучением триплексов, содержащих окрашенную олигомерную смесь, ультрафиолетовой лампой ЛУФ-4. Время облучения для всех образцов было одинаковым и равнялось 6 мин. Оптическую плотность в максимуме поглощения первого электронного перехода измеряли как до проведения реакции полимеризации (составляла для всех образцов $D_0=1$), так и после. На рис. 3 представлены гистограммы оптической плотности образцов до полимеризации (серые столбики) и после (D_k , черные столбики). Из рис. 3 видно, что в процессе радикального фотоотверждения

происходит уменьшение концентрации красителей. Для Rh6G и RhB имеет место корреляция с параметрами ϵ , F_1 , F_2 используемых растворителей: с ростом численных значений этих параметров степень разложения красителей уменьшается.

Самоагрегация ксантеновых красителей представляет собой нетривиальную физико-химическую проблему. Родамины начинают формировать димеры в жидких растворах при достаточно низкой концентрации $\sim 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л [5]. Молекулы Rh6G и RhB склонны к ассоциации за счет образования водородных связей между амино- и карбоксильными группами, которые присутствуют в структуре красителей [5]. Димеры – это наиболее устойчивые единицы ассоциативных комплексов; основная полоса поглощения ассоциатов достаточно сильно сдвинута по отношению к полосе поглощения мономеров в область более коротких длин волн. В нашем случае это 515 нм (димерная

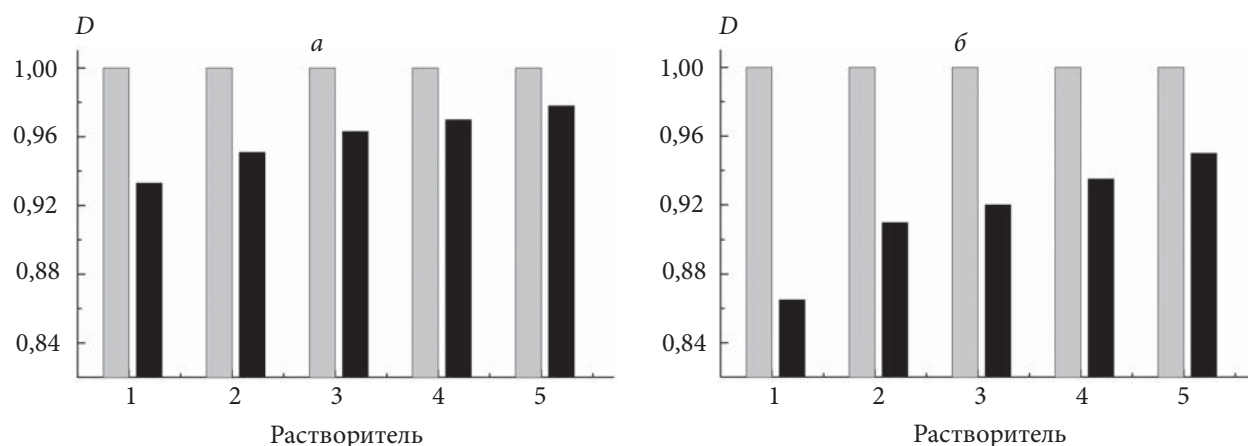


Рис. 3. Изменение начальной плотности образцов при полимеризации в случае Rh6G (а) и RhB (б) при переходе от олигомерного состояния (серые столбики) до полимерного (черные столбики) с использованием растворителей: 1 – этилацетат, 2 – дихлорметан, 3 – ацетон, 4 – этанол, 5 – ацетонитрил

форма Rh6G) и 535 нм (димерная форма RhB). Ни один механизм для объединения молекул красителя не может быть выдвинут в качестве определяющего, и в большинстве случаев ассоциация управляется комбинацией сил (ван-дер-ваальсового, кулоновского взаимодействия и образования водородных связей).

Спектры поглощения (рис. 1 и 2) содержат вклады от мономерных и димерных молекул красителей Rh6G и RhB. Спектр димера имеет широкую полосу поглощения, которая характеризуется высокой интенсивностью в коротковолновой части поглощения мономера и меньшей интенсивностью в области люминесценции. Степень перекрытия длинноволнового крыла спектра поглощения димера со спектром люминесценции отрицательно влияет на интенсивность последней.

Известно, что растворители влияют на спектры поглощения и эмиссию многих органических красителей через их электростатические свойства [7]. В зависимости от молекулярных структур растворителя и растворенного вещества взаимодействие растворителя с растворенными молекулами вещества, называемое «эффектом сольватации», может быть диполь-дипольным, диполь-индуцированным дипольным или вследствие образования водородной связи. Взаимодействие растворитель-растворенное вещество приводит к изменению разности энергий между основным и возбужденным состояниями молекул растворенного вещества [7].

Ассоциация молекул красителей обнаружена в различных растворителях, причем ее характер (степень и порядок ассоциации, строение агрегатов) существенно зависит от природы растворителя [7]. Очень хорошо молекулы красителей ассоциируют в неполярных растворителях, в которых они еще способны растворяться. Нам не удалось растворить Rh6G и RhB в малополярных бензоле ($\epsilon=2,3$) и гексане ($\epsilon=2$). В полярных растворителях, где происходит сильная сольватация молекул красителей, их агрегация осуществляется при больших концентрациях.

В нашем исследовании мы использовали полимер ПУА, у которого диэлектрическая проницаемость равна 4,1 (определенная методом измерения емкости конденсатора, где межэлектродный диэлектрик – пленка ПУА).

Все использованные растворители имели этот показатель выше, чем у ПУА (табл. 1). В силу разных величин физических характеристик растворителей мы получили отличия в спектральных свойствах красителей в одной и той же матрице ПУА (рис. 1 и табл. 2). При растворении Rh6G и RhB степень их сольватации в разных растворителях зависит от физических характеристик (ϵ , F_1 , F_2) использованных жидкостей, причем диэлектрическая проницаемость при этом является доминирующей. Несмотря на низкие полярные свойства ($\epsilon=4,1$) ПУА и удаление растворителей с олигоуретанакрилата на этапе приготовления, молекулы красителей остаются сольватированными ничтожно малыми «следами» (не выявленными взвешиванием до введения в смесь и после вакуумирования) растворителя. Также играет роль равномерное распределение мономерных, предварительно сольватируемых растворителем, молекул красителя в объеме полимера. Например, для уменьшения ассоциации красителя Rh6G в низкополярном полиметилметакрилате ($\epsilon=3$) в работе [6] в полимер добавляли этанол, который обеспечивал положительный эффект до момента «выпотевания» (испарения с полимерной матрицы) молекул растворителя.

Исследование спектров люминесценции Rh6G и RhB существенно дополняет сведения о состоянии молекул красителя в матрице полимера. Основным моментом при таком анализе в данном случае является положение, согласно которому интенсивная люминесценция наблюдается для мономерной формы – имеет место корреляция между значениями k и I (табл. 2). Квантовый выход люминесценции димеров красителей близок к нулю. Спектры димеров достаточно широкие (рис. 1) и сильнее перекрываются со спектрами люминесценции при малых значениях полярностей F_1 , F_2 использованных жидкостей, что отрицательно влияет на величину I . Сдвиг длины волны флуоресценции в длинноволновую сторону (табл. 2) с ростом полярности растворителя может быть результатом распределения заряда в возбужденном состоянии, которое сильнее проявляется с ростом полярности используемой жидкости.

Агрегация красителей является одной из основных причин ухудшения фотостойкости и

спектрально-люминесцентных свойств [8], что и показали результаты измерений, представленные на рис. 1 и 2. В исследовании использованы достаточно высокие концентрации красителей ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), применяемые в активных средах. Увеличение концентрации Rh6G и RhB повышает также вероятность образования ионных пар, в том числе контактных [22], в которых возможен фотоперенос электрона от аниона к катиону [23], приводящий к образованию активных нейтральных радикалов.

Выводы

В настоящей работе показано, что для обеспечения высокого коэффициента усиления активных сред в полимерных матрицах и

значительного превышения мономеров над димерами для красителей ксантенового ряда необходимо использовать вспомогательные растворители высокой полярности. Использование этих растворителей обеспечивает минимальную фотодеструкцию красителей на этапе приготовления активных лазерных элементов на радикально-отверждаемых композициях. Разработка оптимальных методов получения оптически прозрачных композиций, содержащих молекулы красителя, исследование их спектральнооптических свойств представляют большой интерес как с научной точки зрения, так и в прикладном аспекте. Это обусловлено перспективностью практического использования такого подхода, а именно в устройствах квантовой электроники.

REFERENCES

- Gromov D.A., Dyumaev K.M., Manenkov A.A., Maslyukov A.P., Matyushin G.A., Nechitailo V.S., Prokhorov A.M. Efficient plastic-host dye lasers. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1985, **2**, no. 7: 1028–1031. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.2.001028>
- Bezrodnyi V.I., Przhonskaya O.V., Tikhonov E.A., Bondar M.V., Shpak M.T. Active and Passive Polymeric Laser Elements Utilizing Organic Dyes. *J. Quantum. Electron.*, 1982, **9**, no. 12: 2455–2464. <http://dx.doi.org/10.1070/QE1982v012n12ABEH006296>
- Vogel R., Harvey M., Edwards G., Meredith P., Heckenberg N., Trau M., Rubinsztein-Dunlop H. Dimer-to-monomer transformation of rhodamine 6G in aqueous PEO-PPO-PEO block copolymer solutions. *Macromolecules*. 2002, **35**, no. 6: 2063–2070. <https://doi.org/10.1021/ma010995l>
- Nilsson D., Nielsen T., Kristensen A. Solid state microcavity dye lasers fabricated by nanoimprint lithography. *Review of Scientific Instruments*, 2004, **75**, no. 11: 4481–4486. DOI: 10.1063/1.1794411
- Terenin A.H. Фотоника молекул красителей (Рус.). Leningrad, Nauka, 1967: 182–187.
- Dyumaev K.M., Manenkov A.A., Maslyukov A.P., Matyushin G.A., Nechitailo V.S., Prokhorov A.M. Dyes in modified polymers: problems of photostability and conversion efficiency at high intensities. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1992, **9**, no. 1: 143–151. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.2.001028>
- Yuzhakov V.I. Assoziatsiya molekul krasiteley i ee spektroskopicheskoe proyavlenie, *Uspehi khimii*. (Рус.), 1970, **48**, no. 11: 2007–2033.
- Ishchenko A.A. Molecular engineering of dye-doped polymers for optoelectronics. *Polym. Adv. Technol.*, 2002, **13**, no. 10–12: 744–752. <https://doi.org/10.1002/pat.269>
- Nikolaev S.V., Pozhar V.V., Dzyubenko M.I. Research of new solid-state active media on the basis of industrial polyurethane compounds, activated by dyes, *Radiofizika i elektronika* (Рус.), 2012, **17**, no. 2: 80–86. <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/105885>
- Pavlopoulos T.G. Scaling of dye lasers with improved laser dyes. *Progress in Quantum Electronics*, 2002, **26**, no. 4: 193–224. DOI: 10.1016/S0079-6727(02)00005-8
- Kosyanchuk L.F., Stratilat M.S., Kozak N.V., Bezrodna T.V. Effects of polyurethane polymer polarity on spectral and photophysical properties of phenalene dyes. Dipole moment estimations for the ground and excited states. *Polymer J.* (Рус.), 2015, **37**, no. 4: 354–361. http://nbuv.gov.ua/UJRN/Polimer_2015_37_4_7
- Bezrodnyi V.I., Derevyanko N.A., Ishchenko A. A., Slominsky Yu.L. Polymer passive laser switches for stimulated emission in the region of 1.3 micron. *J. Quantum. Electron.*, 1995, **22**, no. 8: 853–855. <http://dx.doi.org/10.1070/QE1995v025n08ABEH000477>
- Bezrodnyi V.I., Tikhonov E.A. Polymer passive Q-switch. *J. Quantum. Electron.*, 1986, **13**, no. 12: 2486–2490. <http://dx.doi.org/10.1070/QE1986v016n12ABEH008515>
- Bezrodnyi V.I., Bondar M.V., Kozak G.Yu., Przhonskaya O.V., Tikhonov E.A. Dye-activated polymer media for frequency-tunable lasers (review). *J. Appl. Spectr.*, 1989, **50**, no. 5: 711–727. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF00664400>
- Rekha R.K., Ramalingam A. Optical nonlinear properties and optical limiting effect of metanil yellow. *Am. J. Engg.*

- & Applied Sci., 2009, 2, no. 2: 285–291. DOI:10.3844/ajeassp.2009.285.291
16. *Nahida J.Hameed Al-Mashhadan, Mohamad S.* Study of Degradation Effect on Physical Properties of Methyl Orange Doped PMMA. Eng. & Tech. Journal, 2011, 29, no. 1: 20–32., ISSN: 16816900 24120758
 17. *Rahn M.D., King T.A.* Comparison of laser performance of dye molecules in sol-gel, polycom, ormosil, and polymethyl methacrylate host media. Appl. Optics., 1995, 34, no. 36: 8260–8270. <https://doi.org/10.1364/AO.34.008260>
 18. *Bakhshiev N.G.* Universal intermolecular interactions and their effect on the position of the electronic spectra of molecules in two component solutions. Opt. Spektrosk., (Rus.), 1964, no. 16: 821–832.
 19. *Chamma A., Viallet P.* Determination du moment dipolaire d'une molecule dans un etat excite singulet. C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C., 1970, no. 270: 1901–1904.
 20. *Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A.* Aktive laser media based on coloured polyurethane. J. Quantum. Electron., 2000, 30, no. 12: 1043–1048. <http://dx.doi.org/10.1070/QE2000v030n12ABEH001862>
 21. *Rahn M.D., King T.A., Gorman A.A.* Hamblett I. Photostability enhancement of Pyrromethene 567 and Perylene Orange in oxygen-free liquid and solid dye lasers. Appl. Optics., 1997, 36, no. 24: 5862–5871. <https://doi.org/10.1364/AO.36.005862>
 22. *Ishchenko A.A.* Structure and luminescence-spectral characteristics of polymethine dyes (Rus.), Naukova Dumka, Kiev, 1994.
 23. *Ishchenko A.A.* Physicochemical aspects of the creation of modern light-sensitive materials based on polymethine dyes. Theoretical and Experimental Chemistry, 1998, 34, no. 4: 191–210. DOI <https://doi.org/10.1007/BF02523249>

Received 19.03.2020

Т.В. Безродна,

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна

В.І. Безродний,

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна

А.М. Негрійко,

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна

Л.Ф. Косянчук,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

О.І. Антоненко,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

О.О. Бровко

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

e-mail: brovko@nas.gov.ua

ВПЛИВ РОЗЧИННИКА НА ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНІЧНИХ БАРВНИКІВ У ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ

Досліджено вплив різних розчинників (за фізичними параметрами) на асоціацію і спектральні властивості органічних барвників, легованих у полімерну матрицю. Вивчені поліуретанові середовища з ксантеновими барвниками та за допомогою методів оптичної спектроскопії визначені умови агрегування молекул наповнювачів. Виявлено вплив полярних властивостей розчинників на величину стокового зсуву, інтенсивність люмінесценції барвників, які застосовуються для створення забарвлених полімерних матеріалів. Визначено, що величина полярності розчинників впливає на оптичну густину органічних барвників під час виготовлення лазерних активних елементів на основі забарвленої полімерної композиції, затвердіння якої здійснювалося методом радикальної фотополімеризації. Показано, що для забезпечення високого коефіцієнта підсилення активних середовищ на основі полімерних матриць і значного перевищення кількості мономерів над димерами у випадку барвників ксантенового ряду необхідно використовувати розчинники з високою полярністю.

Ключові слова: барвник, полімер, радикальна полімеризація.

T.V. Bezrodna,

Institute of Physics NAS of Ukraine, 46, Nauki av., Kyiv, 03680 Ukraine

V.I. Bezrodnyi,

Institute of Physics NAS of Ukraine, 46, Nauki av., Kyiv, 03680, Ukraine

A.M. Negriyko,

Institute of Physics NAS of Ukraine, 46, Nauki av., Kyiv, 03680, Ukraine

L.F. Kosyanchuk,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

O.I. Antonenko,

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

O.O. Brovko

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine

e-mail: brovko@nas.gov.ua

SOLVENT EFFECTS ON PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF ORGANIC DYES IN THE POLYMER MATRIX

Effects of the solvents, different by physical parameters, on the association processes and spectral properties of organic dyes, doped to the polymer matrix have been investigated. The polyurethane acrylate (PUA) media with the xanthene dyes have been studied; the conditions for the dye associate formation have been determined by means of optical spectroscopy. Widely used organic compounds, namely, Rhodamine 6G (Rh6G) and Rhodamine (RhB), with efficient spontaneous and stimulated emission in liquid and solid-state solutions have been chosen as laser dyes. The absorption spectral curves of the dye polymer solutions allowed to analyze the aggregation degree of the Rh6G and RhB molecules in PUA. Monotonous growth in the ratio of absorption cross-sections for the monomer and dimer forms has been observed with an increase of the solvent dielectric permeability. The solvent effects the spectral characteristics of the xanthene dyes even after its total removal from the polymer mixture. The increase of solvent polarity results in the bathochromic shifts of luminescence maxima, growth of the Stokes shifts, and also in a decrease of the Rh6G and RhB dye destruction degree during the process of the PUA radical photopolymerization. Despite low polar characteristics of the PUA and removal of the solvents from oligourethane acrylate on a stage of the production, the dye molecules remain solvated by the negligibly small traces of solvents. The distribution homogeneity of dye monomer molecules in the polymer media plays also an important role. To provide high amplification coefficients for the polymer-based active media and considerable predominance of the monomer quantity over the dimers in the case of the xanthene dyes, the solvents of high polarity have been shown to be used in the synthesis process. The use of these solvents provides.

Key words: dye, polymer, radical photopolymerization.