



<https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.037>  
UDC: 541.64:542.954

LIUDMYLA KOSYANCHUK<sup>1\*</sup>, NATALIYA KOZAK<sup>1</sup>, NATALIYA BABKINA<sup>1</sup>, OKSANA ANTONENKO<sup>1</sup>, VOLODYMYR BEZRODNYI<sup>2</sup>, TAMARA BEZRODNA<sup>2</sup>

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48, Kharkivske highway, Kyiv, 02155, Ukraine,  
Institute of Physics NAS of Ukraine, 46, Prospect Nauky, Kyiv, 03680, Ukraine,  
\*e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

## SPECTRAL ANALYSIS AND DYNAMIC PROPERTIES OF POLYURETHANES DYED WITH RHODAMINE 6G AND RHODAMINE B AS MATRICES OF A SOLID-STATE LASER ELEMENT

*A comparison was carried out of the nature of intermolecular interactions, elastic properties and gas permeability of the crosslinked polyurethanes doped with xanthenes dyes and original polyurethane using IR spectroscopy, dynamic mechanical analysis (DMA) and electron paramagnetic resonance (EPR). The introduced dye can be considered as useful microimpurity which, however, can affect the efficiency of the laser. In IR spectra of polyurethanes the complex band of stretching vibrations of C=O groups is sensitive to the nature of intermolecular interaction of urethane groups. From the analysis of that band it is shown that in the presence of dyes, self-association of urethane groups within the hard segment predominates and the interaction of urethane groups with the oligoether component decreases, which can contribute to increasing the mobility of the flexible component. A decrease in the dynamic storage modulus ( $E'$ ) and a decrease in the glass transition temperature ( $T_c$ ) of polyurethanes in the presence of dyes is shown by the DMA method. The results of both DMA and IR spectroscopy indicate a greater increase in the mobility of the elastic component with the introduction of the rhodamine B dye, covalently bound to the polyurethane chain. According to nitroxyl paramagnetic probe data the introduction of both rhodamine B and rhodamine 6G dyes into polyurethanes increases their permeability to vapors of low-molecular weight compounds, but rhodamine 6G has a more prominent effect on this characteristic. This is consistent with DMA data indicating a greater increase in the  $M_c$  value in the presence of rhodamine 6G in polyurethane. The obtained results make it possible to determine the optimal composition of the active laser medium and are important in assessing the radiation resistance of the polymer matrix. Its increase is facilitated by a decrease in the storage modulus and an increase in the gas permeability of the polymer, leading to a decrease in pressure in the area of local heating.*

**Keywords:** solid-state dye laser, xanthenes dyes, polyurethane, radiation resistance, polymer elasticity, storage modulus.

УДК 541.64:542.954

Людмила Косянчук<sup>1\*</sup>, Наталія Козак<sup>1</sup>, Наталія Бабкіна<sup>1</sup>, Оксана Антоненко<sup>1</sup>, Володимир Безродний<sup>2</sup>, Тамара Безродна<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,

<sup>2</sup>Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна,

\*e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

СПЕКТРАЛЬНИЙ АНАЛІЗ І ДИНАМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗАБАРВЛЕНИХ РОДАМІНОМ 6Ж І РОДАМІНОМ Б ПОЛІУРЕТАНІВ ЯК МАТРИЦЬ ТВЕРДОТІЛЬНОГО ЛАЗЕРНОГО ЕЛЕМЕНТА

Цитування: Kosyanchuk Liudmyla, Kozak Nataliia, Babkina Nataliia, Antonenko Oksana, Bezrodnyi Volodymyr, Bezrodna Tamara Spectral analysis and dynamic properties of polyurethanes dyed with Rhodamine 6G and Rhodamine B as matrices of a solid-state laser element. Polimernyi Zhurnal. 2024. 46, no. 1: 037–046. <https://doi.org/10.15407/polymerj.46.01.037>

© Publisher PH “Akadempriodyka” of the NAS of Ukraine, 2024. This is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons CC BY-NC-ND licence

Досліджено вплив ксантенових барвників у поліуретані на ефективність роботи лазера методами ІЧ-спектроскопії, динамічного механічного аналізу (ДМА) та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Методом ІЧ-спектроскопії показано, що за наявності барвників переважає самоасоціація уретанових груп всередині жорсткого сегмента і зменшується взаємодія уретанових груп з олігоетерною компонентою, що сприяє зростанню рухливості гнучкої компоненти. Методом ДМА встановлено зменшення динамічного модуля пружності та зниження температури склування поліуретанів за наявності барвників. Результати як ДМА, так і ІЧ-спектроскопії вказують на більше зростання рухливості еластичної компоненти при введенні барвника родаміну В, ковалентно зв'язаного з поліуретановим ланцюгом. Згідно з даними радіоспектроскопії з використанням нітроксильного парамагнітного зонда, введення барвників у поліуретан збільшує їхню проникність для парів низькомолекулярної сполуки, проте родамін 6Ж ефективніше впливає на цю характеристику. Це узгоджується з даними ДМА, які вказують на найбільше зростання значення молекулярної маси ланцюгів між вузлами зшивок за наявності родаміну 6Ж у поліуретані. Отримані результати дають підстави визначити оптимальний склад активного лазерного середовища і є важливі при оцінюванні променевої стійкості полімерної матриці, підвищенню якої сприяє зниження модуля пружності і зростання газопроникності полімеру, яке приводить до зниження величини тиску в області локального нагрівання.

**Ключові слова:** твердотільний лазер на барвниках, ксантенові барвники, променева стійкість, поліуретани, еластичність полімерів, модуль пружності.

## Вступ

При створенні твердотільного елемента в лазерах на органічних барвниках важливий вплив твердої матриці (зокрема, полімерної) на спектрально-люмінесцентні, фотофізичні характеристики барвника, генераційні властивості й ефективність лазера. Полімери, що використовуються, зазвичай, є сполуками з високою оптичною прозорістю і однорідністю, в яких добре розчиняються барвники і які утворюються за невисоких температур (до  $\sim 100^\circ\text{C}$ ), щоб запобігти розкладанню барвників [1, 2]. Як матриці в активних елементах твердотільних лазерів на органічних барвниках часто застосовують поліметилметакрилат і його похідні (ПММА) [3, 4], епоксидні полімери [3, 5], поліуретанакрилати [6–8], полікарбонати [9, 10] і ін.

При визначенні спектрально-люмінесцентних і фотофізичних властивостей барвників у полімерній матриці виявили, що збільшення полярності сприяє покращенню цих характеристик [11, 12]. Висока полярність зменшує вірогідність утворення різних асоціатів барвників внаслідок сольватації останніх полярними групами полімеру. Асоціати барвників призводять до погіршення спектральних характеристик активного лазерного середовища та гасіння люмінесценції (спостерігається поглинання світла в спектральних діапазонах, які зсунуті відносно спектра поглинання молекулярного барвника) [13]. Крім того, асоціати, зазвичай, перетворюють енергію, поглинуту при опроміненні, в теплову, викликаючи локальне на-

грівання середовища, яке призводить до розкладання барвника [14, 15].

Значний вплив на робочі характеристики твердотільних лазерів на барвниках має ковалентний зв'язок молекул барвника з полімерним ланцюгом [11, 16–20]. Такий хімічний зв'язок уможливорює більш однорідне розподілення молекул барвника в об'ємі полімеру і забезпечує додаткові канали для розсіювання поглинутої енергії, яка не перетворена на генерацію [21, 22].

Важливий також і спосіб утворення забарвлених полімерів. При використанні радикальної полімеризації наявність вільних радикалів призводить до побічних радикальних реакцій за участю молекул барвника, що є однією з причин їхньої деструкції. При отриманні активних середовищ цим методом широко використовуваних і сьогодні ПММА та його похідних закладені такі фактори як нестабільність барвників, так і поглинання продуктами розкладання в області генерації [2, 23]. Відсутність радикальних процесів і м'які умови отримання поліуретанів (ПУ) реакцією поліпрієднання з олігодіолів і діізоціанатів без утворення побічних продуктів та відносно висока полярність цих полімерів покращують спектральні властивості, фотостабільність введених у них барвників та ефективність роботи активних лазерних елементів [11, 16, 23, 24].

Ще однією з вимог, що висувається до полімерних матриць лазерних елементів, які працюють за умов високих променивих навантажень, є їх значна еластичність. Тому високі

пружність і променева міцність, які характерні для більшості ПУ, сприяють застосуванню цього класу полімерів у лазерах на барвниках [16].

Велика увага приділяється чистоті самої полімерної матриці, адже наявність навіть мікродобавок у ній погіршує роботу лазера [16]. Варто зауважити, що наявність мікрокількості барвника в полімерній матриці також можна розглядати як мікродобавку, яка теж може впливати на роботу лазера. Ця проблема практично не висвітлена в літературі. Поодинокі дослідження стосуються в основному впливу барвників різного класу на процес формування забарвленого полімеру [16, 25].

У [26] досліджено вплив феноленокових барвників на характеристики, що визначають променеву міцність серії поліуретанових матриць активних елементів. Методом ЕПР із застосуванням нітроксильного спінового зонда було показано, що зміни динамічних характеристик розглянутої серії ПУ за наявності введених феноленокових барвників незначні і найчастіше є лише тенденцією. Навпаки, газопроникність полімерних матриць за наявності феноленокових барвників різної структури може як зменшуватися, так і зростати залежно від структури барвника та ПУ, а також від можливості хімічної взаємодії барвника з полімером. Отримані залежності дають змогу вибрати такі комбінації пар «феноленоковий барвник-поліуретан», при яких променева міцність полімерної матриці буде оптимальною.

У зв'язку з цим ми вважали за доцільне вивчити вплив широко використовуваних і детально вивчених у різних середовищах ксантенових барвників на динамічні характеристики забарвленого ПУ, які можуть, у свою чергу, впливати на оптично-люмінесцентні властивості та фотостійкість барвників у такому полімері. При цьому можна допустити, що міжмолекулярні взаємодії в ПУ, характер яких може змінюватися при введенні барвників, будуть визначати ці властивості. Тому корисне дослідження і спектральних властивостей таких систем.

## Експериментальна частина

### Матеріали і об'єкти дослідження.

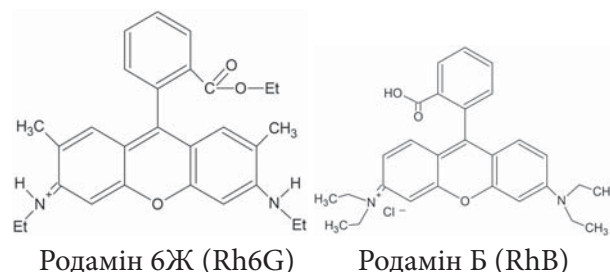
Поліоксипропіленгліколь молекулярної маси 1000 (ППГ) (Rakita, Польща), який сушили вакуумуванням за  $T=70-80$  °C та  $P=5-6$  мм рт. ст.

протягом 5–6 год. і зберігали в атмосфері сухого азоту.

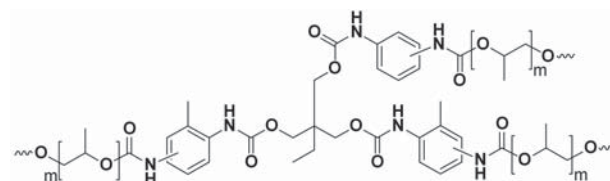
2,4-толуїлендіізоціанат (ТДІ) (81,4 %; Merck), який використовували без додаткового очищення.

Триметилпропан (ТМП) (99,9 %; Merck), який сушили під вакуумом за  $P=5-6$  мм рт. ст. за  $T=48$  °C протягом 60 год.

Два ксантенові барвники: родамін 6Ж (Rh6G) і родамін Б (RhB), (>99,5 %, Exciton, Inc), які використовували без додаткового очищення:



Об'єктами дослідження були незабарвлений та забарвлені Rh6G і RhB поліуретани (ПУ) на основі ППГ, ТДІ, ТМП:



Синтез ПУ проводили традиційним способом двома стадіями через стадію форполімеру (макродіізоціанату), який отримували змішуванням ППГ-1000 і ТДІ за мольного співвідношення 1:2 при ретельному перемішуванні за  $T=70$  °C до досягнення теоретичного значення NCO-груп. На другій стадії за  $T=70$  °C до форполімеру додавали еквівалентну кількість зшивача ТМП, перемішували протягом 10 хв., вакуумували для видалення пухирців повітря. Твердження реакційної суміші проводили на скляних підкладках за температури 60 °C протягом 6–8 год.

Забарвлені ПУ готували введенням за  $T=65$  °C у вихідну реакційну суміш розчин барвника RhB (ПУ<sub>RhB</sub>) або Rh6G (ПУ<sub>Rh6G</sub>) у дихлорметані. Подальші процедури (перемішування, вакуумування та твердження реакційної суміші) проводили як і для незабарвленого ПУ. Концентрація барвника становила  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

### Методи дослідження.

ІЧ-спектри досліджуваних поліуретано-

вих плівок реєстрували за допомогою Фур'є-спектрометра Tensor-37 фірми Bruker (Німеччина) в середньому ІЧ-діапазоні за роздільної здатності  $4 \text{ см}^{-1}$ . ІЧ-спектри реєстрували з поверхні плівок з використанням приставки багаторазового порушеного повного внутрішнього відбиття.

Динамічний модуль пружності ( $E'$ ) визначали методом динамічного механічного аналізу (ДМА) на приладі Q800 (TA Instruments, USA) в режимі деформації вигину. Вимірювання проводили в режимі вимушених синусоїдальних коливань за частоти 10 Гц в інтервалі температур від  $-70$  до  $+120$  °С за швидкості нагрівання  $3$  °С/хв. Для дослідження використовували зразки розміром  $40 \times 10 \times 2 \text{ мм}^3$ .

Вплив родамінових барвників на сегментальну рухливість забарвлених ПУ та на їх проникність для низькомолекулярних сполук досліджували методом ЕПР із використанням нітросильного парамагнітного зонда. Нітросильний парамагнітний зонд (ПМЗ) ТЕМПО в ПУ плівки вводили дифузиею з насичених парів ТЕМПО згідно з [28]. Спектри ЕПР записували в термостатованому резонаторі 3-см радіоспектрометра PE-1306 за  $T=25$  °С. Калібрувальними зразками були дифенілпікрилгідрозил (ДФПГ) зі значенням  $g$ -фактора  $g=2,0036$  й іони двовалентного марганцю в матриці MgO ( $g=2,0015$ ) з атестованою величиною розщеплення компонент надтонкої структури. Спектри реєстрували з використанням аналогоцифрового перетворювача (АЦП) (виробництво „Insoftus”). Час кореляції ( $\tau$ ) обертальної дифузії ПМЗ у вихідній і забарвлених ПУ матрицях в області швидких рухів ( $10^{-11} \text{ с} < \tau < 10^{-9} \text{ с}$ ), визначали з параметрів спектра [27].

Кількісною характеристикою проникності плівки ПУ для парів зонда слугувало відносне значення інтегральної інтенсивності спектра ЕПР ПМЗ, яке розраховували як співвідношення значень подвійного інтеграла контура спектра досліджуваного зразка і відповідного інтеграла для вихідного ПУ, обраного як матриця порівняння.

## Результати дослідження та їх обговорення

Перш за все, треба зазначити, що вибір ПУ для дослідження був зумовлений його відносно

високою полярністю ( $\epsilon=7,2$ ) [28] і променевою міцністю ( $E_d=13,5 \text{ Дж/см}^2$ ) [29]. Ці характеристики дають підставу використовувати його як матрицю в твердотільному лазерному елементі на барвниках. По-друге, використаний ксантеновий барвник RhV завдяки наявності в молекулі карбоксильної групи може ковалентно зв'язуватися з полімерним ланцюгом. На це вказують проведені ІЧ-спектральні дослідження продукту взаємодії RhV із ТДІ [30]. Наявність у RhV однієї карбоксильної групи призводить до утворення дефектів у сітчастій структурі ПУ. При цьому вміст кожного барвника в забарвлених ПУ становить лише  $\sim 0,05$  мас. %. Дефектність утворюваних зшитих ПУ може бути зумовлена й об'ємними розмірами RhV і Rh6G, про що можуть свідчити наведені нижче результати ДМА.

Відомо, що ПУ складається з гнучких олігоетерних (ППГ) і жорстких уретанових (пов'язаних з ТДІ) компонентів, що приводить до утворення доменної структури [32]. Міжмолекулярні взаємодії між цими компонентами значною мірою визначають властивості ПУ і можуть бути добре описані з використанням ІЧ-спектра [31]. Зокрема, у сегрегованому ПУ смуга валентних коливань зв'язку C=O в уретановій групі - Амід I ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) набуває складного вигляду, розділяючись на дві компоненти, які відповідають різним типам взаємодій [31]. Положення цієї смуги чутливе до оточення і взаємодій уретанової групи [31, 32], яка може

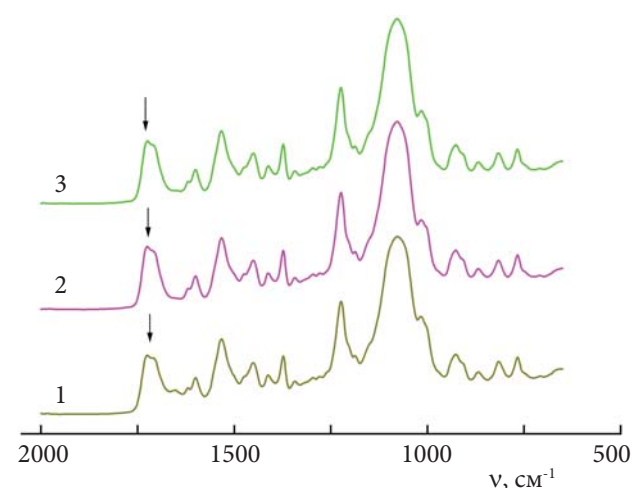


Рис. 1. ІЧ-спектри: вихідного ПУ (1); забарвлених Rh6G (2) і RhV (3) ПУ в інтервалі коливань від 500 до  $2000 \text{ см}^{-1}$



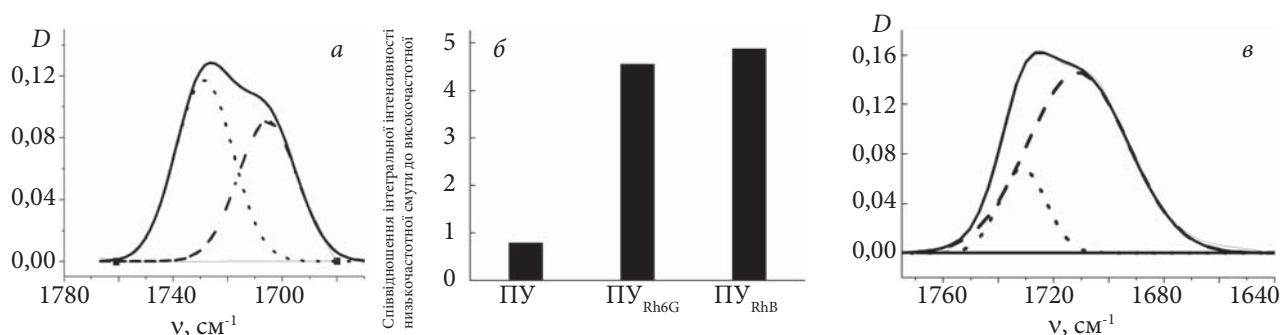


Рис. 2. Гауссові компоненти фрагментів ІЧ-спектрів смуги валентних коливань С=О-груп у: вихідному ПУ (а); ПУ<sub>Rh6G</sub> (в). Перерозподіл інтенсивності високочастотної до низькочастотної компонент С=О-смуги в ПУ (б)

міститися всередині жорсткого блока, де переважно реалізуються водневі зв'язки уретан-уретан (низькочастотна складова), або у поліетерному оточенні, де переважно реалізуються взаємодії уретан-кисень етерної групи (високочастотна складова). Нами були проведені ІЧ-спектроскопічні дослідження цієї смуги вихідного та забарвлених ПУ. Вплив родамінів Rh6G і RhB на характер взаємодії та взаємного розташування жорстких і гнучких сегментів поліуретанової матриці ілюструють рис. 1 і 2.

При розкладанні складної смуги валентних коливань С=О-груп (Амід I) вихідного та забарвлених ПУ з застосуванням перетворення Гаусса спостерігається перерозподіл інтенсивності її високочастотної і низькочастотної компонент. Приклад розкладеної смуги для вихідного та забарвлено Rh6G ПУ наведено на рис. 2 а і в. Зміна перерозподілу інтенсивності високочастотної і низькочастотної компонент відображена на гістограмі (рис. 2 б).

З рис. 2 б видно, що у вихідному ПУ переважає взаємодія NH-груп в уретані з киснем олігоетерної складової. У забарвлених ПУ

зростає інтенсивність низькочастотної компоненти й істотно знижується інтенсивність компоненти, яка характеризує взаємодію NH-груп уретану з киснем олігоетерної складової (рис. 2а, в). Таким чином, згідно з даними ІЧ-спектроскопії, за наявності барвників переважає самоасоціація уретанових груп всередині жорсткого сегмента і зменшується взаємодія уретанових груп з олігоетерною компонентою (гнучкою складовою).

Як було показано в [30], RhB зв'язаний ковалентно з ПУ внаслідок взаємодії з NCO-групою форполімеру. Такий зв'язок може передбачати як утворення водневого зв'язку між С=О групою барвника та NH-групою жорсткого блока ПУ, так і  $\pi$ - $\pi$  взаємодію між бензольними кільцями хромофору барвника та бензольним кільцем фрагмента ТДІ ПУ.

Rh6G, ймовірно, теж пов'язаний  $\pi$ - $\pi$  взаємодією з ТДІ-фрагментом і міжмолекулярними Н-зв'язками своїми NH-групами з жорстким блоком ПУ. При цьому, як видно з рис. 2 б, спостерігається тенденція зростання взаємодії всередині жорсткого блока у разі ко-

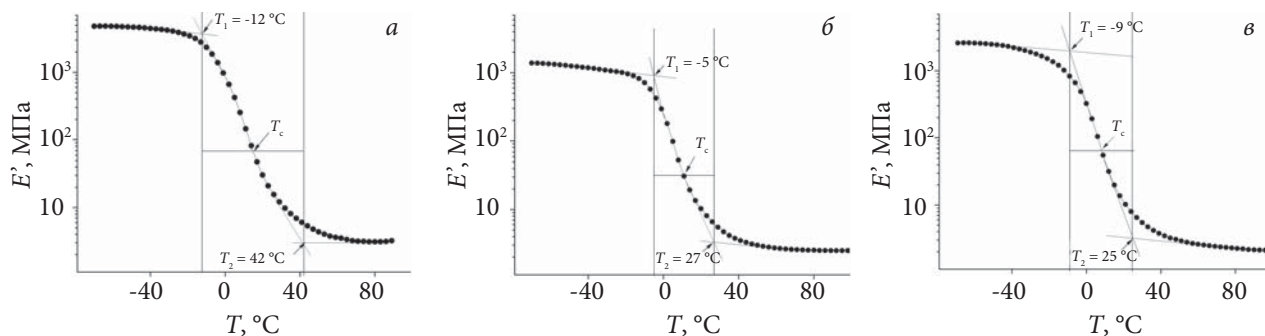


Рис. 3. Температурні залежності модуля пружності для: ПУ (а); ПУ<sub>Rh6G</sub> (б) і ПУ<sub>RhB</sub> (в)

Таблиця. Дані ДМА й ЕПР досліджень для вихідного та забарвлених ПУ

Зразки	ДМА дослідження				ЕПР дослідження		
	$\Delta T_c$ , °C	$T_c$ , °C	$E'$ , МПа $T = -60$ °C	$E'$ , МПа $T = 25$ °C	$M_c$	$\tau$ , нс	Інтегральна інтенсивність спектра ПМЗ, відн. од.
ПУ	54	15	4820	17,18	3100	2,9	1,00
ПУ <sub>Rh6G</sub>	32	11	2600	7,43	4280	3,4	1,34
ПУ <sub>RhB</sub>	34	8	1345	7,04	3840	3,6	1,04

валентно зв'язаного RhB, що може сприяти й більшій рухливості гнучкого блока.

Серед основних вимог до полімерних матриць у твердотільних елементах лазерів на барвниках є їхня променева міцність [16]. Відомо, що підвищенню променевої міцності сприяє зниження модуля пружності і зростання газопроникності полімеру, яке приводить до зниження величини тиску в області локального нагрівання [28]. Низьке значення модуля пружності та більш висока газопроникність приводять до вищої променевої міцності полімеру за рахунок запобігання руйнуванню матеріалу локальним перегріванням під дією опромінення. Для визначення впливу родамінових барвників на променеву міцність ПУ при дії потужного лазерного випромінювання і, зокрема, інтенсивного локального нагрівання було проведено дослідження динамічних характеристик і проникності для низькомолекулярних сполук забарвлених ПУ методом ДМА та методом ЕПР із використанням ПМЗ.

На рис. 3 наведено температурні залежності  $E'$  для вихідного та забарвлених ПУ. Діапазон температури, за якої всі досліджені ПУ демонструють стрімке зниження  $E'$ , відповідає релаксацийному переходу гнучкого олігоетерного компонента. Жорсткі домени ПУ складаються з коротких і відносно нерухомих ділянок ланцюгів, утворюючи при цьому дисперсну фазу, релаксацийний перехід якої на динамічному механічному аналізаторі зафіксувати доволі складно. Зазвичай, релаксацийний перехід відповідає поступовому перетворенню полімеру зі склоподібного в високоеластичний стан і визначається як перехід склування [33].

Температури початку та кінця переходу склування визначено на перетині дотичних в областях перегину кривої  $E'(T)$  і позначено

відповідно як  $T_1$  і  $T_2$  (рис. 3). За температури  $T_1$  набувають рухливості окремі сегменти полімерного ланцюга, і в діапазоні температур між  $T_1$  і  $T_2$  відбувається подальше поступове «розморожування» сегментальної рухливості та руйнування міжмолекулярних зв'язків між полімерними ланцюгами, що призводить до значного зменшення значення  $E'$ . Середнє положення між температурами  $T_1$  і  $T_2$  є температурою склування ( $T_c$ ). Нижче за температури  $T_1$  полімер перебуває в склоподібному стані, а вище за температури  $T_2$  набуває стан високоеластичності.

З рис. 3 видно, що інтервал температур між  $T_1$  і  $T_2$ , тобто діапазон переходу склування, який позначено як  $\Delta T_c$ , набагато ширший для вихідного незабарвленого ПУ. З додаванням ксантенових барвників Rh6G і RhB діапазон переходу склування стає вужчим, а значення  $\Delta T_c$  зменшується на 20 °C (таблиця). Отже, введення барвників у ПУ матрицю призводить до структурних змін, за яких відбувається блокування рухливості певної кількості сегментів, і це може бути наслідком самоасоціації уретанових груп всередині жорсткого сегмента та зменшення взаємодії уретанових груп з олігоетерною компонентою за наявності барвників, що показали результати ГЧ-спектроскопії. Виявлено, що зразки ПУ<sub>Rh6G</sub> і ПУ<sub>RhB</sub> мають нижчі значення  $T_c$ , ніж ПУ (таблиця), що свідчить про збільшення рухливості гнучких сегментів для забарвлених ПУ. Найнижче значення  $T_c$  спостерігається для зразка ПУ<sub>RhB</sub>, тобто найбільше зростання рухливості еластичної компоненти відбувається при введенні барвника RhB, ковалентно зв'язаного з поліуретановим ланцюгом.

Встановлено, що введення в ПУ матрицю ксантенових барвників Rh6G і RhB зменшує

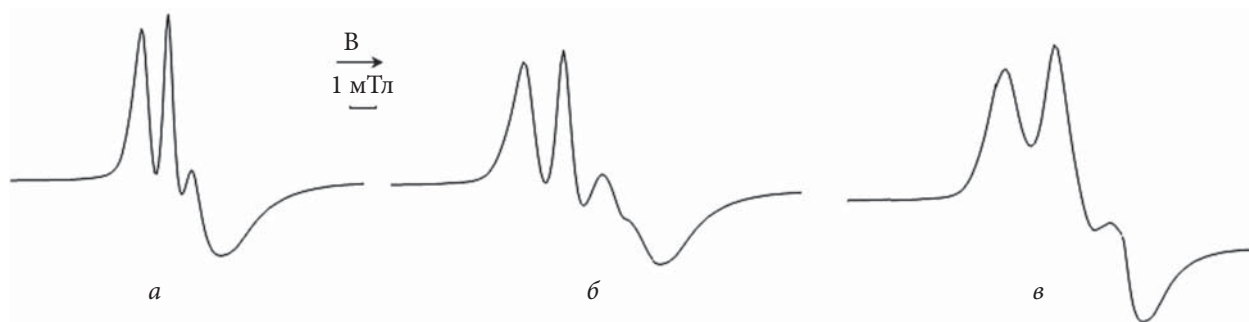


Рис. 4. Спектри ПМЗ у: ПУ вихідному (а); забарвлених RhB (б) і Rh6G (в)

значення  $E'$  (рис. 3). В таблиці наведено значення  $E'$  за  $T = -60$  °С, за якої ПУ зразки перебувають у склоподібному стані, та за  $T = 25$  °С, що є в межах інтервалу переходу склування. Зменшення значення  $E'$  у склоподібному стані зазвичай корелює зі зменшенням щільності пакування в полімері [33].

Отже, введення об'ємних молекул барвника приводить до формування більш розпушеної структури ПУ матриці, і щільність пакування ланцюгів у ній залежить від структури барвника. Враховуючи те, що значення  $E'$  у склоподібному стані для ПУ<sub>RhB</sub> значно менше, ніж для ПУ<sub>Rh6G</sub>, можна припустити, що ковалентне зв'язування барвника RhB із жорстким компонентом ПУ збільшує його стеричний об'єм. За  $T = 25$  °С забарвлені зразки в порівнянні з вихідним ПУ теж мають значно нижчі значення  $E'$ , однак вони не істотно відрізняються для зразків з різною структурою барвника (таблиця).

Всі досліджені ПУ матриці мають сітчасту топологію, і за рівнянням високоеластичності [33] для них розраховано значення ефективної молекулярної маси ланцюгів між вузлами зшивок:

$$M_c = 3\rho RT/E_{\text{висок}},$$

де:  $\rho$  – густина полімеру;  $R$  – універсальна газова стала;  $T$  – значення абсолютної температури;  $E_{\text{висок}}$  – значення модуля пружності в області плато високоеластичності, що визначається з температурних залежностей  $E'$ .

Зростання значень  $M_c$  для зразків ПУ<sub>Rh6G</sub> і ПУ<sub>RhB</sub> у порівнянні з вихідним ПУ (таблиця) вказує на зменшення густини полімерної сітки за наявності барвників, що може бути пов'язане також зі збільшенням її дефектності. Найбільше значення  $M_c$  має зразок ПУ<sub>Rh6G</sub>,

в якому барвник може мати тільки фізичні взаємодії з ПУ. Однак, за наявності хімічних зв'язків барвника з жорстким компонентом густина сітки зростає, про що свідчить зменшення значення  $M_c$  для зразка ПУ<sub>RhB</sub>.

Зменшення значень  $E'$  і зниження значень  $T_c$  для забарвлених ПУ узгоджується з висновками, зробленими за результатами аналізу ІЧ-спектрів, про зростання рухливості олігоетерної компоненти за наявності ксантенових барвників внаслідок зменшення взаємодії уретанових груп з олігоетерною компонентою. Це може бути зумовлено також і зростанням дефектності полімерної сітки.

Дані ЕПР разом з результатами ДМА, спектральними і лазерними дослідженнями можуть дати інформацію для визначення часу роботи твердотільного лазерного елемента [29, 34].

Час реорієнтації нітроксильного ПМЗ у магнітному полі (час кореляції  $\tau$ ) характеризує загальмованість обертальної рухливості нітроксильного ПМЗ у досліджуваному полімері

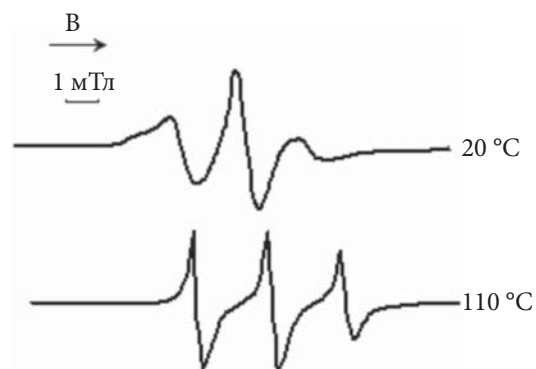


Рис. 5. Покращення ізотропії спектра ПМЗ при нагріванні ПУ

залежно від сегментальної рухливості макроланцюгів. Інтегральна інтенсивність спектра нітроксильного ПМЗ пропорційна кількості парамагнітних центрів у зразку, вона характеризує проникність полімеру для низькомолекулярної сполуки.

Отримані спектри (рис. 4) мають несиметричну форму, підвищену інтенсивність центральної компоненти, уширені компоненти у слабкому і сильному полях. Такий вигляд спектра нітроксильного ПМЗ характерний для гетерогенного середовища і відповідає суперпозиції сигналів нітроксильного ПМЗ, в областях полімеру з різною рухливістю [35].

Існування цілого спектра часів кореляції у гетерогенних поліуретанових системах було підтверджено покращенням ізотропності спектра та звуженням його компонент при нагріванні зразків до температури на 10–20 °С вищої за температуру, характерну для розм'якшення жорсткого блока ПУ, яка відповідає «розморожуванню» рухливості повільних зондів у ПУ (рис. 5). Тоді рухливість ПМЗ, які містяться в гнучкій та жорсткій компонентах ПУ, стає близькою, сигнал від більш повільних ПМЗ зникає, і спектр ЕПР ПМЗ набуває форми характерної обертальної дифузії нітроксильного ПМЗ в області швидких рухів [35, 36].

Розраховані величини часу кореляції ( $t$ ) наведені в таблиці. Вони є величинами одного порядку і відповідають внеску «швидкої» фракції ПМЗ, що містяться у поліуретановій матриці за  $T=20$  °С. Як видно з отриманих результатів, введення барвників у ПУ покращує їхню проникність для парів низькомолекулярного зонда. Причому введення Rh6G значно ефективніше покращує цю характеристику. Згідно з даними ДМА, введення такого барвника у ПУ супроводжується також найбільшим зростанням величини  $M_c$ , яке можна пов'язати з формуванням більш дефектної сітки.

## Висновки

Методами ІЧ-спектроскопії, ДМА і ЕПР досліджено вплив мікродобавок барвника в ПУ, які також можна розглядати як мікродобавки, що впливають на роботу лазера. Проведено порівняння характеру міжмолекулярної взаємодії, модуля пружності та газопроникності вихідного та забарвлених ксантеновими барвника-

ми ПУ. Для ПУ з введеними *in situ* ксантеновими барвниками Rh6G або RhV аналіз смуги валентних коливань С=О-груп в ІЧ-спектрах синтезованих ПУ показав, що введення барвників призводить до зміни співвідношення інтегральних інтенсивностей низькочастотної компоненти, яка визначає міжмолекулярну взаємодію уретан–уретан, та високочастотної, яка характеризує взаємодію NH-групи уретану з киснем олігоетеру. За наявності барвників переважає самоасоціація уретанових груп всередині жорсткого сегмента і зменшується взаємодія уретанових груп із олігоетерною компонентою (гнучкою складовою), що має сприяти зростанню її рухливості. З цими даними узгоджуються результати ДМА досліджень, які показують зниження модуля пружності та значення температури склування для забарвлених ПУ. Найбільший вплив на зростання рухливості еластичної компоненти спостерігали при введенні барвника RhV, який ковалентно зв'язаний з поліуретановим ланцюгом.

Проведені дослідження динамічних характеристик і проникності для низькомолекулярних сполук забарвлених ПУ методом ЕПР із використанням нітроксильного парамагнітного зонда показали, що введення барвників у ПУ збільшує їхню проникність для парів низькомолекулярної сполуки. При цьому введення Rh6G значно ефективніше покращує цю характеристику. Згідно з даними ДМА, введення Rh6G до ПУ супроводжується також найбільшим зростанням величини  $M_c$ , що свідчить про зменшення густини полімерної сітки, а також може бути пов'язане зі збільшенням її дефектності.

Отримані результати свідчать про те, що використані ксантенові барвники Rh6G і RhV – це корисні добавки в ПУ на основі ППГ, ТДІ й ТМП. Зниження модуля пружності та зростання газопроникності полімеру за їх наявності сприяє покращенню променевої міцності матриці в лазерному елементі. При цьому показана важливість впливу міжмолекулярних взаємодій на структуру забарвленого полімеру, який формується за наявності барвника. Введення реакційноздатного або здатного до комплексоутворення чи об'ємного допанта *in situ* істотно впливає на структурування системи: тобто на дефектність зшивання та сегрегацію гнучких і жорстких блоків.



## REFERENCES

1. 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>.
2. Rahn M.D., King T.A., Gorman A.A. Hamblett I. Photostability enhancement of Pyromethene 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>.
3. Alkallas F.H., AL-Rebdi T. A., Masilamani V. Photophysics of Energy Transfer Between Rh 6G and Oxz 9 Dyes in New Solid Matrices. *Sensors & Transducers*, 2018, **226**, no.10: 62–70.
4. 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. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)18424-0](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)18424-0).
5. Cazeca M.J., Jiang X., Kumar J., Tripathy S. K. Epoxy matrix for solid-state dye laser applications. *Applied Optics*, 1997, **36**, no.21: 4965–4968. <https://doi.org/10.1364/ao.36.004965>.
6. Bezrodna T.V., Bezrodnyi V.I., Negriyko A.M., Kosyanchuk L.F. Spectral, photophysical and lasing properties of Rhodamine dyes in the polyurethane acrylate matrix. *Optics and Laser Technology*, 2021, **138**: 106868. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106868>.
7. Bezrodna T.V., Bezrodnyi V.I., Negriyko A.M., Kosyanchuk L.F., Antonenko O.I., Brovko O.O. Solvent effects on photophysical properties of organic dyes in the polymer matrix *Polymer journal (Ukr.)*, 2020, **42**, no. 2: 104–113. <https://doi.org/10.15407/polymerj.42.02.104>.
8. Lepkowicz R.S., Przhonska O.V., Hales J.M., Hagan D.J., Van Stryland E.W., Bondar M.V., Slominsky Y.L., Kachkovski A.D. Excited-state absorption dynamics in polymethine dyes detected by polarization-resolved pump-probe measurements. *Chemical Physics*, 2003, **286**, no. 2-3: 277–291. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00937-0](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00937-0).
9. 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).
10. Callewaert K., Martelé K., Breban L., Naessens K., Vandaele P., Baets R., Geuskens G., Schacht E. Excimer laser induced patterning of polymeric surfaces. *Excimer laser induced patterning of polymeric surfaces. Applied Surface Science*, 2003, **208–209**: 218–225. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)01376-4](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)01376-4).
11. Bezrodnyi V.I., Negriyko A.M., Klishevich G.V., Stratilat M.S., Kosyanchuk L.F., Todosiichuk T.T. Investigations of photophysical and generation properties of active elements based on dyes in aliphatic polyurethane matrix. *Journal of Polymer Reserch*, 2013, **20**, no. 9: 246. <https://doi.org/10.1007/s10965-013-0246-x>.
12. 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. <http://dx.doi.org/10.15407/fm22.02.212>.
13. 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.26>.
14. Sastre R., Costela A. Polymeric Solid-state Dye Lasers. *Advanced Materials*, 1995, **7**, no. 2: 198–202. <https://doi.org/10.1002/adma.19950070222>.
15. 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>.
16. 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>
17. Kosyanchuk L.F., Bezrodna T.V., Stratilat M.S., Menzheres G.Ya., Kozak N.V., Todosiichuk T.T. Peculiarities of interactions between 6-aminophenalenone dye and polyurethane matrix. *J. Polym. Res.*, 2014, **21**, no.10: 564. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0564-7>.
18. Bezrodna T.V., Ishchenko A.A., Bezrodnyi V.I., Negriyko A.M., Kosyanchuk L.F., Antonenko O.I., Brovko O.O. Covalent bonding effects on spectral, photophysical and generation properties of indocarbocyanine dyes in polyurethanes. *Optical and laser Technology*, 2021, **144**: 1074112. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107412>.
19. Bezrodna T.V., Ishchenko A.A., Kosyanchuk L.F., Derevyanko N.A., Antonenko O.I., Bezrodnyi V.I. Luminescence spectral peculiarities of polymethine dye, bonded covalently to polyurethane matrix. *Molecular crystals and Liquid crystals*, 2022, **748**, no.1: 90–98. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2067664>.
20. Kosyanchuk L.F., Bezrodna T.V., Antonenko O.I., Bezrodnyi V.I., Negriyko A.M., Brovko O.O. Interaction peculiarities of the Rhodamine B dye with polyurethane diisocyanates of different chemical types. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2022, **747**, no. 1: 120–130. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2066798>.
21. S. Kwak, N.R. Kim, K. Lee, J. Yi, J.H. Kim, B. Bae Enhancement of fluorescence and lasing properties of covalent bridged fluorescent dye in organic–inorganic hybrid materials. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 2011, **60**: 137–143. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2569-6>.

22. Schab-Balcerzak E., Konieczkowska J., Siwy M., Sobolewska A., Wojtowicz M., Wiacek M. Comparative studies of polyimides with covalently bonded azo-dyes with their supramolecular analogues: Thermo-optical and photoinduced properties. *Opt. Mater.*, 2014, **36**, no.5: 892–902. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2013.12.017>.
23. Anderson B.R., Gunawidjaja R., Eilers H. Photodegradation and self-healing in a Rhodamine 6G dye and Y2O3nanoparticle-doped polyurethane random laser. *Appl. Phys. B*, 2015, **120**:1–12. <https://doi.org/10.1007/s00340-015-6141-x>.
24. 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 (Rus.)*, 2012, **3(17)**, no. 2: 80–86.
25. Kosyanchuk L.F., Stratilat M.S., Kozak N.V. Todosiichuk T.T. Vliyanie krasitelej fenalenonovogo ryada na formirovanie poliuretanov. *Ukrainskij himicheskij zhurnal (Rus.)*, 2015, **81**, no. 1: 56– 61.
26. Kozak N., Kosyanchuk L., Bezrodna T., Bezrodnyi V., Antonenko O. Influence of phenalene class dyes on characteristics that determine the radiation resistance of polyurethane matrices in active elements of solid-state lasers. *Molecular crystals and Liquid crystals*, 2022, **748**, no. 1: 19– 28. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2067657>.
27. Kozak N.V. The method of nitroxyl probes for the study of molecular dynamics and heterogeneous structure of metal-containing polymer. *Polymer Journal (Ukr.)*, 2009, **31**, no. 3: 207–213.
28. Kosyanchuk L.F., Bezrodnyi V.I., Antonenko O.I., Bezrodna T.V., Nesin S.D., Brovko O.O., Negriyko A.M. Effects of the chemical nature, structure and molecular weight of polyurethane components on the spectral, characteristics of the introduced rhodamine 6G. *Polymer Journal (ukr.)*, 2022, **44**, no. 1: 53–60. <https://doi.org/10.15407/polymerj.44.01.053>.
29. 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>.
30. Kosyanchuk L.F., Bezrodna T.V., Antonenko O.I., Bezrodnyi V.I., Negriyko A.M., Brovko O.O. Interaction peculiarities of the Rhodamine B dye with polyurethane diisocyanates of different chemical types. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2022, **747**, no. 1: 120–130. <https://doi.org/10.1080/15421406.2022.2066798>.
31. Vatulev V.N., Laptij S.V., Kercha Yu.Yu. *Infrakrasnye spektry i struktura poliuretanov*. Kiev: Naukova dumka, 1987: 188.
32. Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. *Ultraspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*. Berlin: Akademie –Verlag, 1972: 471
33. Nielsen L.E., Landel R.F. *Mechanical Properties of Polymers and Composites*. New York-Basel: Marcel Dekker Inc., 1993: 557. ISBN: 0-8247-8964-4.
34. Kosyanchuk L., Kozak N., Babkina N., Bezrodni V., Stratilat M. The dynamic characteristics of polyurethane matrix of dye laser solid-state active elements. *French-ukrainian journal of chemistry*, 2016, **4**, no. 2: 40–46. <https://doi.org/10.17721/fujcV4I2P40-46>.
35. Kozak N., Lobko Eu. Bottom-up Nanostructured Segmented Polyurethanes with Immobilized in situ Transition and Rear-Earth Metal Coordination Compounds. *Polymer Topology - Structure and Properties Relationship*. <http://dx.doi.org/10.5772/48002>. In book: *Polyurethanes*. Chapter 4. Zafar F., Sharmin E. (Ed.), Croatia, 2012: 51–78. ISBN: 978-953-51-0762. <https://doi.org/10.5772/2416>.
36. Kosyanchuk L., Kozak N., Antonenko O., Nizelskii Yu., Lipatov Yu. Reaction Kinetics and Macromolecule - Metal Chelate Complex Formation in Metal Containing Semi- Interpenetrating Polymer Networks Based on Cross-Linked Polyurethane and Linear Poly(methyl methacrylate). *Chemistry and Chemical Technology*, 2008, **2**, no. 4: 263–270. <https://doi.org/10.23939/chcht02.04.263>.

Received 17.01.2024