



<https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.053>
УДК 54-126:678.664:678.01

Л.Ф. КОСЯНЧУК,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: lkosyanchuk@ukr.net
ORCID: 0000-0002-3617-9538

В.І. БЕЗРОДНИЙ,

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна,
e-mail: bezrod@iop.kiev.ua
ORCID: 0000-0001-9965-8707

О.І. АНТОНЕНКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: ant111@i.ua
ORCID: 0000-0002-6451-7499

Т.В. БЕЗРОДНА,

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна,
e-mail: tomaalone@yahoo.com
ORCID: 0000-0003-1935-7475

С.Д. НЕСІН,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: stasnesin@ukr.net
ORCID: 0000-0003-2162-3533

О.О. БРОВКО,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна,
e-mail: brovko@nas.gov.ua
ORCID: 0000-0003-0238-1137

А.М. НЕГРІЙКО,

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна,
e-mail: amnegriyko@gmail.com
ORCID: 0000-0002-2954-5157

ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ, СТРУКТУРИ І МОЛЕКУЛЯРНОЇ МАСИ КОМПОНЕНТІВ ПОЛІУРЕТАНІВ НА СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВВЕДЕНОГО В НИХ РОДАМІНУ 6Ж

Досліджено вплив хімічної природи, структури та молекулярної маси олігоєфірного та діізоціанатного блоків жирих поліуретанів на спектрально-люмінесцентні властивості ксантенового барвника Родаміну 6Ж у поліуретанах на основі етерного і естерного олігодіолів, ароматичного та аліфатичного діізоціанатів. Синтезовано та досліджено ряд поліуретанів: поліуретан на основі олігооксипропіленгліколю молекулярної маси 1000, толуїлендіізоціанату, триметилпропану, поліуретан на основі олігодіетиленгліколядипінату молекулярної маси 1500, толуїлендіізоціанату, триметилпропану і поліуретан на основі олігодіетиленгліколядипінату молекулярної маси 1500, гексаметилендіізоціанату, триметилпропану. З аналізу спектрів поглинання вста-

Цитування: Косянчук Л.Ф., Безродний В.І., Антоненко О.І., Безродна Т.В., Несін С.Д., Бровко О.О., Негрійко А.М. Вплив хімічної природи, структури і молекулярної маси компонентів поліуретанів на спектральні характеристики введеного в них родаміну 6Ж. *Полімерний журнал*. 2022. **44**, № 1. С. 53—60. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.053>

новлено, що співвідношення мономерної та димерної частин барвника в цих полімерах (ступінь його асоціації), а також Стоксів зсув залежать від величини діелектричної проникності, яка характеризує полярність полімерів. Визначено, що, незважаючи на ефективність використання поліуретанових матриць як активних лазерних середовищ при розробці лазерів на основі органічних барвників, кращими оптично-люмінесцентними властивостями відзначаються барвники в поліуретані з більшою діелектричною проникністю. Цей параметр залежить від кількості полярних груп у полімері, що визначається молекулярною масою, природою і хімічною структурою його складових. Показано, що в ряду вибраних поліуретанів найкращі оптичні властивості Родаміну 6Ж спостерігаються в поліуретані на основі олігооксипропіленгліколю молекулярної маси 1000, толуїлендіізоціанату і триметилпропану.

Ключові слова: барвник, поліуретан, полярність, діелектрична проникність.

Вступ

На сучасному етапі розвитку лазерної техніки одним з перспективних напрямів є використання полімерів як матриць у твердотільних активних лазерних елементах і пасивних лазерних затворів, що зумовлено рядом їх переваг над рідинними лазерними пристроями на барвниках [1, 2]. З літературних джерел відомо, що з цією метою були апробовані твердотільні матриці – полімери, пористе скло та пористе скло, просочене полімерами, золь-гель матеріали [1-6]. До сьогодні широко використовують поліметилметакрилат (ПММА) та різні його модифікації [7–12], поліакриламід [13] і різні поліепоксиди [14–16].

Для лазерів, що працюють в імпульсно-періодичному режимі, ключовим параметром для різних застосувань є термін служби, який залежить від стійкості барвника в твердому середовищі як при зберіганні, так і експлуатації. На стійкість барвника впливають різні фактори. Одним з важливих є процес самосенсибілізованого окиснення, який приводить до утворення невідновлюваного продукту. Негативно на стабільність барвника впливають вільні радикали. Деструкція молекул барвника і утворення продуктів їх розпаду відбувається як в основному, так і у збудженому стані. Ці продукти часто поглинають в області спектра генерації [17, 18].

Для створення лазерних елементів, які працюють за умов високих променевих навантажень, необхідні полімери з високою променевою стійкістю, яка залежить від гнучкості полімерного ланцюга [1, 2].

Численні літературні джерела [19–23] вказують, що однією з кращих полімерних матриць для твердотільного елемента лазера на основі

барвників є поліуретани (ПУ). На жаль, у більшості публікацій їх склади не розкриті.

Одним з перспективних є шлях використання поліуретанів, що утворюються реакцією поліпрієднання, в процесі якої не виникають вільні радикали, що згубно позначаються на стійкості барвника [18]. Раніше нами було досліджено ряд ПУ, в які були введені барвники феноленового класу [24–28]. Було встановлено, що обрані ПУ мають високу полярність у порівнянні з іншими використовуваними в лазерній техніці полімерами [26, 29] і досить хорошу променеву стійкість [30], що забезпечило гарні фізико-оптичні властивості в них феноленових барвників [25].

Для розширення ряду ПУ, які могли бути використані для цих застосувань, нами були синтезовані ПУ, які мають різну природу олігоєфірного (естерний або етерний) блоку та діізоціанатної складової (ароматичної або аліфатичної).

Експериментальна частина

Був вибраний і синтезований ряд зшитих ПУ:

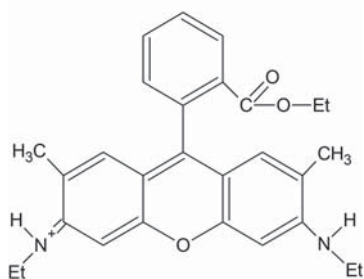
- ПУ-1 на основі етерного олігодіолу – олігооксипропіленгліколю ММ1000 (ОПГ-1000), ТДІ, ТМП;

- ПУ-2 на основі естерного олігодіолу – олігодієтиленглікольадипінату ММ1500 (ОДА-1500), ароматичного толуїлендіізоціанату (ТДІ), триметилпропану (ТМП);

- ПУ-3 на основі естерного олігодіолу – олігодієтиленглікольадипінату ММ1500 (ОДА-1500), аліфатичного гексаметилендіізоціанату (ГМДІ), ТМП.

Ефективність обраних ПУ оцінювали за спектральними характеристиками введеного в них, часто використовуваного при створенні

активних середовищ лазерів зі зміною частоти і добре вивченого в різних середовищах з високими робочими характеристиками, барвника ксантенового класу – родаміну 6Ж (Rh6G) [11]:



ПУ синтезували двостадійним способом через стадію макродіізоціанату. Макродіізоціанат отримували змішуванням відповідного олігодіолу та діізоціанату за температури 70 °С за мольного співвідношення 1: 2 і перемішуванням до досягнення теоретичного значення ізоціанатних груп (для ПУ-1 – 4,55; ПУ-2 – 4,58; ПУ-3 – 6,23), що визначаються за методом Стагга [31]. Макродіізоціанати отвердівали додаванням триметилпропану (ТМП) за температури 60–70 °С протягом 7–8 год.

Rh6G вводили в уретанову реакційну суміш за температури 60 °С в розчині дихлорметану, суміш перемішували і вакуумували для видалення розчинника. Експериментальні зразки мали структуру триплекса, в якому забарвлений ПУ був розміщений між двома скляними підкладками. Концентрація барвника в полімерній матриці становила $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Товщина плівки дорівнювала ~1 мм. Склад ПУ наведений в табл. 1.

Спектральні властивості Rh6G у різних ПУ досліджували за спектрами його поглинання та люмінесценції. Спектри пропускання ПУ та поглинання в них барвника зареєстровані на спектрофотометрі Shimadzu UV-1800 (діапазон

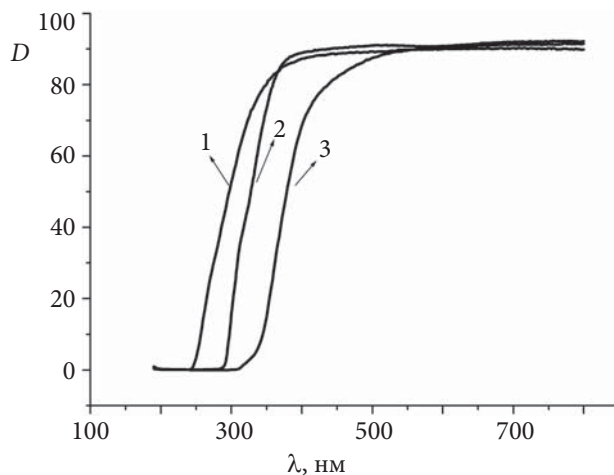


Рис. 1. Спектри пропускання: ПУ-1 (2); ПУ-2 (3); ПУ-3 (1)

спектрів 190–1100 нм, ширина спектральної щілини 1 нм), спектри люмінесценції – на спектрофлуориметрі Hitachi MPF-4 (діапазон спектра 220–800 нм). Ширина спектральної щілини 2 нм.

Метод діелектричного релаксаційного аналізу (ДРА) використовували для оцінювання діелектричних властивостей полімерів. Визначення діелектричних характеристик досліджуваних систем проводили за кімнатної температури в частотному діапазоні від 10^2 до 10^5 Гц з використанням діелектричного спектроскопа на базі моста змінного струму Р5083.

Результати дослідження та їх обговорення

Досліджувані ПУ відрізняються природою, молекулярною масою олігомерного та діізоціанатного блоків. Так ПУ-1 синтезований на основі олігоетеру (ОПГ-1000) та ароматичного

Таблиця 1. Склад досліджених ПУ

Номер зразка	Абревіатура ПУ	Склад ПУ	Rh6G
1	ПУ-1	ОПГ-1000,ТДІ, ТМП	-
2	ПУ-1	ОПГ-1000,ТДІ, ТМП	+
3	ПУ-2	ОДА-1500, ТДІ, ТМП	-
4	ПУ-2	ОДА-1500, ТДІ, ТМП	+
5	ПУ-3	ОДА-1500, ГМДІ, ТМП	-
6	ПУ-3	ОДА-1500, ГМДІ, ТМП	+

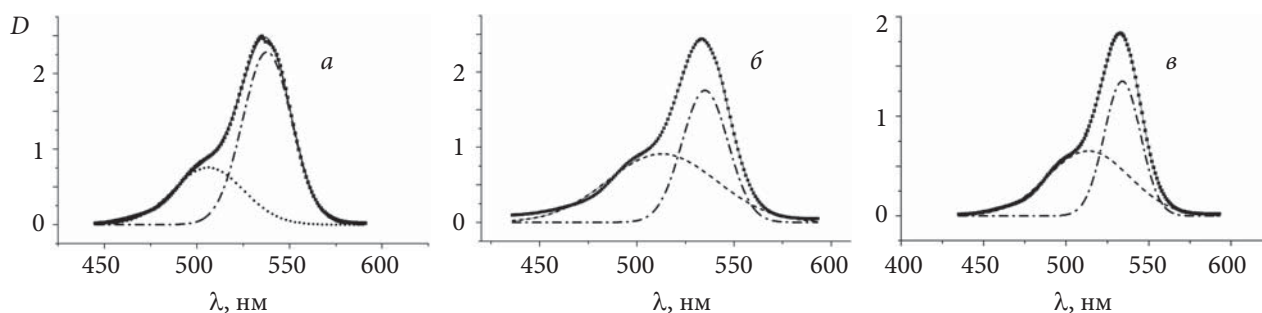


Рис. 2. Спектри поглинання Rh6G у: ПУ-1 (а); ПУ-2 (б); ПУ-3 (в). (Чорною лінією позначено експериментальну криву, пунктиром з крапкою (мономер) і пунктиром (димер) – розкладання експериментального спектра за допомогою розподілу Гаусса))

дізоціанату (ТДІ), ПУ-2 і ПУ-3 відрізняються від ПУ-1 своїм олігоестерним блоком і збільшеною молекулярною масою (ОДА-1500). ПУ-2 має ароматичну дізоціанатну складову, а ПУ-3 – аліфатичну (ГМДІ).

Важливою характеристикою полімерної матриці в активному лазерному елементі та пасивному лазерному затворі є його прозорість. На рис. 1 наведені спектри пропускання досліджених ПУ.

З рис. 1 видно, що в області пропускання всі обрані ПУ прозорі (пропускання ~90 %) щодо основного електронного переходу Rh6G з максимумом поглинання ~530 нм. При цьому слід відмітити, що найбільш прозорий у короткохвильовій області ПУ-3, що визначається його аліфатичною дізоціанатною складовою.

На рис. 2 наведені спектри поглинання Rh6G у різних ПУ-матрицях. На спектрах поряд з основним максимумом поглинання Rh6G, який відповідає його мономерній формі, прослідковується плече зліва, що характеризує димерну форму барвника [32, 33]. Розкладання цих спектрів за допомогою розподілу Гаусса (програма ORIGIN) дає можливість оцінити

співвідношення цих форм. Розраховані співвідношення мономерної і димерної форм Rh6G у різних ПУ наведені в табл. 2.

Аналіз табл. 2 свідчить, що в досліджуваному ряду ПУ найбільше співвідношення мономерної і димерної форм має Rh6G у ПУ-1 – поліуретані на основі ОПГ з ММ 1000, ТДІ та ТМП.

Нашими попередніми дослідженнями було показано [25, 26], що найкращі властивості мають барвники в ПУ на основі олігоестеру ОДА-800, що має високу полярність, яка визначається значеннями діелектричної проникності і показника заломлення. В нашому випадку збільшення молекулярної маси олігоестеру зменшує частку полярних уретанових груп у ПУ-2 і ПУ-3 порівняно з ПУ-1, в якому олігодіольна складову ПУ в 1,5 раза менша. Це

Таблиця 2. Співвідношення оптичної густини мономерної і димерної форм Rh6G у різних ПУ та діелектрична проникність вихідних ПУ

ПУ	Відношення оптичної густини мономерної до димерної форм	Діелектрична проникність за частоти 1000 Гц
ПУ-1	3,037	7,21
ПУ-2	1,943	5,74
ПУ-3	2,033	7,10

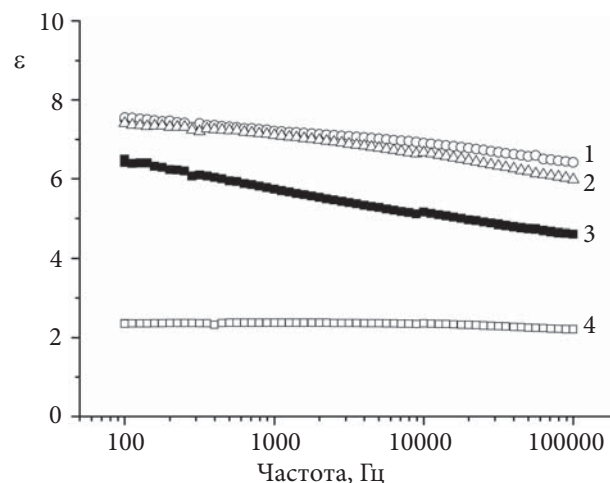


Рис. 3. Частотна залежність діелектричної проникності: ПУ-1 (1); ПУ-2 (3); ПУ-3 (2); ПЕ (4)

Таблиця 3. Максимуми поглинання, люмінесценції та Стоксів зсув Rh6G у ПУ-матрицях

ПУ	Максимум поглинання, нм	Максимум люмінесценції, нм	Стоксів зсув, см ⁻¹
ПУ-1	535	565	998,7
ПУ-2	534	561	891,8
ПУ-3	533	559	882,2

можливо приводить до зменшення діелектричної проникності ПУ на основі олігоестерів порівняно з даними, наведеними в [26].

Результати дослідження ПУ-1, ПУ-2 та ПУ-3 методом ДРА, що дає частотну залежність діелектричної проникності (ϵ), наведені на рис. 3. З цієї залежності визначали значення ϵ за частоти 1000 Гц. Це було зумовлено тим, що ϵ поліетилену (ПЕ) за цієї частоти має значення (2,35), яке близьке до значення за нульової частоти [34], а величини діелектричної проникності ПУ можуть бути зіставлені з визначеними нами значеннями ϵ для інших ПУ [26]. Крім того, тут буде наведена тільки порівняльна характеристика цього параметра.

Значення діелектричної проникності, наведені в табл. 2, свідчать про достатньо високі значення ϵ ПУ-матриць, що може зумовити і достатньо високу їх полярність. При цьому найбільшу полярність має ПУ на основі ОПГ, ТДІ і ТМП.

На рис. 4 наведені типові спектри поглинання і люмінесценції Rh6G у полімерній матриці. В табл. 3 наведені величини максимумів поглинання і люмінесценції та Стоксового зсуву Rh6G у досліджених ПУ-матрицях.

Аналіз даних цієї таблиці свідчить про тенденцію збільшення Стоксового зсуву в ряду ПУ-3 < ПУ-2 < ПУ-1. Найбільше його значення має Rh6G в ПУ на основі ОПГ-1000, ТДІ, ТМП, що корелює з найбільшою величиною відношення мономерної до димерної часток барвника в цьому ПУ згідно зі спектрами поглинання та величиною діелектричної проникності ПУ.

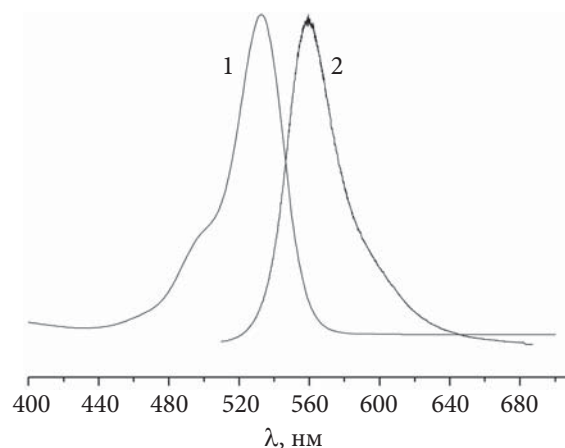


Рис. 4. Спектри поглинання (1) і люмінесценції (2) Rh6G у ПУ-3

Збільшення Стоксового зсуву зумовлює зростання ефективності генерації в лазерах на основі органічних барвників за рахунок зменшення перекриття спектрів поглинання і люмінесценції. Тим не менш, Rh6G у всіх наведених ПУ має задовільні оптичні властивості.

Висновки

Отже, на прикладі ксантенового барвника Rh6G визначено, що поліуретанові матриці є багатообіцяючими ефективними матеріалами як активні лазерні середовища при розробленні лазерів на основі органічних барвників. Однак проведені дослідження показали, що при виборі того чи іншого ПУ як полімерної матриці в твердотільному лазерному елементі на основі барвників треба враховувати одну з важливих характеристик полімеру – діелектричну проникність, яка характеризує його полярність. Цей параметр залежить від кількості полярних груп у полімері, що визначається молекулярною масою, природою і хімічною структурою його складових. У нашому випадку в ряду вибраних ПУ найкращі оптичні властивості барвник Rh6G має в ПУ на основі ОПГ-1000, ТДІ, ТМП.

REFERENCES

1. Zemskij V.A., Kolesnikov Yu.L., Meshkovskij I.K. Fizika i tekhnika impul'snyh lazerov na krasitelyah. SPb.: SPbGU ITMO, 2005:176.
2. Ishchenko A.A., Grabchuk G.P. Physical and chemical problems of the creation of photostable converters of light energy on the basis of dyed polymers. Theor. Exp. Chem., 2009, 45: 143–167. <https://doi.org/10.1007/s11237-009-9078-5>.

3. Costela A., García-Moreno I., Agua D., García O., Sastre R. Solid state dye lasers: new materials based on silicon. *Optics Journal*, 2007, **1**: 1–6. <http://hdl.handle.net/10261/212150>.
4. Kopylova T.N., Mayer G.V., Reznichenko A.V., Samsonova L.G., Svetlichnyi V.A., Dolotov M.S., Ponomarenko E.P., Tel'minov E.N., Filinov D.N., Sergeev A.K. Solid-state active media of tunable organic-compound lasers pumped with a laser. I. An XeCl laser, *Applied Physics B (Lasers and Optics)*, 2001, **73**, no. 1: 25–29. <https://doi.org/10.1007/s003400100610>.
5. Costela A., Garcia-Moreno I., Agua D., García O., Sastre R. Highly photostable solid-state dye lasers based on silicon-modified organic matrices *Journal of Applied Physics*, 2007, **101**, no. 7: 731–742. <https://doi.org/10.1063/1.2359117>.
6. Carborano C.M., Anedda A., Grandi S., Magistris A. Hybrid materials for solid-state dye laser application. *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, no. 26: 12932–12937. <https://doi.org/10.1021/jp056448+>.
7. Bondarev S.L., Knyuksho V.N., Stepuro V.I., Stupak A.P., Turban A.A. Fluorescence and Electronic Structure of the Laser Dye DCM in Solutions and in Polymethylmethacrylate. *J. Appl. Spectroscopy*, 2004, **71**, no. 2: 194–201. <https://doi.org/10.1023/B:JAPS.0000032874.60100.a0>.
8. Al-ghamdi A.A., Mahrous E.M. Dye-Doped Polymer Laser Prepared by a Novel Laser Polymerization Method. *International Journal of Electrochemical Science*, 2011, **6**: 5510–5520.
9. Barashkov N.N., Yaroslavtsev V.T., Murav'eva T.M., Bermas T.B. Spectral-luminescent, photochemical and lasing properties of laser dye-modified polymethylmethacrylate and epoxy polymers. *J. Applied Spectroscopy*, 1993, **58**, no. 3–4: 386–393. <https://doi.org/10.1007/BF00662699>.
10. Kravchenko Ya. V., Manenkov A.A., Matyushin G.A. Highly efficient polymer lasers with xanthene-series dyes. *Quantum Electronics*, 1996, **26**, no. 12: 1045–1046. <https://doi.org/10.1070/QE1996v026n12ABEH000870>.
11. Singha S., Kanetkar V.R., Sridhara G., Muthuswamy V., Rajab K. Solid-state polymeric dye, *J. Luminescence*, 2003, **101**: 295–291. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00571-9](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00571-9).
12. Costela A., Florido F., Garcia-Moreno I., Duchowicz R., Amat-Guerri F., Figuera J.M., Sastre R. Solid-state dye lasers based on copolymers of 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate doped with rhodamine 6G. *Appl. Phys. B*, 1995, **60**, no. 4: 383–389. <https://doi.org/10.1007/BF01082275>.
13. Al-shamiri H.A.S., Khedr M. A., Sabry M.M. Energi transfer and photostability of Rh-6G and Rh-B doped in polyacrylamide polymer. *Optic C*, 2019, **182**: 716–726. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.01.082>.
14. Deulin B.I., Filippov V.V. Active Laser Elements on Epoxy polyester. *Aktivnyj lazernyj element na epoksipolimere. Agrotekhnika i energoobespechenie (Rus.)*, 2015, **3** no. 7: 66–69.
15. Korobkin Yu.V., Studenov V.B., Sidorov O.I. Active media for lasers based on colored epoxy and triazine-containing polymers. *Technical Physics*, 1997, **42**, no. 10: 1176–1180. <https://doi.org/10.1134/1.1258797>.
16. Borneman R., Lemmer U., Thiel E. Continuous-wave solid-state dye laser. *Optics Letters*, 2006, **31**, no. 11: 1669–1671. <https://doi.org/10.1364/OL.31.001669>.
17. Rahn M. D., King T. A. Comparison of laser performance of dye molecules in sol-gel, polycom, ormosil, and poly(methyl methacrylate) host media. *Appl. Opt.*, 1995, **34**: 8260–8271. <https://doi.org/10.1364/AO.34.008260>.
18. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A. Active laser media based on coloured polyurethane. *Quantum Electron.*, 2000, **30**, no. 12: 1043–1048. <https://doi.org/10.1070/QE2000v030n12ABEH001862>.
19. Nikolaev S.V., Pozhar V. V., Dzyubenko M. I. Emission characteristics of oxazine dyes incorporated in solid polyurethane matrices. *Radiofizika i elektronika (Rus.)*, 2009, **14**, no. 3: 358–365.
20. Nikolaev S. V., Pozhar V.V., Dzyubenko M.I., Nikolaev K.S. Solid active media for tunable lasers on the basis of dye-doped polyurethanes. *Radiofizika i elektronika (Rus.)*, 2018, **23**, no. 4: 95–107. <https://doi.org/10.15407/rej2018.04.095>.
21. Brannon J., Snyder C. Pulsed 532 nm laser wires tripping: Removal of dye doped polyurethane insulation. *Appl. Phys. A*, 1994, **59**: 73–78. <https://doi.org/10.1007/BF00348423>.
22. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A. High efficiency lasing of a dye-doped polymer laser with 1.06 μ m pumping. *Appl. Phys. B*, 2002, **73**, no. 3: 283–285. <https://doi.org/10.1007/s003400100646>.
23. Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A., Kovtun Yu.P., Prostota Ya.A. Spectral and Generation Properties of a Nonsubstituted Analog of Rhodamine 101 in a Polyurethane Matrix. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2004, **71**, no. 1: 68–72. <https://doi.org/10.1023/b:japs.0000025350.44202.41>.
24. Kosyanchuk L., Bezrodna T., Stratilat M., Menzheres G., Kozak N., Todosiichuk T. Peculiarities of interactions between 6-aminophenalenone dye and polyurethane matrix. *J. Polym. Reserch*, 2014, **21**, no. 10: 564. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0564-7>.
25. Bezrodnyi V.I., Stratilat M.S., Kosyanchuk L.F., Negriyko A.M., Klishevich G.V., Todosiichuk T.T. Spectral and photophysical properties of phenalenone dyes in aliphatic polyurethane matrix. *Functional materials*, 2015, **22**, no. 2: 212–218. <https://doi.org/10.15407/fm22.02.212>.

26. *Kosyanchuk L.F., Stratilat M.S., Kozak N.V., Bezrodna T.V.* Effects of polyurethane polymer polarity on spectral and photophysical properties of phenalenone dyes. Dipole moment estimations for the ground and excited states. *Polym.J.(Ukr.)*, 2015, **37**, no. 4: 354–361. <https://doi.org/10.15407/polymerj.37.04.354>.
27. *Bezrodnyi V., Stratilat M., Kosyanchuk L., Negriyko A., Klishevych G., Todosiichuk T.* Solvation effects on spectral and photophysical properties of phenalenone dyes in polyurethane polymers. *J. Polym Research*, 2016, **23**, no. 6: 106. <https://doi.org/10.1007/s10965-016-0987-4>.
28. *Bezrodnyi V.I., Negriyko A.M., Kosyanchuk L.F.* Investigations of passive Q-switching in YAG:Nd lasers with Q-switches based on dye-doped polyurethane matrices. *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine (Rus.)*, 2016, no. 9: 61–68. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.09.061>.
29. *Bezrodna T., Negriyko A., Bezrodnyi V., Kosyanchuk L.* Dipole moments of phenalenone dyes determined in liquid and polymer polar media. *J. Molecul. Liquids*, 2018, **267**: 89–95. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.071>.
30. *Kosyanchuk L.F., Kozak N.V., Babkina N.V., Bezrodna T.V., Roshchin O.M., Bezrodnyi V.I., Antonenko O.I., Brovko O.O.* Irradiation effects and beam strength in polyurethane materials for laser elements. *Optical Materials*, 2018, **85**: 408–413. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.010>.
31. *Stagg H.E.* Method for the determination of isocyanates. *Analyst*, 1946, **71**, no.849: 557–559. <https://doi.org/10.1039/an9467100557>.
32. *Terekhin A.N.* *Fotonika molekul krasitelej*. Leningrad: Nauka, 1967: 615.
33. *Bondar M.V., Przhonskaya O.V., Tikhonov E.A.* Photodecomposition of dyes in a polymer matrix under lasing conditions. *Quantum. Electron. (Rus.)*, 1989, **19**, no11: 1415–1418. <https://doi.org/10.1070/QE1989v019n11ABEH009422>.
34. *Enciklopediya polimerov [T.1]. Sovetskaya enciklopediya, Moskva, 1972: 742.*

Received 09.10.2021

L.F. Kosyanchuk,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

V.I. Bezrodnyi,

Institute of Physics of the NAS of Ukraine, 46, Nauki av., 03680 Kyiv, Ukraine
e-mail: bezrod@iop.kiev.ua

O.I. Antonenko,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail: ant111@i.ua

T.V. Bezrodna,

Institute of Physics of the NAS of Ukraine, 46, Nauki av., 03680 Kyiv, Ukraine
e-mail: tomaalone@yahoo.com

S.D. Nesin,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail: stasnesin@ukr.net

O.O. Brovko,

Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, 48, Kharkivske shose, Kyiv, 02160, Ukraine,
e-mail: brovko@nas.gov.ua

A.M. Negriyko,

Institute of Physics of the NAS of Ukraine, 46, Nauki av., 03680 Kyiv, Ukraine
e-mail: amnegriyko@gmail.com

EFFECTS OF THE CHEMICAL NATURE, STRUCTURE AND MOLECULAR WEIGHT OF POLYURETHANE COMPONENTS ON THE SPECTRAL CHARACTERISTICS OF THE INTRODUCED RHODAMINE 6G

Effects of the chemical nature, structure and molecular weight of oligoether and diisocyanate blocks of crosslinked polyurethanes on the spectral-luminescent properties of the xanthene dye Rhodamine 6G in polyurethanes, based on ether and ester oligodiols, aromatic and aliphatic diisocyanates have been studied. A number of polyurethanes were synthesized and investigated: polyurethane, based on oligooxypropylene glycol with a molecular weight of 1000, toluene diisocyanate, trimethylolpropane; polyurethane, based on oligodiethylene glycol adipate with a molecular weight of 1500, toluene diisocyanate, trimethylolpropane; and polyurethane, based on oligodiethylene glycol adipate with a molecular weight 1500, hexamethylene diisocyanate, trimethylolpropane. The analysis of absorption spectra showed that the monomer-dimer ratio of the dye in these polymers (the degree of dye association), as well as, the Stokes shift depended on the value of dielectric permeability - one of the main factors of the polymer polarity. Despite the overall efficient use of polyurethane matrices as active laser media in the development of dye lasers, the value of dielectric constant was found out to be taken into account at the polyurethane choosing. This parameter depends on the number of polar groups in the polymer, and it is determined by the molecular weight, nature and chemical structure of the polymer components. Among a number of selected polyurethanes, the best optical properties of Rhodamine 6G were observed in the polyurethane, based on oligooxypropylene glycol with a molecular weight of 1000, toluene diisocyanate and trimethylolpropane.

Key words: dye, polyurethane, polarity, dielectric permeability.