

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК



Стратілат Марина Сергіївна

УДК 678.664:667-12:678.0.1:535:621.373.8

**СІТЧАСТІ ПОЛІУРЕТАНИ ЯК АКТИВНІ СЕРЕДОВИЩА
ДЛЯ ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛАЗЕРНИХ ЕЛЕМЕНТІВ
З БАРВНИКАМИ ФЕНАЛЕНОВОВОГО КЛАСУ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України

Науковий керівник

доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Тодосійчук Тамара Тимофіївна,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
провідний науковий співробітник

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор, член-кореспондент НАН України

Іщенко Олександр Олександрович,

Інститут органічної хімії НАН України,

завідувач відділу кольору та будови органічних сполук

доктор хімічних наук, професор

Волошинець Владислав Антонович,

Національний університет «Львівська політехніка»,

професор кафедри фізичної та колоїдної хімії

Захист відбудеться “___” жовтня 2016 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 559-13-94, факс (044) 292-40-64.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розіслано “___” вересня 2016 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради



О. О. Бровко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На сучасному етапі розвитку науки та техніки одним з перспективних напрямів застосування полімерів з інкорпорованим органічним барвником є лазерна техніка, де останні використовуються як активний елемент для твердотільних лазерів на органічних барвниках, пасивних затворів для лазерів з пасивною модуляцією добротності, сонячних концентраторів енергії, тощо. До теперішнього часу полімерами, що найбільше використовуються для цих цілей, є акрилові. Однак ці полімери мають низку недоліків, зокрема: залишкові вільні радикали після фотополімеризації у сформованій системі, що є однією з основних причин деструкції барвника, низьку променеву стійкість і схильність до механо- та термоокислювальної деструкції. Уникнути цих недоліків дозволяють полімерні матриці на основі поліуретанових (ПУ) еластомерів, які мають хорошу хімічну сумісність з органічними барвниками, а властиве їм різноманіття за хімічним складом і структурою дозволяє оптимізувати їхні корисні фізичні властивості при використанні в різних пристроях. Проте вибір ПУ-матриці найчастіше носить довільний характер і не має чітких критеріїв, а їх хімічний склад в основному не розкривається. У більшості першоджерел, де він наведений, використовували полімери на основі ароматичних діізоціанатів, і лише в поодиноких роботах були застосовані поліуретани на основі аліфатичних діізоціанатів. При цьому, дослідження твердотільних лазерних елементів на поліуретанах сконцентровані в основному на характеристиці властивостей уведених у них барвників, таких як оптичні та стійкість до опромінення, що визначають ефективність роботи лазера.

Натомість, малодослідженою є поведінка поліуретанових композицій з інкорпорованим барвником в залежності від хімічної будови. Тому проведення таких досліджень наразі є дуже актуальним і становить як науковий так і практичний інтерес. Отримані результати дозволять сформулювати критерії вибору для цілеспрямованого пошуку оптимальних поліуретанових матриць як за хімічною будовою, структурою та властивостями, так і за призначенням для певних лазерних пристроїв.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана у відділі фізикохімії полімерів ІХВС НАН України згідно з планом науково-дослідної роботи ІХВС НАН України в рамках теми: Розробка наукових основ забезпечення стабільності функціональних характеристик полімерних матеріалів на основі матричних наноструктур (2012-2016р.р.), № держ. реєстрації 0111U008239.

Мета й задачі досліджень. Метою роботи є синтез сітчастих поліуретанів з реакційноздатними барвниками феноленового класу та встановлення закономірностей впливу хімічної будови та структури на фотооптичні властивості отриманих композицій, як активних твердотільних лазерних елементів на органічних барвниках.

Поставлена мета зумовила необхідність вирішення низки *задач*, основними з яких є такі:

- розробити метод синтезу ПУ-композиції сітчастої структури на основі гідроксилвмісних олігомерів різної будови та аліфатичного чи ароматичного діізоціанатів з реакційноздатними барвниками феноленового класу;

- визначити особливості формування ПУ-композицій з інкорпорованим барвником в залежності від будови та структури їх складових;
- дослідити структурну організацію вихідних ПУ та ПУ-композицій;
- вивчити особливості оптичних властивостей, функції полярності та променевої стійкості вихідних ПУ в залежності від їх хімічної будови й структури;
- дослідити оптичні та фотофізичні властивості отриманих композицій поліуретану з інкорпорованими барвниками феноленового класу як активних лазерних елементів.

Об'єкт дослідження – оптично прозорі полімери як активні середовища для твердотільних лазерних елементів.

Предмет дослідження – сітчасті ПУ на основі аліфатичного діізоціанату як активні середовища для твердотільних лазерних елементів з феноленовими барвниками.

Методи дослідження. Кінетику утворення ПУ з введеними барвниками та без них вивчали методом диференціальної калориметрії, розподіл барвника в полімері оцінювали методом світлової мікроскопії, методом ЯМР (^{13}C , ^1H)- спектроскопії фіксували утворення дисечовини як продукту модельної реакції барвника з ГМДІ, особливості структури одержаних ПУ з введеними барвниками й без них досліджували методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) з використанням нітроксильного парамагнітного зонду (пмз), за допомогою електронної спектроскопії в УФ- та видимій області вивчалися оптичні властивості ПУ-матриць та спектральні властивості введених у них барвників, дослідження фотохімічних та фотоокислювальних процесів, що проходять при опроміненні ПУ-матриць проводили методами ІЧ- спектроскопії та динамічного механічного аналізу (ДМА).

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше синтезовано ПУ на основі гідроксилвмісних олігомерів різної будови та аліфатичного або ароматичного діізоціанатів з реакційноздатними барвниками феноленового класу, що можуть бути використані як активні елементи в твердотільних лазерах на органічних барвниках. Показано, що в залежності від реакційної здатності барвника формуються ПУ-композиції з різним характером інкорпорованості барвника.

Вперше досліджено вплив природи гідроксилвмісних олігомерів та діізоціанатної складової на оптичні властивості, функції полярності та променеву стійкість вихідних ПУ. Вивчено оптичні властивості та фотостійкість ПУ-композицій з барвниками феноленового класу як активного елементу в твердотільних лазерах на органічних барвниках.

Практичне значення одержаних результатів Практичне значення полягає в можливості використання ПУ-матриць на основі аліфатичних діізоціанатів як активних середовищ для твердотільних лазерів на барвниках, пасивних затворів для лазерів з пасивною модуляцією добротності, які широко використовуються як когерентні джерела світла в спектроскопії, для сонячних концентраторів енергії, в нелінійній оптиці, медицині, лідачах.

Особистий внесок здобувача полягає в обробці літературних джерел по темі дисертації, проведенні синтезу, підготовці зразків та дослідженні одержаних матеріалів, обробці та інтерпретації експериментальних даних, підготовці

публікацій. Формулювання мети роботи, планування етапів досліджень та обговорення результатів проводили разом з д.х.н., с.н.с. Тодосійчук Т.Т., к.х.н., с.н.с. Косянчук Л.Ф., к.ф.-м.н., с.н.с. Безродним В.І. У проведенні експериментальних досліджень та аналізі результатів брали участь: к.ф.-м.н., с.н.с. Безродний В.І.(УФ-, видима спектроскопія), к.х.н., с.н.с. Менжерес Г.Я. (ІЧС), к.х.н., с.н.с. Козак Н.В. (ЕПР), к.х.н., с.н.с. Бабкіна Н.В. (ДМА), д.х.н., с.н.с. Штомпель В.І. (метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів), к.х.н., с.н.с. Трачевський В.В. (ЯМР¹³C та ¹H).

Апробація роботи. Одержані результати були представлені на XIV міжнародній конференції: «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (Івано-Франківськ, 2013), XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук "ВМС-2013" (Київ, 2013), XXI Galyna Puchkovska International School-Seminar: «Spectroscopy of molecules and Crystals» (Beregove, 2013), 6th International Conference on Advanced photoelectronics and Lasers CAOL' 2013 (Sudak, 2013), VIII Ukrainian-Polish conference: «Polymers of special application» (Bukovel, 2014), The 3rd CEEP Workshop on Polymer Science (Iasi, 2015), на IV Міжнародній конференції «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Київ, 2015), XXII Galyna Puchkovska International School- Seminar «Spectroscopy of molecules and Crystals», (Chynadiyovo 2015).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено в 20 наукових працях: 9 статтях у фахових виданнях, 1 патенті, 10 тезах доповідей.

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків. Основний зміст роботи викладений на 138 сторінках друкованого тексту, містить 17 таблиць і 50 рисунків. Список використаних джерел налічує 177 посилань.

У першому розділі проаналізовано та систематизовано літературні дані про полімерні матриці, що використовуються для твердотільних лазерних елементів, вимоги до них, а також вплив уведених у них барвників на процес формування полімеру й останніх на властивості введених барвників. **У другому розділі** описані експериментальні методи досліджень, що використовувалися в роботі, наведені методики вивчення процесу полімеризації, спектральних досліджень. **Третій розділ** присвячений встановленню ефективності використання ПУ на основі аліфатичного діізоціанату як можливої матриці в активному лазерному елементі. **У четвертому розділі** наведені результати вивчення оптичних властивостей, функції полярності та променевої стійкості вибраних ПУ. **У п'ятому розділі** досліджені особливості формування ПУ-композицій з реакційноздатними барвниками феноленового класу. **Шостий розділ** присвячений вивченню оптичних властивостей та фотостійкості ПУ-композицій з інкорпорованими барвниками феноленового класу.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

ПЕРЕВІРКА ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ПУ-МАТРИЦІ НА ОСНОВІ АЛІФАТИЧНОГО ДІІЗОЦІАНАТУ ЯК АКТИВНОГО СЕРЕДОВИЩА В ТВЕРДОТІЛЬНИХ ЛАЗЕРАХ НА БАРВНИКАХ

Для перевірки ефективності використання ПУ на основі аліфатичного діізоціанату було вибрано світлостійкий ПУ на основі

олігодіетиленглікольадипінату з ММ 800 (ОДА), гексаметилендіізоціанату (ГМДІ) та триметилпропану (ТМП) із застосуванням таких барвників: Rh6G (9-(2-етоксикарбоніл)феніл)-3,6-біс(етиламіно)2,7-диметилксантил перхлорату), який добре вивчений, та РМ567 (дифторборатний комплекс 1,3,5,7,8-пентаметил-2,6-диетилпіррометену), і РМ597 (дифторборатний комплекс 1,3,5,7,8-пентаметил-2,6-дибутилпіррометену) з високими генераційними характеристиками. Матрицею порівняння взяли добре вивчений для таких цілей поліуретанакрилат (ПУА) на основі олігооксипропіленгліколю (ОПГ) з ММ 2000, толуїлендіізоціанату (ТДІ) і гідроксиетилметакрилату (ГЕМА).

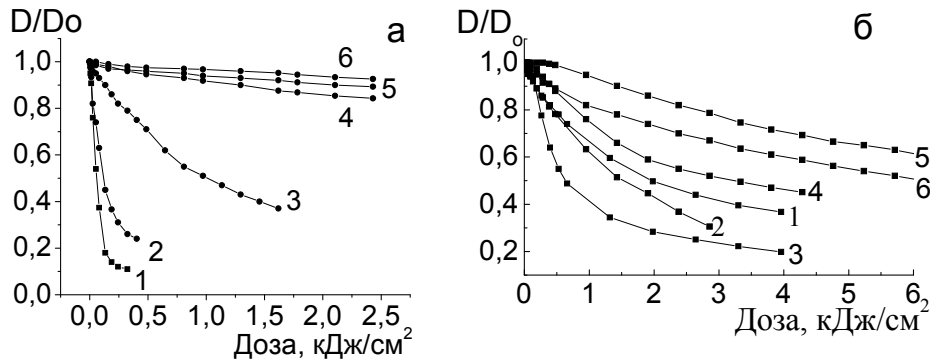


Рис. 1. Кінетичні криві знебарвлення барвників Rh6G – 3,4 РМ597 – 2,6, РМ567 – 1,5 при опроміненні ртутною лампою (а) в ПУА- (1,2,3) і ПУ-композиціях (4,5,6) і лазером (б) в ПУА (2,3,4) і ПУ-композиціях (1,5,6).

Дослідження оптичних властивостей і фото-стійкості барвників ($C=4 \times 10^{-4}$ моль/л) в ПУ-композиції показало, що їх поглинання й люмінесценція практично відповідають таким у спиртах (розчини, що використовуються в рідинних лазерах). З отриманих залежностей (рис.1) фотодеструкції барвників R6G, РМ567 і

РМ597 в ПУ і ПУА-композиціях від дози опромінення ртутною лампою ДРК-120 і лазерного накачування при $\lambda = 532$ нм видно, що їх фотостійкість в ПУ значно вища, ніж у ПУА (при опроміненні ртутною лампою у 8-20 разів, а при опроміненні лазером у 3-6 разів). Швидкий розпад барвників у ПУА може бути зумовлений присутністю вільних радикалів у таких системах.

Результати дослідження роботи активного лазерного елемента показали, що в лазері з використанням ПУ-композиції має місце збільшення вихідної ефективності генерації (η_0) для всіх барвників по відношенню до елементів на ПУА-композиції (табл.1). Це збільшення пов'язане з відсутністю в ПУ-композиції продуктів розкладу барвників, які утворюються в ПУА на стадії радикальної фотополімеризації. Число

Таблиця 1.

Фотостійкість барвників у ПУ-композиціях та основні генераційні характеристики

Зразки з барвниками	Доза * опромінення		Зменшення вихідної концентрації барвника в ході реакції, %	η_0	N
	лампою, кДж/см ²	лазером, кДж/см ²			
Rh6G в ПУА	1,01	0,63	12	28	900
Rh6G в ПУ	8,60	2,00	0	34	7880
РМ567 в ПУА	0,06	3,2	19	63	2240
РМ567 в ПУ	12,43	12,28	0	78	10620
РМ597 в ПУА	0,12	1,51	17	56	2620
РМ597 в ПУ	25,19	6,17	0	76	12380

* дані взяті при зменшенні D/D_0 та (η_0) в 2 рази.

імпульсів (N), при якому η_0 знижується вдвічі (табл.1), для барвників в ПУ-композиції набагато вище, ніж для тих же барвників, уведених в ПУА. Таким чином, було показано, що використання ПУ на основі аліфатичного діізоціанату як активних лазерних середовищ є перспективним.

Таблиця 2

Склад полімерів

ПУ-1	ПУ-2	ПУ-3	ПУ-4	ПУА
ОДА 800	ОПГ 500	ОПГ 1000	ОПГ 1000, ТДІ, ТМП	ОПГ 2000, ТДІ, ГЕМА
ГМДІ, ТМП				

На підставі отриманих результатів був вибраний та синтезований ряд ПУ, що відрізняються природою, ММ і функціональністю гідроксилвмісних олігомерів та природою діізоціанату. Для порівняння взяли

ПУА, який широко використовується як активне середовище в лазерах на барвниках.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, ПОЛЯРНІСТЬ І ПРОМЕНЕВА МІЦНІСТЬ ВИХІДНИХ ПУ-МАТРИЦЬ

Основними вимогами, що пред'являються для поліуретанів, які можуть бути використані як активні середовища в твердотільних лазерних елементах на барвниках, є їхні оптичні властивості, полярність та променева стійкість.

ПУ на основі аліфатичних діізоціанатів (ПУ-1,2,3) мають високу оптичну прозорість у широкому спектральному діапазоні (260-2200 нм), який охоплює практично всю область, де функціонують лазери на барвниках. У ПУ-4 на основі ТДІ і ПУА короткохвильовий край прозорості зсунутий у довгохвильову частину спектра (315 і 360 нм відповідно).

Важливою характеристикою полімерів, яка визначає оптичні та фотофізичні властивості введених у них барвників, є полярність. Використовуючи теоретичні уявлення Бакшиєва, була розрахована функція полярності поліуретанів, за якими вона (F_1) пов'язана з величинами діелектричної проникності (ϵ) і показником заломлення (n).

Оцінку проводили відповідно до рівняння:

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

Найбільше значення функції полярності має ПУ-2 на основі трифункціонального олігоетеру, що є наслідком найбільшого вмісту уретанових груп (табл.3). Натомість високе значення функції полярності ПУ-1 зумовлене наявністю високополярних естерних груп. Найменше значення в ряду аліфатичних ПУ має ПУ-3, що є наслідком найменшого вмісту полярних груп (табл.3). Більша функція полярності ПУ-3 відносно ПУ-4, що характеризуються однаковою

Таблиця 3

Полярності ПУ

ПУ	n	ϵ	$F_1(\epsilon, n)$
ПУ-1 (ОДА 800, ГМДІ, ТМП)	1,4898	8,8	0,5584
ПУ-2 (ОПГ 500 ГМДІ, ТМП)	1,4900	11,2	0,6234
ПУ-3 (ОПГ 1000 ГМДІ, ТМП)	1,4708	8,2	0,5456
ПУ-4 (ОПГ 1000 ТДІ, ТМП)	1,5002	6,6	0,4620
ПУА (ОПГ 2000, ТДІ, ГЕМА)	1,4870	4,1	0,2840

гліколевою й різною діізоціанатною складовою і мають однакову кількість полярних груп, обумовлена взаємним розташуванням таких груп в молекулі, в якій гнучкість – CH_2 - ланцюжка ГМДІ є сприятливим фактором для досягнення максимального молекулярного дипольного моменту. Для ТДІ таке розташування неможливе, що підтверджено даними напівемпіричних квантово-хімічних розрахунків з оптимізацією за допомогою методу РМЗ.

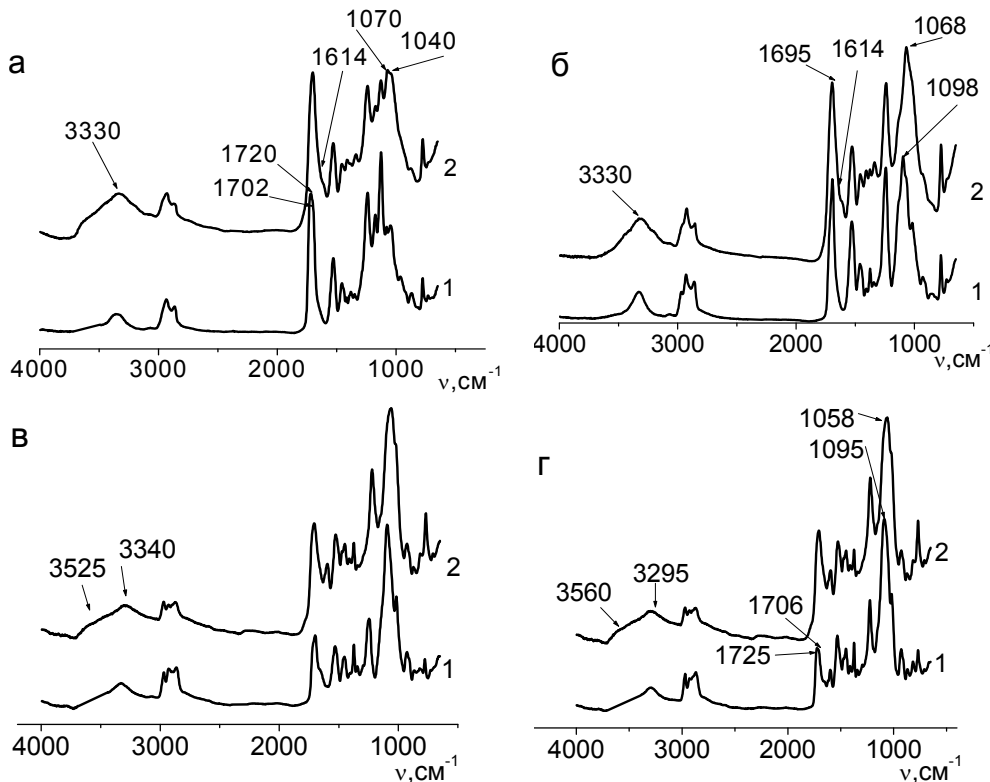


Рис. 2. ІЧ-спектри плівок ПУ-1(а), ПУ-2 (б), ПУ-3 (в), ПУ-4 (г): 1-вихідної, 2-опроміненої.

спектроскопії (рис. 3), а також методом ДМА (табл. 4). Про проходження фотоокислювальних процесів свідчать зміни ІЧ-спектрів в області валентних коливань NH -груп ($3300\text{--}3525\text{ cm}^{-1}$), C-O - та C-O-C -груп гідроксилвмісних олігомерних фрагментів ($1040\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), а також C=O -груп уретанового фрагменту ($1725\text{--}1614\text{ cm}^{-1}$) (рис.2) при порівнянні спектрів вихідних (спектр 1) і опромінених (спектр 2) зразків.

Значний зсув спектра пропускання опромінених плівок щодо вихідних (рис.3) та збільшення молекулярної маси полімерного ланцюга між вузлами зшивки (M_c) ПУ після опромінення (табл.4) також підтверджують проходження фотоокислювальної деструкції. Виключенням є густозшитий ПУ-2 на основі трифункціонального олігоетеру, для якого простежується тенденція до зменшення M_c (табл.4), що, згідно з літературними даними, може бути пов'язано з зшиванням макрорадикалів при рекомбінації.

Одним з визначальних параметрів ПУ, що можуть бути використані як активне лазерне середовище, є їх стабільність і стійкість до опромінення.

Результати фотоокислювальної деструкції ПУ-плівок при опроміненні світлом ртутної лампи з дозою опромінення $1,5\text{ kJ/cm}^2$ оцінювали методом ІЧ- (рис. 2), УФ- та видимої

Таблиця 4
Значення M_c до та після опромінення

ПУ	Опромінення	M_c
ПУ-1	До	1800
	Після	1930
ПУ-2	До	960
	після	920
ПУ-3	До	3100
	Після	-
ПУ-4	До	1960
	Після	4030

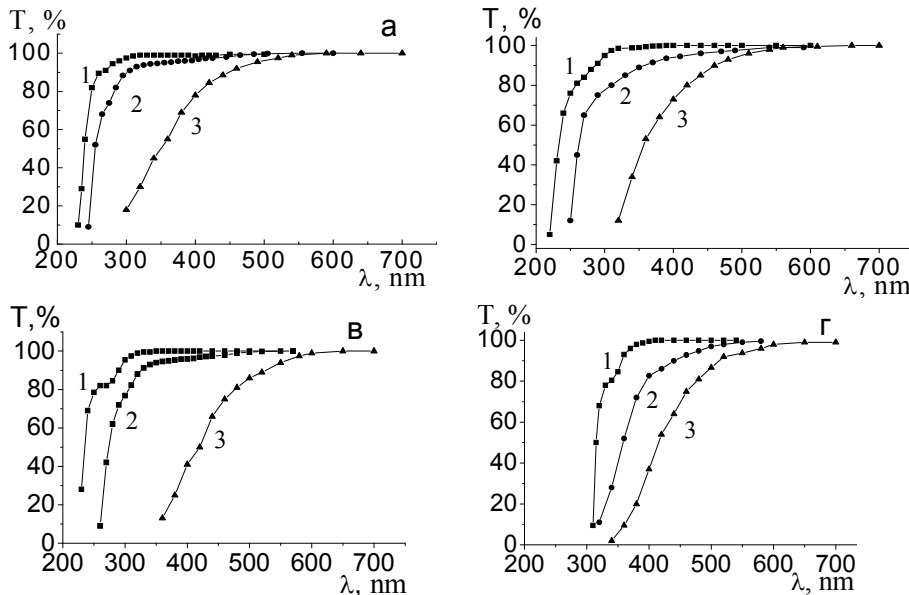


Рис. 3. Спектри пропускання ПУ-1(а), ПУ-2 (б), ПУ-3 (в), ПУ-4 (г) до опромінення (1), між кварцевим склом (2) і вільна плівка після опромінення (3).

незахищеними (рис.4).

Відомо, що променева міцність (q) полімерів залежить від модуля пружності (E'), а отже й від сегментальної рухливості полімерних ланцюгів та газопроникності. Для оцінки рухливості полімерного ланцюга і проникнення в нього низькомолекулярних речовин була досліджена оберտальна динаміка пмз (стабільного радикала тетраметилпіперидиноксила (ТЕМПО)), уведеного в ПУ-матриці. Рухливість описується величиною часу кореляції обертання парамагнітного зонду (τ), а газопроникність – відносним значенням інтегральної інтенсивності спектра ЕПР пмз (I). ПУ-2 на основі трифункціонального олігоестеру з найбільшою густиною зшивки має низьку променеву стійкість внаслідок високого значення модуля пружності й найменших значень рухливості полімерних ланцюгів та газопроникності (табл.5).

При зниженні функціональності гліколевої складової в ПУ-1 та ПУ-3 спостерігається зростання рухливості полімерних ланцюгів, легкості дифузії зонду в полімер і зниження величини E' , що приводить до збільшення променевої стійкості (табл.5). За цими

параметрами ПУ-1 займає проміжне положення в ряді ПУ-2-ПУ-1-ПУ-3. Причина цього полягає в меншій ММ гліколевої компоненти в порівнянні з ПУ-3 і присутністю в ПУ-1 естерних груп, що здатні більшою мірою до утворення Н-зв'язків з уретановими групами в порівнянні з естерними групами гліколевої

Для зниження негативного впливу кисню повітря і підвищення стабільності ПУ-матриць була використана добре відома конструкція триплексу, що є одним з ефективних способів захисту. Незначні зміни в електронних спектрах пропускання захищених плівок щодо вихідних, можуть свідчити про збільшення фотостійкості досліджуваних ПУ-плівок у порівнянні з

Таблиця 5

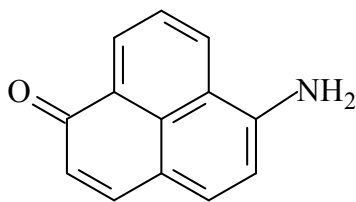
Дані обертальної динаміки пмз, величини модуля пружності в ПУ і одноімпульсного лазерного руйнування ПУ

ПУ	I , відн. од.	$\tau \times 10^{-9}$, с	E' , при 25° С, МПа	$T_{\text{скл.}}$, °С	q , Дж/см ² ($\pm 0,5$ Дж/см ²)
ПУ-1	5,6	5,1	5,4	-8	18
ПУ-2	1,0	20,5	39	33	12,5
ПУ-3	18,2	1,7	0,4	-12	20
ПУ-4	8,5	2,2	2,7	-7	13,5

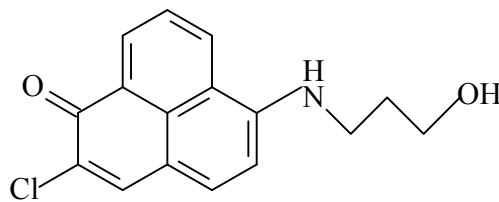
компоненти ПУ-3. Це приводить до більшої загальмованості обертання пмз в матриці ПУ-1, зниженню проникності для зонда і збільшенню значенням модуля пружності в порівнянні з ПУ-3. Значення променевої міцності ПУ на основі ГМДІ добре узгоджуються з сегментальною рухливістю та модулем пружності розглянутого ряду матриць (табл.5). Припущення про зростання жорсткості ПУ на основі ТДІ підтверджується зростанням загальмованості обертання зонда й модуля пружності ПУ-4 в порівнянні з ПУ-3. Виміряна променева міцність полімерів на основі різних діізоціанатів також корелює з отриманими методом ЕПР характеристиками рухливості макроланцюга, проникнення для низькомолекулярного зонда і значень E' (табл.5). Проведені дослідження дозволяють прогнозувати під час вибору полімерної матриці для твердотільних лазерних елементів стійкість матеріалу при тривалому або імпульсному впливі лазерного опромінення.

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОЛІУРЕТАНОВИХ КОМПОЗИЦІЙ З РЕАКЦІЙНОЗДАТНИМИ БАРВНИКАМИ ФЕНАЛЕНОВОГО КЛАСУ

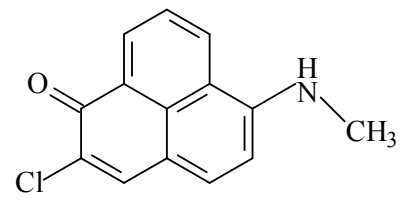
Для створення ПУ-композицій, що можуть бути використані як активний лазерний елемент, в дослідженні ПУ були введені барвники феналенового класу: Ph160 (6-аміно-1-феналенон), Ph510 (2-хлоро-6- (3-гідроксипропіламіно) - 1-феналенон) і Ph439 (2-хлоро-6- (3-метиламіно) -1-феналенон).



Ph160



Ph510



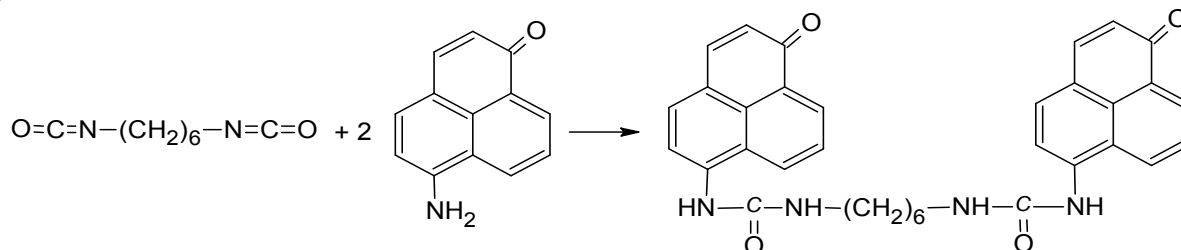
Ph439

Вибір барвників обумовлений тим, що вони мають задовільні оптичні та фотофізичні властивості, що досліджено в рідинних середовищах, вони малоздатні до асоціації, а також мають у своїй будові функціональні групи з різною реакційною здатністю.

Барвник вводили з концентрацією $C=4 \times 10^{-4}$ моль/л, що є оптимальною, для роботи лазера. Її підвищення призводить до утворення асоціатів барвників, які не здатні до люмінесценції, й енергія збудженого стану молекул барвників перетворюється в теплову, що приводить до термолізу барвників і руйнування полімеру. Розподіл барвника в полімері рівномірний, що підтверджено оптичною мікроскопією.

Наявність у молекулі Ph160 і Ph510 реакційноздатних NH₂ і OH-груп припускає можливість хімічного зв'язування молекул цих барвників з ізоціанатною складовою полімерного ланцюга, з утворенням сечовинних та уретанових груп відповідно. Ковалентне зв'язування барвників з полімерною матрицею, крім рівномірного розподілу, може привести до стабілізації молекули барвника за рахунок відводу теплової енергії на полімер, яка виникає внаслідок неповного перетворення енергії збудженого стану молекули барвника в енергію випромінювання.

Детальний аналіз хімічного зв'язування продемонстровано на прикладі Ph160. Для встановлення хімічного зв'язування молекул барвника з полімером, було проведено модельну реакцію Ph160 з ГМДІ, припускаючи, що її перебіг відбувається за схемою:



Ідентифікацію кінцевого продукту як дисечовини проводили порівнюючи його спектри (ЯМР ^{13}C , ^1H та ІЧ) з аналогічними спектрами вихідних реагентів. Істотне перетворення сигналів у спектрі ЯМР ^1H (рис. 4а) в діапазоні хім. зсувів щодо спектра ГМДІ $\delta = 0\text{--}3\text{ м.д.}$, а також зсув сигналу протона біля азоту, пов'язаного з хромофорною групою ($\delta=7,87\text{ м.д.}$) щодо спектра барвника й поява сигналу біля азоту, пов'язаного з метиленовим ланцюгом ГМДІ ($\delta_1=7,39$), підтверджує утворення дисечовини (рис.4а).

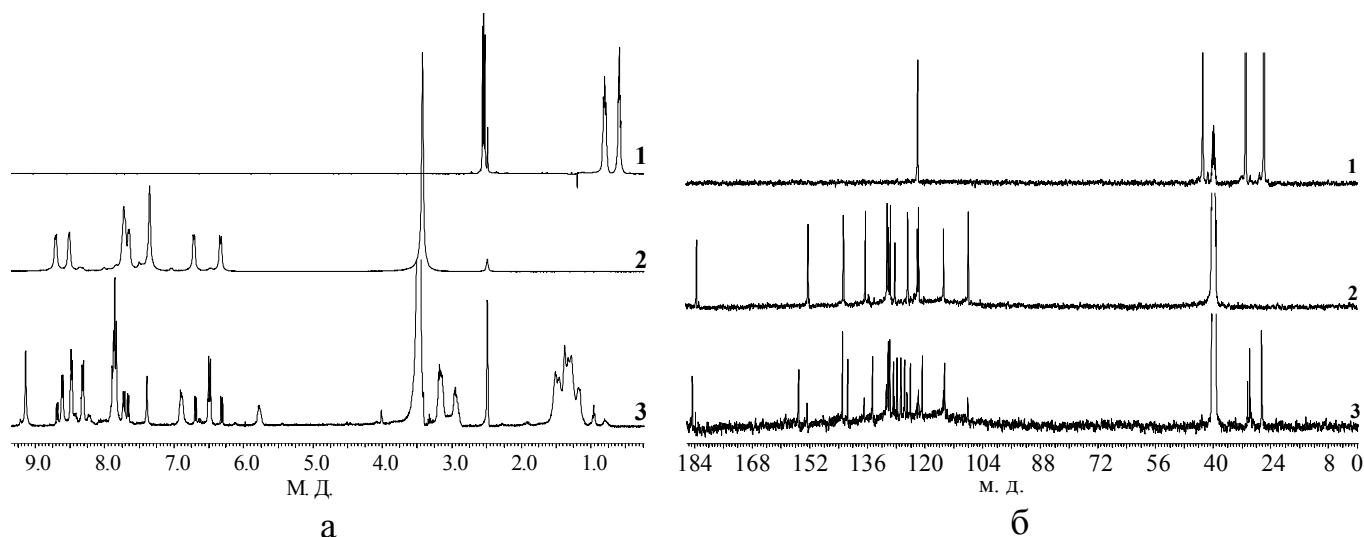


Рис. 4. Спектри ЯМР ^1H (а), ^{13}C (б) 1 – ГМДІ, 2 – Ph160, 3 – продукту реакції.

У спектрі ЯМР ^{13}C продукту реакції в області, характеристичної для сигналу кетогрупи, спостерігаються лінії з $\delta=184,27$; $183,39$ і $183,27\text{ м.д.}$, зміна значень δ яких порівняно з $\delta=183,31\text{ м.д.}$ для вихідного 6-амінофеноленона також указує на повне залучення молекул барвника в процес формування нової сполуки (рис.4б). Про утворення фрагмента, що функціонально відповідає сечовинній групі в утворюваній сполуці, свідчить поява в спектрі ЯМР ^{13}C сигналу з $\delta=154,81\text{ м.д.}$ (рис.4б).

На ІЧ-спектрі продукту реакції (рис.5) спостерігається відсутність інтенсивної смуги поглинання $\nu(\text{NCO})$ при 2275 см^{-1} , а також смуг $\nu(\text{NH}_2)$ при 3325 , 3204 см^{-1} і $\delta(\text{NH}_2)$ при 1634 см^{-1} . Одночасно в ІЧ-спектрі продукту реакції (рис.5) ідентифікуються дві інтенсивні смуги $\nu(\text{NH})$ при 3213 і 3354 см^{-1} , смуги $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1631 см^{-1} і $\delta(\text{NH})$ 1538 см^{-1} сечовинної групи. Смуга поглинання при 1666 см^{-1} , що

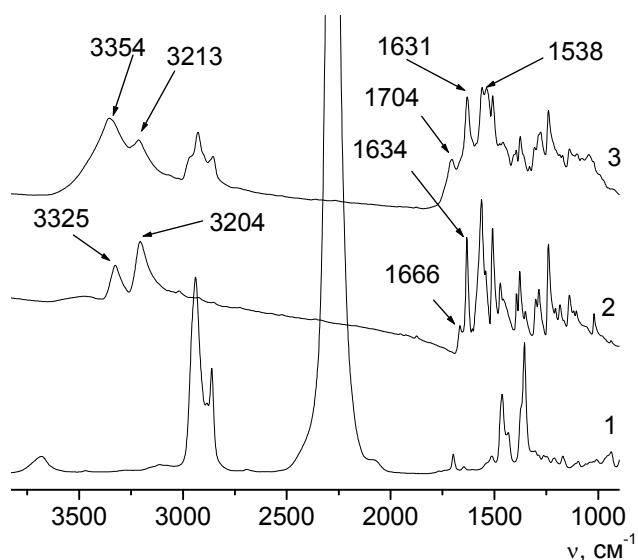


Рис.5. ІЧ- спектри 1 – ГМДІ, 2 – Ph160, 3 – продукту реакції.

кількості барвника (~95%) з матрицею. Після екстракції, коли весь незв'язаний барвник видалений, в електронному спектрі поглинання (рис.6, спектр 3) це плече зникає.

З порівняння електронних спектрів поглинання Ph160 в ПУ-1 та в етанолі видно, що в спектрі барвника в ПУ відбувається гіпсохромний зсув максимуму поглинання (рис.6). Цей зсув може бути обумовлений жорсткою фіксацією NH_2 -групи Ph160 з NCO -групою форполімеру. Крім того, можна простежити і вплив різних ауксохромів на смугу поглинання хромофорів. Замісник - NH_2 в молекулі барвника Ph160 є елементом ланцюга сполучення, що відповідає за поглинання-люмінесценцію. Утворення сечовинної групи, при хімічному зв'язуванні барвника з ПУ, супроводжується гіпсохромним зсувом в електронних спектрах через зменшення електронодонорності атома нітрогену (внаслідок сполучення його неподіленої електронної пари із сусідньою карбонільною групою). Внаслідок цього змінюється електронний розподіл у молекулі барвника й величина її статичного дипольного моменту, чим і може бути обумовлений сильний гіпсохромний зсув Ph160 в ПУ-1 щодо етанолу та ПУА (положення максимуму поглинання Ph160 в ПУА не змінюється).

Так як у результаті проведених досліджень було чітко ідентифіковано продукт модельної реакції як дисечовина, а при екстракції полімерних зразків, що містять барвник Ph160, значна його частина залишається в ПУ, екстракцію взяли тестом на хімічне зв'язування барвника з полімером. Барвник Ph510 містить OH -групу, яка

відноситься до коливань $\nu(\text{C}=\text{O})$ кетогрупи, розташованої біля ароматичного кільця Ph160, у спектрі продукту реакції зміщена в довгохвильову область (до 1704 cm^{-1}). Таке зміщення, мабуть, пов'язане з ослабленням міжмолекулярного H -зв'язку в димері барвника в процесі його взаємодії з ГМДІ.

Непрямим доказом цього можуть бути результати екстракції етанолом забарвлених ПУ. Електронні спектри ПУ до і після екстракції (рис. 6) практично не відрізняються, за винятком плеча в області поглинання барвника, що може свідчити про зв'язування більшої

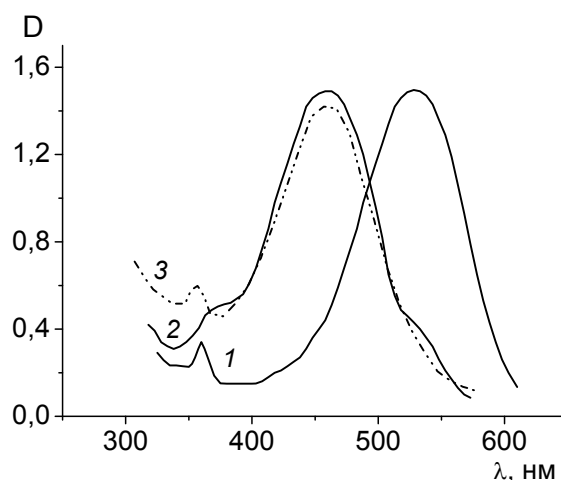


Рис. 6. Спектри поглинання Ph160 ($C=4 \times 10^{-4}$ моль/л) в етанолі (1) та в ПУ-1 до (2) і після екстракції (3)

може ковалентно зв'язуватися з ПУ з утворенням уретанової групи. Після екстракції етанолом зразки ПУ з Ph510 залишаються забарвленими, а етанол безбарвним, і в його електронному спектрі відсутні смуги поглинання барвника, що свідчить про ковалентне зв'язування барвника з полімером. На відміну від Ph510, екстракція ПУ, що містять Ph439 призводить до повного знебарвлення плівок та інтенсивного забарвлення етанолу, а в електронних спектрах ПУ після екстракції відсутні смуги поглинання барвника.

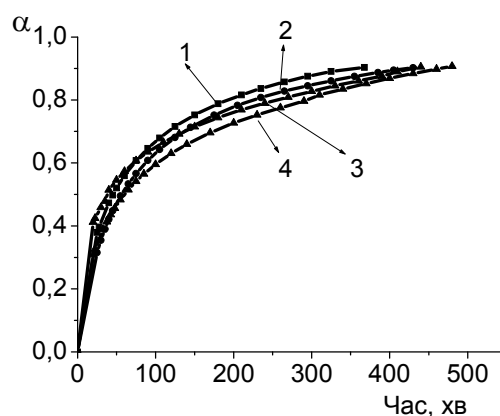


Рис. 7. Кінетичні криві утворення ПУ-2 без барвника (1), ПУ-2+Ph160 (2), ПУ-2+Ph510 (3), ПУ-2+Ph439 (4).

може бути пов'язано зі стеричними ефектами, як результату введення об'ємних молекул барвників у структуру, що формується. При зміні природи діізоціанатної компоненти з аліфатичної на ароматичну, крім стеричних факторів, необхідно враховувати вплив π - π взаємодії барвників з ТДІ. У ПУ-1 зміни, що спостерігаються, можна пов'язати з природою естерної компоненти та сокаталітичною здатністю сечовинних й уретанових груп, що утворюються при взаємодії Ph160 і Ph510 з ПУ.

Оскільки променева міцність ПУ пов'язана з рухливістю ланцюгів, було досліджено обертальну динаміку пмз, уведеного в ПУ-композиції з феналеноновими барвниками. Обертальна динаміка пмз в ПУ-композиціях на основі ПУ-1, ПУ-3 та ПУ-4 з феналеноновими барвниками несуттєво відрізняється від вихідних ПУ, за виключенням композиції з густозшитим ПУ-2, у якому введення барвників супроводжується збільшенням загальмованості пмз в 2-3 рази (табл.7). Найбільшу зміну величини τ в присутності Ph 160 можна пов'язати з посиленням водневого зв'язування макроланцюгів за рахунок утворення сечовинних груп. Дані табл. 7

Важливим питанням було визначення впливу барвників на формування ПУ-композиції, оскільки можна було очікувати, що, за аналогією зі значним впливом барвників на реакцію радикальної полімеризації ММА, будуть відбуватися зміни в процесі формування ПУ-композиції. З цією метою була вивчена кінетика формування ПУ- композицій на основі досліджуваних ПУ з барвниками феналенонового класу. Виявилось, що введення барвників несуттєво позначається на кінетиці утворення ПУ-композиції в порівнянні з вихідними ПУ, і можна говорити лише про тенденцію змін, які спостерігаються (рис.7).

При введенні барвників в ПУ-2 і ПУ-3 простежується тенденція до зниження констант швидкості утворення ПУ-композиції (табл.6), що

Таблиця 6

Кінетичні параметри реакції утворення ПУ з барвниками і без них

Барвники	Константа швидкості реакції $k \times 10^4, \text{ л/моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$			
	Типи матриць			
	ПУ-1	ПУ-2	ПУ-3	ПУ-4
—	2,28	2,47	0,69	1,01
Ph 160	2,79	2,12	0,67	0,96
Ph 510	2,35	1,61	0,51	0,89
Ph 439	2,84	1,98	0,50	1,10

Таблиця 7

Параметри обертальної динаміки пмз і величини модуля пружності в ПУ

ПУ	Барвник	I , відн.од.	$\tau \times 10^{-9}$, с	E' , при 25°C, МПа
ПУ-1 (ОДА 800, ГМДІ, ТМП)	-	1,00	5,1	5,4
	Ph160	1,27	5,6	5,5
	Ph510	1,49	4,7	5,6
	Ph439	0,93	4,3	5,4
ПУ-2 (ОПГ 500 ГМДІ, ТМП)	-	1,00	20,5	39,0
	Ph160	0,99	56,7	49,3
	Ph510	1,32	40,6	43,0
	Ph439	1,31	40,4	45,1
ПУ-3 (ОПГ 1000 ГМДІ, ТМП)	-	1,00	2,2	0,4
	Ph160	2,47	2,6	1,2
	Ph510	1,39	2,8	0,8
	Ph439	1,68	2,7	1,1
ПУ-4 (ОПГ 1000 ТДІ, ТМП)	-	1,00	1,7	2,7
	Ph160	0,69	1,1	3,1
	Ph510	0,65	1,4	3,0
	Ph439	1,09	1,3	4,1

свідчать про тенденцію до збільшення модуля пружності в ПУ-композиціях з барвниками феноленоного класу, тому можна припустити, що введення феноленонових барвників буде несуттєво позначатися на величині променевої міцності ПУ-композицій і буде визначатися тільки хімічним складом вихідних ПУ.

Таким чином, можна зробити висновок, що умови створення твердотільних лазерних елементів на їх основі будуть визначатися виключно хімічною будовою вихідних поліуретанів.

ВИЗНАЧЕННЯ ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТА ФОТОСТІЙКОСТІ ПУ-КОМПОЗИЦІЙ З ІНКОРПОРОВАНИМИ БАРВНИКАМИ ФЕНАЛЕНОНОВОГО КЛАСУ

Фотохімічні процеси в

барвниках залежать від властивостей середовища, у якому вони розчинені. Найбільш важливою в цьому відношенні є *полярність* середовища, яка може змінювати положення смуги поглинання або люмінесценції молекули барвника по сольватуючому механізму, а також впливати не тільки на його фотофізичні властивості, а й на генераційні параметри лазера.

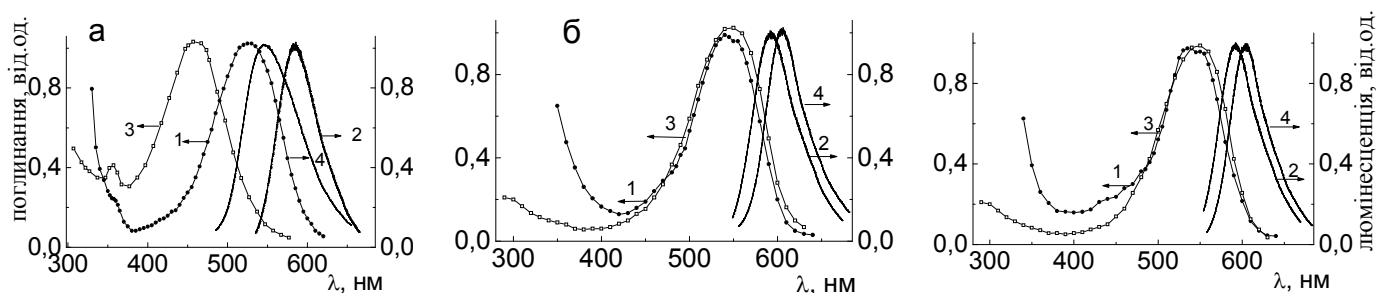


Рис. 8. Спектри поглинання (1,3), люмінесценції (2,4) в ПУ-1 (1,2) і ПУА (3,4) феноленонових барвників (а - Ph160, б - Ph439, в - Ph510).

Оскільки електронні спектри барвників у всіх ПУ-композиціях подібні щодо матриці порівняння ПУА, усі зміни в спектрах проілюстровані на прикладі ПУ-1. Максимуми основного поглинання (ν_a) барвників Ph510 і 439 (500-600 нм) в ПУ-1 і в ПУА практично збігаються, а максимум поглинання Ph-160 в ПУ-1 (400-500 нм) зазнає гіпсохромного зсуву щодо максимуму поглинання в ПУА (450-550 нм) (рис. 8). Причина такого зсуву була вказана раніше.

Таблиця 8
Спектроскопічні параметри
феналенонових барвників у
полімерних матрицях

Барвник/ полімер	ν_a (см^{-1})	ν_f (см^{-1})	$(\nu_a - \nu_f)$ (см^{-1})
Ph160 /ПУ-1	21763	18323	3440
/ ПУ-2	21608	18142	3466
/ ПУ-3	21782	18356	3426
/ ПУ-4	21867	18529	3338
/ ПУА	19047	17295	1752
Ph439 /ПУ-1	18231	16523	1709
/ ПУ-2	18171	16375	1751
/ ПУ-3	18258	16592	1666
/ ПУ-4	18321	16710	1611
/ ПУА	18426	16883	1543
Ph510/ПУ-1	18245	16573	1672
/ ПУ-2	18192	16450	1742
/ ПУ-3	18275	16633	1642
/ ПУ-4	18328	16714	1614
/ ПУА	18457	16917	1540

Зі збільшенням полярності вихідного ПУ відбувається батохромний зсув смуги флуоресценції, підтверджуючи наявність $\pi \rightarrow \pi^*$ переходу, що відбивається в електронних спектрах. Зсув смуги флуоресценції (ν_f) в довгохвильову область викликано різницею між збудженим і основним станом молекули барвника унаслідок розподілу заряду в хромофорі, як результату більш сильної внутрішньомолекулярної взаємодії у збудженому стані з полярним оточенням полімерного середовища. Отже, збільшення полярності полімерної матриці буде її стабілізувати внаслідок меншої різниці енергії збудженого й основного станів.

Важливою характеристикою барвників є Стоксів зсув, який визначається частотним інтервалом між максимумом випромінювання і максимумом поглинання ($\nu_a - \nu_f$). Зі

збільшенням полярності (табл.3) всіх вихідних ПУ відбувається збільшення Стоксового зсуву (табл.8) за рахунок зменшення області перекривання електронних спектрів поглинання та люмінесценції, що призводить до зниження гасіння люмінесценції, унаслідок чого слід очікувати зростання ефективності генерації в лазері.

Вплив полярності вихідних матриць на фотостійкість введених в них барвників оцінювали за дозою опромінення ртутною лампою ДРК-120, при якій оптична густина зменшувалася в 2 рази (табл.9). Зі збільшенням полярності матриці (табл.3) фотостійкість, введеного в неї барвника, збільшується (табл.9).

Таблиця 9
Фотостійкість барвника в полімерних
матрицях

Барвник	Доза опромінення лампою, при якій D_0 зменшується в 2 рази, кДж/см^2				
	ПУ-1	ПУ-2	ПУ-3	ПУ-4	ПУА
Ph160	2,980	3,245	2,890	2,730	0,036
Ph439	5,570	5,820	5,375	4,940	0,055
Ph510	9,095	9,970	8,740	8,390	0,060

Більша фотостійкість феналенонів в ПУ-композиціях на основі аліфатичного діізоціанату пов'язана з їх вищою полярністю порівняно з ПУ на основі

ароматичного діізоціанату, яка перешкоджає утворенню асоціатів, що сприяють розкладанню барвників. В ПУА, окрім низької полярності зниження фотостійкості барвників пов'язано з утворенням вільних радикалів у процесі радикальної фотополімеризації. Це свідчить про більшу ефективність ПУ-ів на основі аліфатичного діізоціанату.

Щоб показати вплив ковалентного зв'язування феналенонових барвників на їх властивості, на прикладі композиції на основі ПУ-1 було оцінено фотостійкість кожного барвника при опроміненні ртутною лампою та лазером (рис. 9). Порівнюючи барвники ковалентно зв'язані з поліуретаном, видно, що більшу фототійкість має Ph510, що можна пов'язати з наявністю в його молекулі спейсера, який віддаляє функціональну групу від хромофора. На відміну від Ph510, барвник Ph160 має функціональну групу безпосередньо зв'язану з хромофором, що приводить до змін у його електронній будові та зниження фотостійкості.

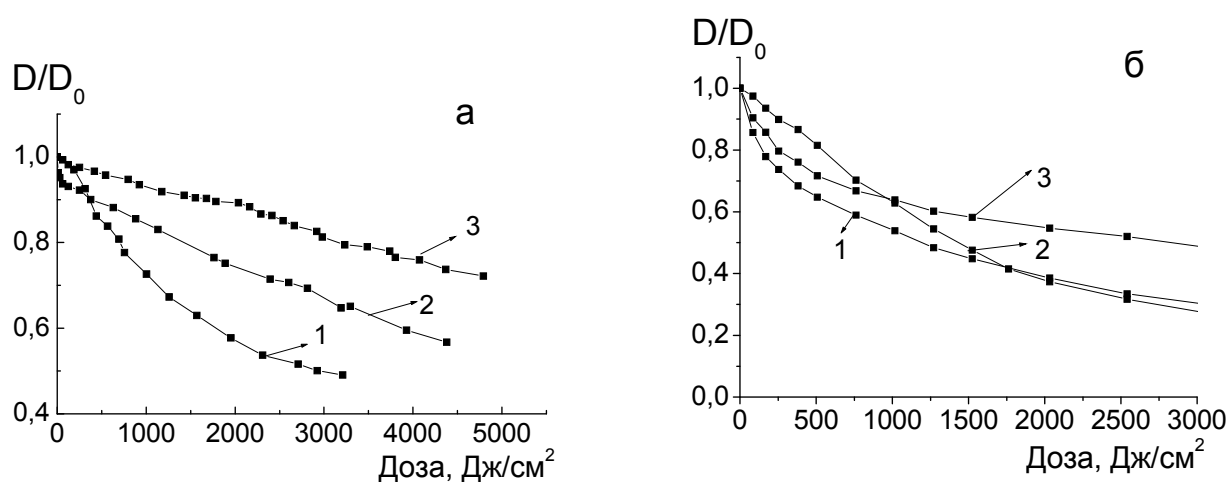


Рис. 9. Кінетичні криві знебарвлення Ph160 (1), Ph439 (2) і Ph510(3) при опроміненні ртутною лампою – а, лазером (532нм) – б.

Ще менша фотостійкість ковалентно зв'язаного Ph160, при опроміненні ртутною лампою, пов'язана з наявністю в електронному спектрі поглинання Ph160 інтенсивного поглинання в області 400-500, 300-360 нм, що збігається з інтенсивними лініями випромінювання ртутної лампи 312, 404 і 436нм.

Тому, оцінюючи фотостійкості барвника в ПУ-композиції, необхідно враховувати не тільки полярність вихідного ПУ, але й особливості будови молекули барвника в полімерній композиції.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних показав, що всебічне дослідження властивостей поліуретанів як активних середовищ для твердотільних лазерних елементів досі не проводилося. Тому дослідження оптичних властивостей, полярності та променевої міцності ПУ-матриць у залежності від природи та будови її складових є дуже актуальним. Також важливим є дослідження закономірностей формування та властивостей поліуретанових композицій з інкорпорованими барвниками

феналенового класу. Отримані в роботі результати дозволяють зробити такі основні висновки:

1. Розроблений спосіб синтезу зшитих оптичнопрозорих ПУ на основі гідроксилвмісних олігомерів різної функціональності, природи та молекулярної маси й різної природи діізоціанатів з барвниками феналенового класу дозволяє створювати активні твердотільні лазерні елементи на органічних барвниках.

2. Показано, що в залежності від будови феналенових барвників та їх реакційної здатності формуються два типи ПУ-композицій, а саме композиції, де барвник ковалентно зв'язаний з полімером та не зв'язаний, але рівномірно розподіленим в полімері.

3. Визначено функцію полярності для вихідних ПУ-матриць, у залежності від природи й будови гідроксилвмісних олігомерів та діізоціанатів. Знайдено, що для ПУ на основі аліфатичного діізоціанату значення функції полярності в 1,3-2 рази вище в порівнянні з ПУ на основі ароматичного діізоціанату.

4. Показано, що структура вихідних ПУ, яка визначається хімічною будовою їх складових, відображається в зміні модуля пружності та рухливості полімерних ланцюгів і є основним чинником при оцінці променевої міцності ПУ та одержаних ПУ-композицій. Встановлено, що значення променевої міцності для ПУ на основі аліфатичного діізоціанату вищі (ПУ-1 - 18 Дж/см², ПУ-3 - 20 Дж/см²), ніж для ПУ на основі ароматичного діізоціанату (ПУ-4 - 13,5 Дж/см².)

5. Встановлено, що введення феналенових барвників в ПУ- композицію несуттєво позначається на її формуванні та променевій міцності, через це умови створення твердотільних лазерних елементів на їх основі будуть визначатися виключно хімічною будовою вихідних ПУ.

6. Досліджено, що оптичні властивості та фотостійкість ПУ-композиції з барвниками феналенового класу визначаються функцією полярності вихідного ПУ. При переході від ПУ на основі ароматичного діізоціанату до ПУ на основі аліфатичного діізоціанату відбувається зростання функції полярності, яка сприяє збільшенню Стокового зсуву та зниженню гасіння люмінесценції, а також підвищенню фотостійкості активного лазерного елементу.

7. Показано, що фотостійкість ПУ-композиції з реакційно здатними феналеновими барвниками визначається характером їх хімічного зв'язування з полімером. Ковалентне зв'язування хромофора барвника Ph510 з полімером через гнучкий спейсер сприяє збільшенню його фотостійкості.

8. Встановлено, що в дослідженому ряду ПУ оптимальні характеристики прозорості (260-2200 нм), функції полярності ($F=0,5584$) та променевої стійкості (18 Дж/см²) має ПУ на основі олігоестеру з ММ 800 та ГМДІ, що дає перспективу ефективного його використання в лазерній техніці

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Investigations of photophysical and generation properties of active elements based on dyes in aliphatic polyurethane matrix / V.I. Bezrodnyi, A.M. Negryiko, G.V. Klishevich, M.S. Stratilat, L.F. Kosyanchuk, T.T. Todosiichuk // Journal of Polymer

Reserch. – 2013. – V.20, №.9. – Article 246. *Внесок дисертанта: синтез об'єктів досліджень, участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці статті.*

2. Peculiarities of interactions between 6-aminophenalenone dye and polyurethane matrix/ L.F. Kosyanchuk, T.V. Bezrodna, M.S. Stratilat, G.Ya. Menzheres, N.V. Kozak, T.T.Todosiichuk// Journal of Polymer Reserch. – 2014. – V.21, №10. – Article 564. *Внесок дисертанта: планування та проведення експериментів, участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці статті.*

3. Spectral and photophysical properties of phenalenone dyes in aliphatic polyurethane matrix / V.I. Bezrodnyi, M.S. Stratilat, L.F. Kosyanchuk, A.M. Negriyko, G.V. Klishevich, T.T. Todosiichuk // Functional materials. – 2015. – V.22, №.2. –P. 212-218. *Внесок дисертанта: синтез ПУ-зразків, планування та проведення експериментів, участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці статті.*

4. Взаимодействие 6-аминофеналенона с гексаметилендиизоцианатом / Л.Ф. Косянчук, В.В. Трачевский, М.С. Стратилат, Г.Т. Тодосийчук, Г.Я. Менжерес // Украинский химический журнал. – 2014. – Т.80, № 8. –С. 124-128. *Внесок дисертанта: проведення модельної реакції, участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці статті*

5. Вплив природи олігоефірного блоку поліуретанів з барвниками феноленонового класу на обертальну динаміку нітроксильних парамагнітних зондів / Л.Ф. Косянчук, М.С. Стратилат, Н.В. Козак, Т.Т. Тодосійчук, О.М. Горбатенко // Полімерний журнал. – 2015. – Т.37, №3. – С.235-241. *Внесок дисертанта: синтез ПУ-зразків, проведення експериментів, участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці статті.*

6. Влияние феноленоновых красителей на кинетику образования полиуретанов с разной природой диизоцианатного блока / Л.Ф. Косянчук, М.С. Стратилат, Н.В. Козак, Г.Т. Тодосийчук// Полімерний журнал. – 2015. – Т.37, №2. –С. 174-178. *Внесок дисертанта: планування та проведення експериментів, участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці статті.*

7. Влияние красителей феноленонового ряда на формирование полиуретанов/ Л.Ф. Косянчук, М.С. Стратилат, Н.В. Козак, Г.Т. Тодосийчук // Украинский химический журнал. – 2015. – Т.81, №1. –С.56-61. *Внесок дисертанта: проведення експериментів, участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці статті*

8. Влияние диизоцианатной компоненты на динамические характеристики полиуретанов, содержащих феноленоновые красители / Л.Ф. Косянчук, М.С. Стратилат, Н.В. Козак, Г.Т. Тодосийчук // Украинский химический журнал. – 2015. – Т.81, №7. –С.74-78. *Внесок дисертанта: синтез та дослідження ПУ-зразків, участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці статті.*

9. Влияние полярности полиуретановых полимеров на спектральные и фотофизические свойства феноленоновых красителей. Оценка дипольных моментов в основном и возбужденном состоянии./ Л.Ф. Косянчук, М.С. Стратилат, Н.В. Козак, Т.В. Безродная // Полімерний журнал. – 2015. – Т.37, №4. –С. 354-461. *Внесок*

дисертанта: синтез зразків, участь в обговоренні та інтерпретації одержаних результатів та підготовці статті.

10. Пат. 107024, Україна, МПК⁵¹ C08L 75/04 C08K 5/00 C08K5/05 C08G 18/08. Оптично-прозора забарвлена полімерна композиція/ Л.Ф. Косянчук, В.І. Безродний, М.С. Стратилат, Т.Т. Тодосійчук, А.М. Негрійко, О.І. Антоненко; заявники та патентовласники: Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Інститут фізики НАН України. – № а 201302126; заявл. 20.02.2013; опубл. 10.11.2014. бюл. №.21. *Внесок дисертанта участь в обговоренні одержаних результатів та підготовці заявки на патент.*

11. Стратилат М.С., Безродний В.І., Косянчук Л.Ф., Негрейко А.М., Тодосійчук Т.Т. Физико-оптические свойства окрашенных полиуретановых пленок. // XIII Українська конференція з високомолекулярних сполук "ВМС-2013", 7-10 жовтня 2013: збірник праць. – Київ, 2013. – С. 113.

12. Bezrodnyi V.I., Klishevich G.V., Kosyanchuk L.F., Negryiko A.M., Stratilat M.S., Todosiichuk T.T. Spectral and photophysical properties of active elements based on laser dyes in aliphatic polyurethane matrix // XXI Galyna Puchkovska International School- Seminar: «Spectroscopy of molecules and Crystals», September 22- 29, 2013: book of abstracts. – Beregovel, 2013. – P.240.

13. Bezrodna T.V., Kosyanchuk L.F., Negryiko A.M., Stratilat M.S., Todosiichuk T.T. Photophysical properties of laser active elements based on dyes in new aliphatic polyurethane matrix // 6th International Conference on Advanced ptoelectronics and Lasers CAOL' 2013, 9-13 September, 2013: book of abstracts. – Sudak, 2013. – P. 142-144.

14. Stratilat M.S., Bezrodnyi V.I., Negryiko A.M., Kosyanchuk L.F., Todosiichuk T.T. Aliphatic polyurethane as a polymer matrix for thin film electronic devices based on organic dyes // XIV міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем», 20-25 травня 2013: тези доповідей. – Івано-Франківськ, 2013. – С. 476.

15. Stratilat M.S., Todosiichuk T.T., Kosyanchuk L.F. About the chemical bonding between 6-aminophenalenone dye and polyurethane matrix // VIII Ukrainian-Polish conference «Polymers of special application», 01-04 October, 2014: abstracts of reports. – Bukovel, 2014. – P. 120.

16. Kosyanchuk L., Kozak N., Stratilat M., Babkina N., Bezrodnyi V. Effects of polyurethane matrix component structure on its beam strength. // The 3rd CEEP Workshop on Polymer Science. September 23-26, 2015: book of abstracts. – Iasi, 2015. – С.162-165.

17. Косянчук Л.Ф., Стратилат М.С., Менжерес Г.Я., Безродная Т.В. Влияние облучения на полиуретаны, используемые в качестве матриц в твердотельных лазерных элементах // IV-міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», 07-10 жовтня 2015: збірник праць. – Київ, 2015. – С.51.

18. Стратилат М.С., Косянчук Л.Ф., Козак Н.В., Бабкина Н.В. Сшитые сегментированные полиуретаны с инкорпорированными феноленоновыми красителями // IV-міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», 07-10 жовтня 2015: збірник праць.– Київ, 2015. – С. 53.

19. Стратилат М.С., Косянчук Л.Ф., Безродный В.И. Влияние полярности полимеров на основное и возбужденное состояние дипольных моментов и фотофизические свойства феналеноновых красителей // IV-міжнародна конференція «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану», 07-10 жовтня 2015: збірник праць. – Київ, 2015. – С. 55.

20. Bezrodna T.V., Klishevich G.V., Roshchin O.M., Kosyanchuk L.F., Stratilat M.S. Spectral and photophysical properties of rhodamine and pyrromethene dyes in new aliphatic polyurethane matrix // XXII Galyna Puchkovska International School- Seminar : Spectroscopy of molecules and Crystals, September 27- October 4, 2015: book of abstracts. – Chynadiyovo, 2015. – P.37.

АНОТАЦІЯ

Стратілат М.С. Сітчасті поліуретани як активні середовища для твердотільних лазерних елементів з барвниками феналенонового класу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2016.

Дисертаційна робота присвячена синтезу сітчастих поліуретанів з реакційноздатними барвниками феналенонового класу та встановленню закономірностей впливу хімічної будови та структури на фотооптичні властивості отриманих композицій як активних твердотільних лазерних елементів на органічних барвниках. Показано, що в залежності від будови феналенонових барвників та їх реакційної здатності формуються два типи ПУ-композицій: композиція, де барвник ковалентно зв'язаний полімером та ковалентно не зв'язаний, але рівномірно розподілений в полімері.

Було проведено дослідження впливу природи гідроксилвмісних олігомерів та діізоціанатної складової вихідних ПУ на їх властивості, такі як оптичні, функція полярності та променева стійкість, що є визначальними для лазерних середовищ. Показано, що в дослідженому ряду ПУ оптимальні характеристики прозорості (260-2200 нм), функції полярності ($F=0,5584$) та променевої стійкості має ПУ на основі олігоестеру з ММ 800 та ГМДІ.

Вивчення отриманих ПУ-композицій з інкорпорованими барвниками феналенонового класу показало, що їх оптичні властивості та фотостійкість визначаються функцією полярності вихідного ПУ. ПУ на основі аліфатичного діізоціанату мають більшу полярність, що сприяє збільшенню Стокового зсуву та зниженню гасіння люмінесценції, а також підвищенню фотостійкості активного лазерного елементу.

Проведені дослідження дають перспективу ефективного використання ПУ-композицій на основі аліфатичного діізоціанату з інкорпорованими барвниками феналенонового класу в лазерній техніці.

Ключові слова: лазер на барвниках, активне лазерне середовище, поліуретан на основі аліфатичного діізоціанату, полярність, променева стійкість, феналенонові барвники, Стоксів зсув, фотостійкість.

SUMMARY

Stratilat M.S. Cross-linked polyurethane as active media for a solid-state laser element doped with phenalene dyes. – Manuscript.

Thesis for scientific degree of Candidate of science (Philosophy Doctor) in specialty 02.00.06 – macromolecular chemistry. – Institute of Macromolecular Chemistry the NAS of Ukraine, Kyiv 2016.

The thesis is devoted to the synthesis of cross-linked polyurethane with reactive phenalene dyes and to reveal the influence of chemical structure on photo-optical properties of the compositions as active solid-state laser elements on organic dyes. It is shown that depending on the structure of phenalene dyes and their reactivity two types of PU-compositions can form, namely, composition where the dye is covalently bonded to the polymer and composition with unbounded dye.

The influence of nature of hydroxyl containing oligomers and diisocyanate component of initial PU on transparency, polarity function and beam strength was studied which are determining for laser media. It was shown that optimal characteristics of transparency (260-2200 nm) polarity function ($F=0,5584$) and beam strength has PU based on ODA 800 and HMDI.

The study of obtained PU-compositions with incorporated phenalene dyes has shown that their optical properties and photostability is determined by the polarity function of initial PU. PU based on aliphatic diisocyanate are more polar that leads to increasing of the dye Stokes shift, decrease of luminescence quenching and growth of photostability of active laser element.

The data obtained demonstrate perspective of effective use PU-compositions based on aliphatic diisocyanate with incorporated phenalene dyes in laser technology.

Keywords: dye laser, active laser medium, polyurethane based on aliphatic diisocyanates, polarity function, beam strength, phenalene dyes, Stokes shift, photostability.

АННОТАЦИЯ

Стратилат М.С. Сетчатые полиуретаны как активные среды для твердотельных лазерных элементов с красителями феналенонового класса. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2016.

Диссертационная работа посвящена синтезу сетчатых полиуретанов с реакционноспособными красителями феналенонового класса и установлению

закономерностей влияния химического строения и структуры на фотооптические свойства полученных композиций как активных твердотельных лазерных элементов на органических красителях. Показано, что в зависимости от строения феналеноновых красителей и их реакционной способности формируются две полиуретановые композиции: композиция, где краситель ковалентно связан с полимер и ковалентно не связан, но равномерно распределен в полимере. Показано, что введение феналеноновых красителей в ПУ-композицию незначительно сказывается на их формировании и модуле упругости, который определяет лучевую прочность матрицы, в результате чего условия создания твердотельных лазерных элементов на их основе будут определяться исключительно химическим строением исходных полиуретанов.

Проведено исследование особенностей оптических свойств, полярности и лучевой прочности исходных ПУ в зависимости от их химического строения и структуры. Показано, что функции полярности для исходных ПУ, которые связаны с показателем преломления и диэлектрической проницаемостью для алифатических полиуретанов в 1,3-2 раза выше по сравнению с ароматическими. Также установлено, что и значение лучевой прочности (порог одноимпульсного лазерного разрушения) выше для алифатических ПУ и равно для ПУ-1 - 18 Дж/см², ПУ-3 - 20 Дж/см², для ароматического ПУ-4 - 13,5 Дж/см². Показано, что в исследуемом ряду полиуретанов оптимальные характеристики прозрачности, функции полярности и лучевой прочности имеет ПУ на основе сложного олигоэфира с ММ 800 и ГМДИ.

Изучены оптические свойства и фотостойкость полученных ПУ-композиций с инкорпорированными красителями феналенонового класса. Установлено, что оптические свойства и фотостойкость ПУ-композиции с красителями феналенонового класса определяются полярностью исходного полиуретана. При переходе от ароматического полиуретана к алифатическому, происходит увеличение полярности, которая способствует увеличению Стоксового сдвига и снижению тушения люминесценции, а также повышению фотостойкости активного лазерного элемента.

Проведенные исследования дают перспективу эффективного использования ПУ-композиций на основе алифатического диизоцианата с инкорпорированными красителями феналенонового класса в лазерной технике.

Ключевые слова: лазеры на органических красителях, активная лазерная среда, полиуретаны на основе алифатического диизоцианата, полярность, лучевая прочность, феналеноновые красители, Стоксов сдвиг, фотостойкость.

Підписано до друку 02.09.2016 р. Формат 60х90¹/16
Ум. друк. арк. 0,9. Обл-вид. арк 0,9.
Наклад 100 прим. Замовлення № 246
Віддруковано на різнографі в видавничому центрі “Принт-центр”
04053, м. Київ, вул. Артема, 26А
Тел./факс: 486-50-88, 332-41-10, 277-40-16
<http://www.printc.com.ua>. E-mail printcentr@ukr.net