

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.07.036>

УДК 54-126:678.664:678.01

**Т.В. Безродна¹, О.И. Антоненко², Л.Ф. Косянчук²,
А.Н. Рощин¹, В.И. Безродный¹, А.М. Негрийко¹, А.О. Ясковец¹**

¹ Інститут фізики НАН України, Київ

² Інститут хімії високомолекулярних сполучень НАН України, Київ

E-mail: tomaalone@yahoo.com

Влияние кремнезема на спектральные и фотофизические свойства родамина 6Ж в полиуретановой матрице

Представлено членом-корреспондентом НАН Украины А.М. Негрийко

Создан органо-неорганический наноккомпозит на основе окрашенного ксантеновым красителем родамин 6Ж и допированного диоксидом кремния полиуретанакрилата. Исследованы спектральные и фотофизические свойства. Показано, что внедрение наночастиц аэросила в полимерную матрицу увеличивает фотостойкость красителя и интенсивность люминесценции.

Ключевые слова: *родамин 6Ж, полиуретанакрилат, аэросил, люминесценция, фотостойкость*

Изучение свойств органических красителей, включенных в полиуретановую матрицу, является предметом большого интереса в исследовательской деятельности в области квантовой электроники [1–3]. Полиуретановые матрицы выделяются особо благодаря многообразию, доступности, возможности легкого введения красителей, однородности материала, что особенно важно для получения излучения высокого качества узкой спектральной ширины. Полиуретаны — это функциональные полимеры, свойства которых можно адаптировать путем простого подбора исходных компонент в соответствии с требованиями современных применений. В частности, они обеспечивают высокую лучевую прочность, необходимую для лазеров, работающих в импульсно-периодическом режиме [4].

Одной из основных проблем, от успешного решения которой зависит возможность широкого практического применения лазеров с полимерными элементами на красителях, является увеличение их фотостойкости и ресурсных характеристик. Сложную задачу повышения устойчивости красителя в твердом теле решают, используя ковалентную связь между флуорофором и структурными элементами матрицы [5, 6]. Наличие ковалентной связи вводит в молекулу красителя рекомбинационные каналы, через которые рассеивается избы-

© Т.В. Безродна, О.И. Антоненко, Л.Ф. Косянчук, А.Н. Рощин, В.И. Безродный, А.М. Негрийко,
А.О. Ясковец, 2019

точная энергия и, следовательно, отводится накопленное тепло от возбуждающего света во время процесса облучения. Однако далеко не все красители имеют функциональные группы, как в случае кумарина-4 ($-\text{OH}$, в работе [5]) или феналенона F160 ($-\text{NH}_2$, работа [6]), способные образовывать ковалентные связи. Фотостойкость органического красителя зависит не только от его свойств и природы твердотельной матрицы, а также от вводимых в матрицу модифицирующих добавок [7].

В последнее время исследователи проявляли большой интерес к органо-неорганическим наноккомпозитам, поскольку их применение значительно улучшает свойства материала. Такие наноккомпозиты могут быть получены непосредственно смешиванием органических материалов с неорганическими наночастицами или с помощью золь-гель процесса — гидролиза и поликонденсации силанов в водно-спиртовой смеси с использованием кислот (соляной, азотной) в качестве катализатора реакции для синтеза SiO_2 -матриц [8]. Использование сильных неорганических кислот в золь-гель процессе приводит к деградации большинства красителей уже на стадии приготовления [9].

Результаты исследований и их обсуждение. В настоящей работе исследуется влияние наночастиц аэросила на спектральные и фотофизические свойства красителя родамин 6Ж (в дальнейшем R6G) в полимерной композиции на основе полиуретанакрилата (PUA). Объектами исследования были хорошо изученный в различных средах с высокими рабочими характеристиками краситель R6G [10], который используется при создании активных сред перестраиваемых лазеров, и полимерная матрица PUA, широко применяемая ранее в лазерных элементах на красителях [1, 3, 11].

Коммерческий лазерный краситель R6G (99 %, фирма Exciton, США) был использован в полученном виде без дополнительной очистки. PUA синтезировали методом радикальной полимеризации олигоуретанакрилата на основе олигооксипропиленгликоля (ММ 2000) и толуилендиизоцианата. Реакцию фотополимеризации проводили с помощью фотоинициатора — изобутилового эфира бензоина [1, 3]. Особенностью структуры PUA является пространственная сеть физических связей с высокой подвижностью, обуславливающая высокую лучевую прочность матрицы.

В качестве неорганического наполнителя использовали наночастицы высокодисперсного аморфного диоксида кремния (аэросил, SiO_2), получаемые пламенным гидролизом четыреххлористого кремния высокой чистоты. Показатель преломления аэросила $n = 1,452$, средний размер частиц составляет 7–30 нм.

Экспериментальные образцы имели структуру в виде триплекса, в котором полимер был размещен между двумя оптическими подложками. R6G был введен в олигомерную смесь с использованием растворителя — хлористого метилена, который перед отверждением удаляли вакуумированием. Концентрация красителя в полимерной матрице, получаемой методом фотополимеризации, составляла $\sim 10^{-4}$ моль/л. Необходимую оптическую плотность образцов получали изменением толщины слоя полимера между подложками.

Вследствие гидрофильного характера, поверхность наночастиц SiO_2 обладает гигроскопическими свойствами, содержит физически адсорбированные молекулы воды. Поэтому аэросил предварительно прокаливали при 600 °С в течение 5 ч перед введением в исходную смесь олигомера. Концентрацию наночастиц в образцах изменяли в пределах от 1 до 8 мас. %.

Максимальное количество аэросила (8 %) в наших опытах обусловлено пропусканием нео-

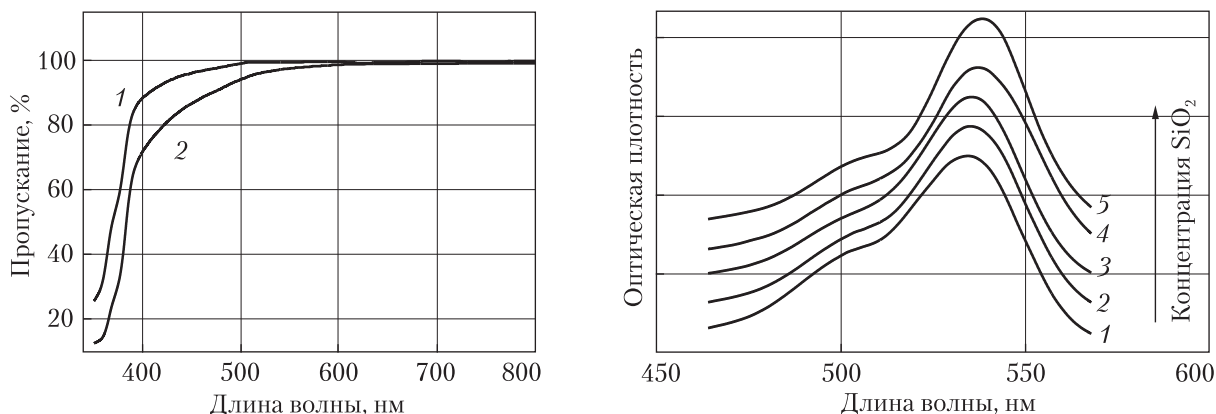


Рис. 1. Спектры пропускания PUA: кривая 1 – исходный полимер; кривая 2 – полимер, допированный SiO_2 с 8 мас. %. Толщина образцов 2 мм

Рис. 2. Спектры поглощения красителя R6G в PUA: кривая 1 – в исходном полимере; кривые 2, 3, 4, 5 – в полимере, допированном SiO_2 с 1, 2, 4 и 8 мас. % соответственно

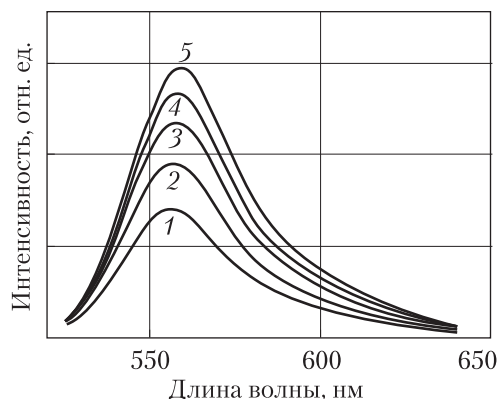
крашенного красителем PUA. Спектры пропускания неокрашенного красителем PUA в отсутствие SiO_2 (кривая 1) и с добавкой последнего в количестве 8 % (кривая 2) представлены на рис. 1. Спектры пропускания и поглощения записывали спектрофотометром Shimadzu UV-1800 (спектральный диапазон 190–1100 нм, спектральная ширина щели 1 нм).

На спектры пропускания нашей композиции влияют эффекты светорассеяния (рис. 1, кривая 2) вследствие агломерации наночастиц уже в исходной мономерной среде. Неравномерность распределения наполнителя в полимерной матрице – одна из серьезных проблем синтеза дисперсно-наполненных полимерных композитов. Это связано с образованием водородных связей между частицами SiO_2 через силанольные группы. Механическая смесь неорганического наполнителя в мономерной среде уже изначально не является однородно распределенной системой. В процессе полимеризации этой системы проблема усугубляется. В результате агломерации происходит укрупнение наночастиц, нарушение наноразмерности, и как следствие, появление светорассеяния. С целью стабилизации поверхности наночастиц, подавления их агломерации и улучшения равномерного распределения использовали акустическое воздействие и фронтальную полимеризацию олигомерной смеси. Из рис. 1 видно, что органо-неорганический нанокомпозит на основе PUA и аэросила в количестве 8 % можно использовать в качестве матрицы для красителя R6G. На длине волны когерентной накачки (532 нм) светорассеяние минимально (см. рис. 1, кривая 2).

Спектры поглощения R6G в полимерной матрице PUA представлены на рис. 2 при равной для всех образцов концентрации красителя и добавкой неорганического наполнителя от 1 до 8 мас. % относительно исходной смеси. С увеличением концентрации наночастиц увеличивается соотношение мономер–димер R6G, что видно на кривых поглощения по возрастающему пику 535 нм (мономерное состояние красителя) по отношению к пику 505 нм (агрегированное состояние Н-типа).

Измеренные на спектрофлуориметре Hitachi MPF-4 (спектральный диапазон 220–800 нм, спектральная ширина щели 2 нм) спектры люминесценции красителей R6G в полимерной матрице PUA представлены на рис. 3. Сравнительный анализ кривых показывает,

Рис. 3. Спектры люминесценции красителя R6G в PUA: кривая 1 – в исходном полимере; кривые 2, 3, 4, 5 – в полимере, допированном SiO₂ с 1, 2, 4 и 8 мас. %



что введение в полимерную матрицу наночастиц SiO₂ приводит к почти двукратному увеличению интенсивности люминесценции при концентрации диоксида кремния 8 мас. %. Существенного расширения (или сужения) спектров люминесценции не наблюдается. С ростом концентрации наночастиц происходит bathochromный сдвиг как в спектрах поглощения, так и люминесценции. Это вызвано повышением полярности дисперсно-наполненного наночастицами PUA по сравнению с исходным образцом. Измеренная диэлектрическая проницаемость ϵ чистой полимерной матрицы равна 3,6, а при наличии диоксида кремния с концентрацией 8 мас. % – $\epsilon = 4,2$.

Для изучения фотофизических свойств полимерных образцов были изготовлены триплексы на основе кварцевого стекла в качестве подложек. Оптическая плотность D в максимуме основного электронного перехода равнялась единице. Толщина легированного красителем PUA составляла ~400 мкм. Был использован свет дуговой ртутной лампы сверхвысокого давления ДРК-120 с непрерывным спектром излучения в ультрафиолетовом и видимом диапазоне. Опыты по фотостойкости проводили путем облучения интегральным светом указанной лампы с интенсивностью облучения в зоне образцов $I \approx 45 \text{ мВт/см}^2$. Преимущественно ультрафиолетовое и видимое излучение указанной лампы использовано для исследования фотостабильности R6G при возбуждении в высшие синглетные состояния ($S_0 \rightarrow S_2, S_3$). Изменение оптической плотности D , в зависимости от дозы E падающего света, контролировали в максимуме основной полосы поглощения красителя с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-1800. Кинетика обесцвечивания образцов представлена на рис. 4, а.

Влияние наночастиц аэросила при концентрациях от 0 до 8 мас. % на фотостабильность R6G в полимерной матрице PUA исследовали также путем облучения только в основной электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$, что осуществлялось использованием непрерывного излучения второй гармоники (532 нм) неодимового лазера с диодной накачкой (MGL532 фирмы Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co.). Интенсивность облучения в зоне образцов составляла $I \approx 1,6 \text{ Вт/см}^2$. Для определения коэффициента пропускания (и, соответственно, оптической плотности) применяли электронно-оптическую схему с фотоприемниками – фотодиодами ФД-24К и цифровыми вольтметрами В7-16, что обеспечивало высокую точность измерения до 0,5 % [12]. Зависимость изменения оптической плотности красителя в полимерной матрице от энергетической дозы облучения представлена на рис. 4, б.

Анализ спектров поглощения и люминесценции R6G в PUA (см. рис. 2 и 3) показал, что наночастицы аэросила влияют на процессы самоагрегации ксантенового красителя. Несмотря на то, что в целом молекула R6G имеет положительный заряд и ожидается, что взаимодействие между ними имеет отталкивающий характер, в малополярных средах, к которым относится и большинство полимеров, имеет место образование ионных пар за счет электростатического притяжения между противоположными ионами, которое приводит к возникно-

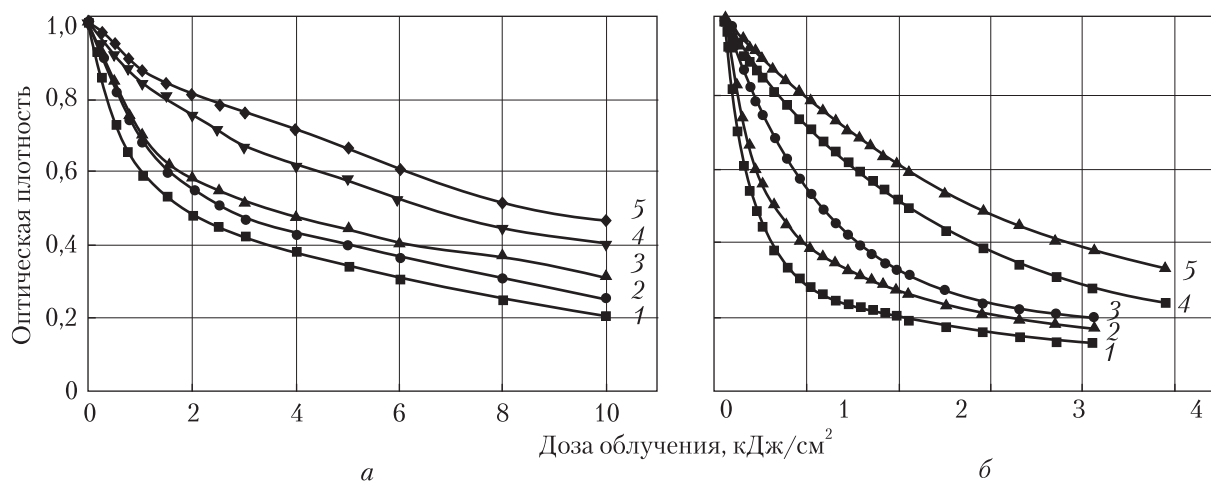


Рис. 4. Изменение оптической плотности красителя R6G в максимуме поглощения при облучении ртутной лампой (*а*), при облучении второй гармоникой неодимового лазера (532 нм) (*б*): кривая 1 – в исходном полимере; кривые 2, 3, 4, 5 – в полимере, допированном SiO₂ с 1, 2, 4 и 8 мас. %

вению дополнительного максимума в поглощении. В нашем случае это спектральный пик 505 нм (агрегированное состояние Н-типа). Образование димеров R6G происходит именно за счет водородных связей, образующихся между аминогруппой одной молекулы и алкильной группой другой [13]. Доля мономерных молекул R6G в полимере увеличивается с ростом концентрации SiO₂ (см. рис. 2), что обуславливает и увеличение интенсивности люминесценции, представленной на рис 3. Последнее вызвано уменьшением перепоглощения люминесценции димерами, количество которых уменьшается при преобразовании PUA в органо-неорганический нанокompозит. Также возможна колебательная кросс-релаксация тепловой энергии планарного ксантенового мостика R6G и иммобилизация карбоксифенильного кольца молекулы красителя. Включение R6G в поры матрицы кремнезема приводит к релаксации вращения возбужденного состояния молекулы красителя в целом, которое является одним из источников безызлучательной потери энергии.

Наблюдается увеличение фотостойкости красителя R6G в PUA (рис. 4, *а* и *б*) при введении наночастиц SiO₂ в полимерную матрицу. Механизм влияния наночастиц аэросила в PUA на спектральные и фотофизические свойства R6G включает в себя адсорбцию молекул красителя в пористой структуре SiO₂. Высокая вероятность адсорбции молекулы красителя вследствие электростатического взаимодействия положительно заряженного катиона R6G с отрицательным зарядом поверхности наночастицы стерически препятствует образованию димеров, доступу кислорода и свободных радикалов, вызванных воздействием света. Кроме того, продукты фоторазложения не мигрируют, и таким образом, не могут способствовать дальнейшему фотораспаду. Подобным эффектом увеличения стабильности свойств красителя обладают золь-гель матрицы, имеющие пористую структуру, однако применение сильных кислот (соляной, азотной) в качестве катализаторов [9, 14] неприемлемо для некоторых классов красителей, например, полиметиновых [9].

Таким образом, в настоящей работе получена органо-неорганическая нанокompозиция путем непосредственного смешивания органического материала полиуретанакрилата с не-

органическими наночастицами диоксида кремния, которая позволила значительно улучшить спектральные и фотофизические свойства ксантенового красителя родамин 6Ж. Увеличено отношение мономер-димерного состава красителя в полимерной матрице, получено увеличение квантового выхода люминесценции. Легирование полимерной матрицы наночастицами аэросила увеличивает фотостабильность красителя. Концентрация SiO₂ в полиуретанакрилате до 8 мас. % позволяет реализовать активные элементы в лазере на красителях при накачке второй гармоникой неодимового лазера.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Бондар М.В., Пржонская О.В. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства пиррометинового красителя РМ-567 в этаноле и полимерной матрице. *Квант. электроника*. 1998. **25**, № 9. С. 775–778. <https://doi.org/10.1070/QE1998v028n09ABEN001318>
2. Николаев С.В., Пожар В.В., Дзюбенко М.И., Николаев К.С. Твердотельные активные среды для перестраиваемых лазеров на основе активированных красителями полиуретанов. *Радиофизика и электроника*. 2018. **23**, № 4. С. 96–107. <https://doi.org/10.15407/rej2018.04.095>
3. Безродный В.И., Стратилат М.С., Негрийко А.М., Косянчук Л.Ф., Клишевич Г.В., Тодосийчук Т.Т. Влияние алифатической полиуретановой матрицы на спектральные и фотофизические характеристики красителей в активных лазерных элементах. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2013. № 7. С. 108–113.
4. Безродный В.И., Негрийко А.М., Косянчук Л.Ф. Исследование пассивной модуляции добротности ИАГ:Nd лазера с затворами на основе окрашенных полиуретановых матриц. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2016. № 9. С. 61–68. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.09.061>
5. Surawala T., Gardlund Z., Davidson K., Uhlmann D.R. Silylated coumarin dyes in sol-gel hosts. 2. Photostability and sol-gel processing. *Chem. Mater.* 1998. **10**, № 1. P. 199–209. <https://doi.org/10.1021/cm970340s>
6. Kosyanchuk L., Bezrodna T., Stratilat M., Menzheres G., Kozak N., Todosiichuk T. Peculiarities of interactions between 6-aminophenalenone dye and polyurethane matrix. *J. Polym. Res.* 2014. № 21. P. 564–570. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0564-7>
7. Al Dwayyan A.S., Qaid Saif M.H., Majeed Khan M.A., Al Salhi M.S. Structural and spectral investigations of Rhodamine (Rh6G) dye-silica core-shell nanoparticles. *Optical Materials*. 2012. **34**, № 5. P. 761–768. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.003>
8. Безкровная О.Н., Пригула И.М., Пузиков В.М., Маслов В.В., Колыбаева М.И., Гуркаленко Ю.А., Вовк О.М., Лопин А.В., Плаксий А.Г. Активные среды на основе SiO₂ с инкорпорированными молекулами родаминов и пирентетрасульфоновой кислоты *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*. 2010. **8**, № 4, С. 927–940.
9. Bezkravnaya O.N., Pritula I.M., Plaksii A.G., Puzikov V.M., Gurkalenko Yu.A., Kachkovskiy A.D., Slominsky Y.L., Kanaev A. Spectral properties of nanoporous SiO₂ matrices with polymethine dye molecules. *Funct. Mater.* 2014. Vol.21. No.1. P. 36–41. <http://dx.doi.org/10.15407/fm22.01.036>
10. Pavlopoulos T.G. Scaling of dye lasers with improved laser dyes. *Progr. Quantum. Electron.* 2002. **26**, № 4–5. P. 193–224. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(02\)00005-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(02)00005-8)
11. Безродный В.И., Бондар М.В., Пржонская О.В. Полимерные лазеры: фотофизика активной среды, оптические схемы и генерационные параметры. *Изв. АН СССР. Сер. физич.* 1990. **54**, № 8. С. 1476–1483.
12. Bezrodnyi V.I., Stratilat M.C., Kosyanchuk L.F., Negriyko A.M., Klishevich G.V., Todosiichuk T.T. Spectral and photophysical properties of phenalenone dyes in aliphatic polyurethane matrix. *Funct. Mater.* 2015. **22**, № 2. P. 212–218. <https://doi.org/10.15407/fm22.02.212>
13. Chuichay P., Vladimirov E., Siritwong K., Hannongbua S., Rösch N. Molecular-dynamics simulations of pyronine 6G and rhodamine 6G dimers in aqueous solution. *J. Mol. Model.* 2006. № 12. P. 885–896. <https://doi.org/10.1007/s00894-005-0053-3>
14. Reisfeld R., Weiss A., Saraidarov T., Yariv E., Ishchenko A.A. Solid-state lasers based on inorganic-organic hybrid materials obtained by combined sol-gel polymer Technology. *Polym. Adv. Technol.* 2004. № 15. P. 291–301. <https://doi.org/10.1002/pat.463>

Поступило в редакцию 24.04.2019

REFERENCES

1. Bondar, M. V. & Przhonska, O. V. (1998). Spectral-luminescence and lasing properties of the pyrromethene dye PM-567 in ethanol and in a polymer matrix. *Quant. Electron.*, 28, No. 9, pp. 753-756. <https://doi.org/10.1070/QE1998v028n09ABEH001318>
2. Nikolaev, S. V., Pozhar, V. V., Dzyubenko, M. I. & Nikolaev, K. S. (2018). Solid active media for tunable lasers on the basis of dye-doped polyuretanen. *Radiofizika i elektronika*, 28, No. 9, pp. 753-756 (in Russian). <https://doi.org/10.15407/rej2018.04.095>
3. Bezrodnyi, V. I., Stratilat, M. S., Negriyko, A. M., Kosyanchuk, L. F., Klishevich, G. V. & Todosiichuk, T. T. (2013). Effects of an aliphatic polyurethane matrix on spectral and photophysical characteristics of laser dyes. *Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr.*, No. 7, pp. 108-113 (in Russian).
4. Bezrodnyi, V. I., Negriyko, A. M. & Kosyanchuk, L. F. (2016). Investigations of passive Q-switching in YAG:Nd lasers with Q-switches based on dye-doped polyurethane matrices. *Dopov. Nac. akad. nauk. Ukr.*, No. 9, pp. 61-68 (in Russian). <https://doi.org/10.15407/dopovidi2016.09.061>
5. Suratwala, T., Gardlund, Z., Davidson, K. & Uhlmann, D. R. (1998). Silylated coumarin dyes in sol-gel hosts. 2. Photostability and sol-gel processing. *Chem. Mater.*, 10, No. 1, pp. 199-209. <https://doi.org/10.1021/cm970340s>
6. Kosyanchuk, L., Bezrodna, T., Stratilat, M., Menzheres, G., Kozak, N. & Todosiichuk, T. (2014). Peculiarities of interactions between 6-aminophenalenone dye and polyurethane matrix. *J. Polym. Res.*, No. 21, pp. 564-570. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0564-7>
7. Al Dwayyan, A. S., Qaid Saif, M. H., Majeed Khan, M. A. & Al Salhi, M. S. (2012). Structural and spectral investigations of Rhodamine (Rh6G) dye-silica core-shell nanoparticles. *Optical Materials*, 34, No. 5, pp. 761-768. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.11.003>
8. Bezkravnaya, O. N., Pritula, I. M., Puzikov, V. M., Maslov, V. V., Kolybaeva, M. I., Gurkalenko, Yu. A., Vovk, O. M., Lopyn, A. V. & Plaksii, A. G. (2010). SiO₂-based active media with incorporated rhodamine and pyrenetetrasulfonic acid molecules. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 8, No. 4, pp. 927-940. (in Russian).
9. Bezkravnaya, O. N., Pritula, I. M., Plaksii, A. G., Puzikov, V. M., Gurkalenko, Yu. A., Kachkovskiy, A. D., Slominsky, Yu. L. & Kanaev, A. (2014). Spectral properties of nanoporous SiO₂ matrices with polymethine dye molecules. *Funct. Mater.*, 21, No. 1, pp. 36-41. <https://doi.org/10.15407/fm22.01.036>
10. Pavlopoulos, T. G. (2002). Scaling of dye lasers with improved laser dyes. *Progr. Quantum. Electron.*, 26, No. 4-5, pp. 193-224. [https://doi.org/10.1016/S0079-6727\(02\)00005-8](https://doi.org/10.1016/S0079-6727(02)00005-8)
11. Bezrodnyi, V. I., Bondar, M. V. & Przhonska, O. V. (1990). Polymer lasers: photophysics of the active medium, optical schemes and generation parameters. *Bulletin USSR Academy of Sciences. Phys. Ser.*, 54, No. 8, pp. 1476-1483. (in Russian).
12. Bezrodnyi, V. I., Stratilat, M. C., Kosyanchuk, L. F., Negriyko, A. M., Klishevich, G. V. & Todosiichuk, T. T. (2015). Spectral and photophysical properties of phenalenone dyes in aliphatic polyurethane matrix. *Funct. Mater.*, 22, No. 2, pp. 212-218. <https://doi.org/doi.org/10.15407/fm22.02.212>
13. Chuichay, P., Vladimirov, E., Siriwong, K., Hannongbua, S. & Rösch, N. (2006). Molecular-dynamics simulations of pyronine 6G and rhodamine 6G dimers in aqueous solution. *J. Mol. Model.*, No. 12, pp. 885-896. <https://doi.org/10.1007/s00894-005-0053-3>
14. Reisfeld, R., Weiss, A., Saraidarov, T., Yariv, E. & Ishchenko, A. A. (2004). Solid-state lasers based on inorganic-organic hybrid materials obtained by combined sol-gel polymer Technology. *Polym. Adv. Technol.*, No. 15, pp. 291-301. <https://doi.org/10.1002/pat.463>

Received 24.04.2019

*T.V. Bezrodna¹, O.I. Antonenko², L.F. Kosyanchuk²,
O.M. Roshchin¹, V.I. Bezrodnyi¹, A.M. Negriyko¹, A.O. Yaskovets¹*

¹ Інститут фізики НАН України, Київ

² Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ

E-mail: tomaalone@yahoo.com

ВПЛИВ КРЕМНЕЗЕМУ НА СПЕКТРАЛЬНІ І ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ РОДАМІН 6Ж В ПОЛІУРЕТАНОВІЙ МАТРИЦІ

Створено органо-неорганічний наноккомпозит на основі забарвленого ксантеновим барвником родамін 6Ж і допованого діоксидом кремнію поліуретанакрилату. Досліджено спектральні та фотофізичні властивості. Показано, що введення наночастинок аеросилу у полімерну матрицю збільшує фотостійкість барвника та інтенсивність люмінесценції.

Ключові слова: *родамін 6Ж, поліуретанакрилат, аеросил, люмінесценція, фотостійкість.*

*T.V. Bezrodna¹, O.I. Antonenko², L.F. Kosyanchuk²,
O.M. Roshchin¹, V.I. Bezrodnyi¹, A.M. Negriyko¹, A.O. Yaskovets¹*

¹ Institute of Physics of the NAS of Ukraine, Kiev

² Institute of Macromolecular Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: tomaalone@yahoo.com

SILICA EFFECTS ON SPECTRAL AND PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF RHODAMINE 6G IN POLYURETHANE MATRIX

The organo-inorganic nanocomposite based on rhodamine 6G with xanthene dye and polyurethane acrylate doped with silicon dioxide has been developed. Spectral and photophysical properties of the dye in the polymer matrix have been investigated in the dependence on the concentration of SiO₂ nanoparticles (1, 2, 4, and 8 mass. %). Aerosil concentration growth results in an increase of the R6G monomer–dimer ratio, which is seen on the absorption curves as an intensification of the spectral peak at 535 nm (a monomer state) relative to the spectral component at 505 nm (an aggregated state of the H-type). Adding the SiO₂ nanoparticles to the polymer matrix enhances the dye luminescence intensity almost twice for a SiO₂ concentration of 8 mass. %. This effect is caused by a decrease of the dimer luminescence reabsorption, since the dimer amount is smaller in the organo-inorganic nanocomposite, compared to the pure PUA. The photostability growth is observed for the R6G dye in the PUA polymer matrix doped with aerosil nanoparticles. Application of the organo-inorganic materials with the SiO₂ concentration in polyurethane acrylate up to 8 mass % is shown to be promising for the development of efficient active elements for the dye lasers, pumped by the second harmonic of a neodymium laser.

Keywords: *rhodamine 6G, polyurethane acrylate, aerosil, luminescence, photostability.*