

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

На правах рукописи

СТРАТИЛАТ МАРИНА СЕРГЕЕВНА

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

**СЕТЧАТЫЕ ПОЛИУРЕТАНЫ КАК АКТИВНЫЕ СРЕДЫ
ДЛЯ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
С КРАСИТЕЛЯМИ ФЕНАЛЕНОВОГО КЛАССА**

02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

Тодосийчук Тамара Тимофеевна

доктор химических наук,

старший научный сотрудник

Киев – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	15
1.1. Полимерные лазерные среды.....	15
1.2. Краситель как основной компонент в лазерах.....	26
1.3. Влияние полимерной матрицы на свойства введенных в нее красителей.....	29
1.4. Влияние красителей на формирование полимерной матрицы на примере полиметилметакрилата	34
1.5. Полиуретан как перспективная твердотельная среда для лазеров на красителях.....	37
2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	41
2.1. Исходные соединения и растворители.....	41
2.1.1. Исходные соединения для синтеза ПУ матриц	41
2.1.2. Используемые красители.....	42
2.1.3. Растворители	43
2.2. Методы синтеза	44
2.2.1. Синтез сетчатого полиуретана.....	44
2.2.2. Введение красителей в ПУ.....	46
2.2.3. Изготовление триплексов.....	46

	3
2.3. Модельные реакции.....	47
2.3.1. Модельная реакция гексаметилендиизоцианата и 6-аминофеналенона.....	47
2.4. Методы исследования	47
2.4.1. Калориметрический метод.....	47
2.4.2. Метод определения содержания свободных изоцианатных групп.....	49
2.4.3. ЭПР-исследования.....	50
2.4.4. Определение плотности образцов	51
2.4.5. Экстрагирование с помощью аппарата Сокслета из этанола.....	52
2.4.6. Метод ДМА.....	52
2.4.7. Метод широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей.....	53
2.4.8. Спектральные исследования.....	53
2.4.9. Фотохимические исследования.....	54
2.4.10. Генерационные исследования.....	55
2.4.11. Исследования лучевой прочности.....	55
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКОГО ДИИЗОЦИАНАТА В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОЙ СРЕДЫ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРА НА КРАСИТЕЛЯХ	57
4. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПОЛЯРНОСТЬ И ЛУЧЕВАЯ ПРОЧНОСТЬ ИСХОДНЫХ ПУ-МАТРИЦ	66

	4
4.1. Оптические свойства полиуретанов	66
4.2. Функция полярности полиуретанов.....	68
4.3. Особенности поведения полиуретановых матриц в активных твёрдых лазерных элементах на красителях при облучении.....	71
4.4. Влияние строения компоненты полиуретановой матрицы на ее лучевую стойкость	85
5. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПУ-КОМПОЗИЦИЙ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ФЕНАЛЕНОВОГО КЛАССА.....	90
5.1. Установление химического связывания красителей феналенового класса полиуретановой матрицей	91
5.2. Кинетика формирования ПУ-композиций с реакционноспособными красителями феналенового класса	107
5.3. Влияние красителей феналенового класса на динамические характеристики ПУ.....	117
6. ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФОТОСТОЙКОСТИ ПУ- КОМПОЗИЦИЙ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ФЕНАЛЕНОВОГО КЛАССА	126
6.1. Влияние ПУ на оптические свойства феналеновых красителей	126
6.2. Оценка дипольных моментов в основном и возбужденном состоянии.....	131
6.3. Анализ влияния полярности полиуретанов на фотофизические	

свойства.....	135
ВЫВОДЫ.....	140
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ	142

СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

ПУ	полиуретан
ПММА	полиметилметакрилат
ПУА	полиуретанакрилат
ММА	метилметакрилат
ЭО	эпоксидные олигомеры
ТДИ	толуилендиизоцианат
ОПГ	олигооксипропиленгликоль
ОДА	олигодиетиленгликольадипинат
ДМФА	диметилформаид
МДИ	макродиизоцианат
ГМДИ	гексаметилендиизоцианат
ТМП	триметилпропан
ЭА	этилацетат
ОУА	олигоуретанакрилат
D	оптическая плотность
F_1 и F_2	функции полярности среды
n	показатель преломления
ϵ	диэлектрическая проницаемость
τ	время корреляции зонда
пмз	парамагнитный зонд
S_1	синглетное состояние
S_0	основное состояние
ТЕМПО	тетраметилпиперидиноксил

ВВЕДЕНИЕ

Среди большого количества полимерных материалов, используемых в промышленности, особое место занимают полиуретаны. Их создание явилось результатом системных исследований, направленных на формирование новых видов полимерных материалов. Полиуретаны были получены в 1937 году О. Байером, а метод их синтеза, известный под названием «полиприсоединения или ступенчатой полимеризации», представлял собой новое направление в химии высокомолекулярных соединений. Работы того периода преследовали цель заменить полиуретанами такие стратегические материалы, как натуральный каучук, сталь, пробку. С того времени эта область химии полимеров развивалась бурными темпами.

К полиуретанам относят высокомолекулярные соединения, содержащие значительное количество уретановых групп, независимо от строения основной части молекулы. Обычно эти полимеры получают при взаимодействии полиизоцианатов с веществами, имеющими несколько гидроксильных групп, например с гликолями, полиэфирами, но такие вещества могут содержать и другие реакционноспособные группы, в частности аминные и карбоксильные. Поэтому строение и состав полиуретанов чрезвычайно разнообразен. Наряду с уретановыми группами они содержат амидные, мочевиные, эфирные группы (простые и сложные), причем часто уретановых групп даже меньше, чем других функциональных групп. Кроме того, полиуретаны сильно различаются по характеру мономеров входящих в их состав. Следствием такого разнообразия строения и свойства полиуретанов является то, что они обладают широким диапазоном свойств. Этим же обусловлен интерес к изучению связи между их структурой и свойствами.

Свойства полиуретанов изменяются в очень широких пределах и зависят от природы и длины участков цепи между уретановыми группами, структуры цепей (линейная или сетчатая), молекулярной массы и степени кристалличности. Полиуретаны могут быть вязкими жидкостями или являться твёрдыми веществами в аморфном или кристаллическом состоянии. Их свойства варьируются от высокоэластичных мягких резин до жёстких пластиков.

Наибольший практический интерес представляют полиуретановые эластомеры, которые характеризуются высокими значениями прочности и сопротивления раздиру, хорошими диэлектрическими свойствами, износостойкостью, устойчивостью к набуханию в различных маслах и растворителях, а также озоно- и радиационностойкостью. По некоторым физико-механическим параметрам полиуретаны превосходят не только все типы резин, каучуков, но и металлы.

Присущее полиуретанам многообразие по химическому составу и структуре позволяет получать материалы с повышенным значением твердости, хорошей износостойкостью и абразивной стойкостью, а также с высокой эластичностью, которая сохраняется даже при повышенной твердости полиуретана. Это дает возможность применять полиуретан во многих отраслях промышленности с высокими требованиями к свойствам материала.

Кроме того, многие полиуретаны являются оптически прозрачными в широком спектральном диапазоне, что позволяет использовать их в качестве покрытий элементов солнечных батарей, в гелиоэнергетике, оптоэлектронике и в лазерной технике, в частности лазерах на органических красителях. Для эффективного использования в них полиуретановых композиций с красителями в качестве активных полимерных сред, необходимо серьезное исследование их фотооптических свойств.

Актуальность темы. На современном этапе развития науки и техники одним из перспективных направлений по применению полимеров с инкорпорированным органическим красителем является лазерная техника, где последние используются в качестве активной среды для твердотельных лазеров на красителях, пассивных лазерных затворов, солнечных концентраторов энергии и т.п. К настоящему времени наиболее используемым для этих целей является класс акриловых полимеров. Однако, эти полимеры имеют целый ряд недостатков, в частности: остаточные свободные радикалы после фотополимеризации в образовавшейся системе, которые являются одной из основных причин деструкции красителя, низкую лучевую прочность, склонность к механо- и термоокислительной деструкции. Избежать этих недостатков позволяют полимерные матрицы на основе полиуретановых эластомеров, которые имеют хорошую химическую совместимость с органическими красителями, а присущее им многообразие по химическому составу и структуре позволяет оптимизировать их полезные физические свойства для использования в различных устройствах. Однако их выбор носит зачастую произвольный характер и не имеет четких критериев, а химический состав применяемых ПУ в основном не раскрывается. В большинстве литературных источников, где приведен состав, использовали полимеры на основе ароматических диизоцианатов и лишь в единичных работах были применены полиуретаны на основе алифатических диизоцианатов. При этом исследование твердотельных лазерных элементов на полиуретанах сконцентрировано преимущественно на характеристике свойств введенных в них красителей, в частности оптических и стойкости к облучению, которые определяют эффективность работы лазера. Малоисследованным остаются особенности поведения полиуретановых композиций с инкорпорированным красителем в зависимости от химического строения исходных полиуретанов. Поэтому проведение таких исследований представляется актуальным и составляет

как научный, так и практический интерес. Полученные результаты позволят сформулировать критерии выбора для целенаправленного поиска оптимальных полиуретановых матриц как по химическому строению, структуре и свойствам, так и по назначению для определенных лазерных устройств.

Связь работы с научными программами, планами, темами.

Работа выполнена в отделе физикохимии полимеров ИХВС НАН Украины согласно плану научно-исследовательской работы ИХВС НАН Украины в рамках темы: «Разработка научных основ обеспечения стабильности функциональных характеристик полимерных материалов на основе матричных наноструктур» (2012-2016 гг., № гос. регистрации 0111U008239).

Цель и задачи исследований. Целью работы является синтез сетчатых полиуретанов с реакционноспособными красителями феноленонового класса и установление закономерностей влияния химического строения и структуры на фотооптические свойства полученных композиций, как активных твердотельных лазерных элементов на органических красителях. Поставленная цель обусловила необходимость решения ряда задач, основными из которых являются:

- разработать метод синтеза ПУ-композиции сетчатой структуры на основе гидроксилсодержащих олигомеров различного строения и алифатического или ароматического диизоцианатов с реакционноспособными красителями феноленонового класса;
- определить особенности формирования ПУ-композиций с инкорпорированным красителем в зависимости от строения и структуры их составляющих;
- исследовать структурную организацию исходных ПУ и ПУ-композиций;

- изучить особенности оптических свойств, функции полярности и лучевой прочности исходных ПУ в зависимости от их химического строения и структуры;
- исследовать оптические и фотофизические свойства полученных композиций полиуретана с инкорпорированными красителями феноленонового класса как активных лазерных элементов.

Объект исследования – оптически прозрачные полимеры как активные среды для твердотельных лазерных элементов.

Предмет исследования – сетчатые ПУ на основе алифатического диизоцианата как активные среды для твердотельных лазерных элементов с феноленовыми красителями.

Методы исследования – кинетику образования ПУ с введенными красителями и без них изучали методом дифференциальной калориметрии; распределение красителя в полимере оценивали методом световой микроскопии; методом ИК- и ЯМР (^{13}C , ^1H) -спектроскопии фиксировали образование димочевины как продукта модельной реакции красителя с ГМДИ; особенности структуры полученных ПУ с введенными красителями и без них исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием нитроксильного парамагнитного зонда (ПМЗ); с помощью электронной спектроскопии в видимой и УФ области изучали оптические свойства ПУ-матриц и спектральные свойства введенных в них красителей; исследования фотохимических и фотоокислительных процессов, протекающих при облучении ПУ матрицы, проводили методом ИК спектроскопии и ДМА.

Научная новизна полученных результатов. Впервые синтезирован ПУ на основе гидроксилсодержащих олигомеров различного строения и алифатического или ароматического диизоцианатов с реакционноспособными красителями феноленонового класса, которые могут быть использованы в качестве активных элементов в твердотельных лазерах на органических красителях. Показано, что в зависимости от

реакционной способности красителя формируются ПУ-композиции с различным характером инкорпорированности красителя.

Впервые исследовано влияние природы гидроксилсодержащих олигомеров и диизоцианатной составляющей на оптические свойства, полярность и лучевую прочность исходных ПУ. Изучены оптические свойства и фотостойкость ПУ-композиций с красителями феноленинового класса как активного элемента в твердотельных лазерах на органических красителях.

Практическое значение полученных результатов. Практическое значение состоит в возможности использования полиуретановых матриц на основе алифатических диизоцианатов в качестве активных сред для твердотельных лазеров на красителях, пассивных затворов для лазеров с пассивной модуляцией добротности, которые широко используются в качестве когерентного источника света, для солнечных концентраторов энергии, в спектроскопии, нелинейной оптике, медицине, лидарах и т.п.

Личный вклад соискателя заключается в обработке литературных источников по теме диссертации, проведении синтеза, подготовке образцов и исследовании полученных материалов, обработке и интерпретации экспериментальных данных, подготовке публикаций. Формулировка цели работы, планирование этапов исследований и обсуждения результатов проводили вместе с д.х.н., с.н.с. Годосийчук Т.Т., к.х.н., с.н.с. Косянчук Л.Ф., к.ф.-м.н., с.н.с. Безрордным В.И. В проведении экспериментальных исследований и анализе результатов принимали участие: к.ф.-м.н., с.н.с. Безрордный В.И. (УФ, электронная -, видимая - спектроскопия), к.х.н., с.н.с. Менжерес Г.Я. (ИЧС), к.х.н., с.н.с. Козак Н.В. (ЭПР), к.х.н., с.н.с. Бабкина Н.В. (ДМА), д.х.н., с.н.с. Штомпель В.И. (метод рассеяния рентгеновских лучей под большими углами), к.х.н., с.н.с. Трачевский В.В. (ЯМР¹³C и ¹H).

Апробация работы. Полученные результаты были представлены на XIV международной конференции: «Фізика і технологія тонких плівок та

наносистем» (Ивано-Франковск, 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 ptoelectronics and Lasers CAOL' 2013 (Sudak, 2013), VIII Ukrainian-Polish conference: «Polymers of special application» (Bukovel, 2014), The 3rd CEEPН Workshop on Polymer Science (Iasi, 2015), IV-международной конференции «Сучасні проблеми фізики конденсованого стану» (Киев, 2015), XXII Galyna Puchkovska International School- Seminar «Spectroscopy of molecules and Crystals» (Chynadiyovo 2015).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы изложено в 20 научных работах: 9 статьях в профессиональных изданиях, 1 патенте, 9 тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка используемых источников. Содержание работы изложено на 138 страницах печатного текста, содержит 17 таблиц и 50 рисунков. Список использованных источников насчитывает 177 ссылок.

В первом разделе проанализированы и систематизированы литературные данные о полимерных матрицах, используемых для твердотельных лазерных элементов, требования к ним, а также влияние введенных в них красителей, на процесс формирования полимера и последних на свойства введенных красителей.

Во втором разделе описаны экспериментальные методы исследований, используемые в работе, приведены методики изучения процесса полимеризации, спектральных исследований.

Третий раздел посвящен определению эффективности использования ПУ матрицы на основе алифатического диизоцианата, как возможной матрицы в активном лазерном элементе.

В четвертом разделе приведены результаты изучения оптических свойств, функции полярности, лучевой прочности и структуры выбранных ПУ-матриц.

В пятом разделе исследованы особенности формирования ПУ-композиций с реакционноспособными красителями феноленонового класса.

Шестой раздел посвящен изучению оптических свойств и фотостойкости ПУ-композиций с инкорпорированными красителями феноленонового класса.

РАЗДЕЛ 1

ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

На протяжении последних десятилетий окрашенные полимеры находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности, а именно: в текстильной, строительной, в медицине и др. Например, в текстильной промышленности природные волокна заменены на окрашенные полимерные волокна (нейлон, капрон) с определенным химическим строением и физической структурой [1]; в медицине используются окрашенные полиакрилонейловые латексы для неинструментального иммуноанализа [2]; в отделочно-строительной промышленности для производства сайдинга из поливинилхлорида [3] и декоративно-защитных покрытий на основе структурноокрашенного полистирола [4].

На современном этапе развития одним из перспективных направлений по применению окрашенных полимеров является лазерная техника, где последние используются в качестве активной среды для твердотельных лазеров на красителях, пассивных лазерных затворов, солнечных концентраторов энергии [5-7].

1.1. Полимерные лазерные среды

Использование источников лазерного излучения вносит существенный вклад в развитие современной науки и технологии. Для решения большого числа научных и прикладных задач необходимы эффективные источники перестраиваемого лазерного излучения, генерирующие во всем видимом диапазоне электромагнитного спектра. Именно такими являются лазеры на красителях, которые обладают уникальным набором технических характеристик и широкими

возможностями, поскольку могут работать как в импульсном, так и в непрерывном режиме и способны генерировать как широкополосное, так и узкополосное перестраиваемое излучение, обеспечивая при этом высокую мощность и энергию [8, 9]. Кроме того, они имеют возможность плавной перестройки длины волны генерации в широких пределах и высокий коэффициент преобразования энергии накачки в энергию генерации. В качестве активной среды лазера используют жидкие и твердотельные элементы.

Активной средой лазеров на красителях традиционно считались жидкие растворы [10-21] органических красителей. Их преимуществом являлись относительная дешевизна и возможность простой замены активной среды в зоне генерации путем принудительной циркуляции. Перспективность использования жидких активных сред первоначально связывалась с их высоким оптическим качеством, возможностью быстро и эффективно менять активное вещество в лазерной кювете, а также произвольно выбирать геометрические размеры и конфигурацию самой кюветы [22-25]. Однако то, что было хорошо на этапе лабораторных экспериментов, оказалось весьма неудобным при создании лазеров на красителях, пригодных для использования в прикладных целях. Наличие систем прокачки активной жидкости неизбежно делает конструкции громоздкими, а зачастую и небезопасными при эксплуатации. Именно это обстоятельство в значительной мере тормозит более широкое внедрение таких лазеров на красителях в различные прикладные технологии.

К недостаткам жидкостных активных сред следует отнести возникновение в них сравнительно больших оптических потерь под действием излучения накачки. Эти потери обусловлены термическими акустическими искажениями оптической однородности активной среды и явлением кавитации, т. е. образованием микропузырьков (микрополостей), приводящим к дополнительному светорассеиванию в активной среде. Часто кавитация сопровождается образованием сажи и других

поглощающих свет продуктов, накопление которых приводит к постепенной деградации активной среды [26]. Жидкие растворы красителей проблематично использовать в условиях невесомости и при низких температурах.

Привлекательной альтернативой жидкостным активным средам являются твердотельные. В ходе многочисленных исследований испытывались различные материалы, пригодные для использования в качестве твердотельной среды для лазерных элементов, которые будут удовлетворять жесткие эксплуатационные требования, однако их выбор ограничен. Изучались спектроскопические, фотохимические и оптические свойства этих материалов, в результате чего было установлено, что наиболее перспективными для этих целей являются такие группы твердотельных матриц, как полимерные и неорганические микрокомпозиционные матричные элементы на основе натриевоборосиликатного пористого стекла [26] и золь-гельные [27]. Каждый из этих материалов имеет свои особенности, связанные с химическими, теплофизическими и механическими свойствами. Так, химические свойства определяют возможность введения в матрицу красителей тех или иных классов и их фотостойкость при воздействии излучения накачки. Теплофизические и механические свойства обуславливают лучевую стойкость и оптическое качество лазерных активных элементов, изготовленных из данного материала [28].

Использование неорганических микрокомпозиционных матричных элементов [29-31] показало, что они имеют ряд недостатков, таких, как неудовлетворительное оптическое качество, а также тот факт, что микропористое стекло получают, используя щелочи, а золь-гельные матрицы синтезируют с применением сильных кислот (соляной), что не приемлемо для большинства красителей.

В качестве материалов для изготовления твердых активных элементов для лазеров на красителях, как правило, должны использоваться вещества,

отверждение которых происходит при невысоких температурах [32-34]. Это связано с тем, что большинство органических красителей, что внедряются в материал матрицы, разлагаются при температуре свыше 60°C. Кроме того, активная среда должна обладать хорошей оптической однородностью и высокой лучевой стойкостью. Этим требованиям в той или иной мере отвечают оптически прозрачные полимеры различной химической природы. Поэтому именно полимеры чаще всего используются для создания твердых активных сред на красителях. Доступные исходные вещества для таких матриц и простые процессы их изготовления позволяют получать элементы низкой себестоимости в сравнении с лазерными элементами на кристаллах. При этом активные элементы твердотельных лазеров на красителях могут представлять собой как целиком полимерные матрицы, так и матрицы, изготовленные из нанопористых материалов с внедренным в них полимером [35-38].

Полимерные активные лазерные среды на основе органических красителей обладают рядом эксплуатационных преимуществ по сравнению с соответствующими жидкостными средами [6, 39]. Однако для реализации этих преимуществ необходимо, чтобы фотофизические и фотохимические свойства красителей при переходе от раствора к полимеру, по меньшей мере, не ухудшались. Прежде всего это касается спектрально-генерационных свойств, фотостабильности и ресурса работы полимерных активных лазерных сред.

Несмотря на кажущуюся простоту задач создания полимерных лазерных элементов, активированных красителями, и наличие разнообразных по свойствам полимерных материалов, проблема в практическом отношении до недавнего времени оставалась нерешенной. Первые созданные полимерные лазерные элементы, активированные красителями, значительно уступали по своим эксплуатационным параметрам аналогичным элементам на основе жидких растворов красителей. Основные причины заключались в следующем [39]:

- низкая фотохимическая прочность, вызванная процессами фотоокисления и подчеркиваемая отсутствием диффузии или перемешивания красителя, которые возможны в жидкой среде;
- низкая теплопроводность полимерных матриц (примерно в 100 раз меньшая, чем у стекла или кристаллов), что приводит к образованию тепловых неоднородностей, а также способствует термолизу молекул красителя;
- низкая лучевая прочность, усложняющая задачу получения излучения большой мощности;
- низкая твердость используемых полимеров не позволяла путем полировки получать высокое оптическое качество рабочих поверхностей лазерных элементов.

Поэтому исследования и разработки по оптимизации эксплуатационных параметров лазерных элементов на органических красителях в полимерных матрицах ведутся уже более тридцати лет [40-45].

В ходе этих исследований испытывались различные материалы, пригодные для изготовления твердых матриц, активированных красителями, изучались их спектроскопические, фотохимические и оптические свойства.

Можно сформулировать основные требования к физико-химическим свойствам полимерных матриц для твердотельных лазеров на красителях [26]:

- высокая прозрачность блока для излучения накачки и генерации;
- высокая оптическая однородность;
- хорошая растворимость используемого лазерного красителя;
- высокая степень чистоты в отношении поглощающих микровключений;

- минимальное образование сажи и смол при лазерном облучении (минимальный «коэффициент сажеобразования»);
- минимальный модуль упругости, обеспечивающий устойчивость формы лазерного элемента;
- высокая лучевая прочность;
- максимальная газопроницаемость.

Для реализации подобных элементов были опробованы твердотельные полимерные матрицы благодаря многообразию, доступности, низкой стоимости, возможности легкого введения красителей, однородности материала, что особенно важно для получения излучения высокого качества с узкой спектральной шириной [23]. В качестве материала для полимерных активных элементов применяют полиметилметакрилат [14, 46, 47], эпоксидные полимеры [47-50], полиуретаны [28, 51-52], полиуретанакрилаты [39, 53, 54], поликарбонаты [55, 56] и др.

В настоящее время в качестве полимеров для активных сред на основе красителей наиболее широко используются полиметилметакрилат, его модифицированные композиции [14, 46, 47, 57, 58], полиуретанакрилат [39, 53, 54], полиуретан [28, 51, 52, 59] и различные эпоксиды [47-50, 60].

За лучевое повреждение оптически прозрачных полимеров ответственны присутствующие в них поглощающие микропримеси, агрегаты молекул красителя, которые нагреваются излучением, вызывая локальные напряжения. Очистка от таких включений на стадии мономера приводит к существенному повышению энергетического порога повреждения излучением полученного полимера. Например, очистка метилметакрилата методом многократной медленной дистилляции повышает этот порог полиметилметакрилата от нескольких раз [61] до двух порядков [62].

Лучевая прочность – это способность твёрдой прозрачной среды сопротивляться необратимому изменению её оптических параметров и

сохранять свою целостность при воздействии мощного оптического излучения (напр., излучения лазера). Лучевая прочность численно характеризуется порогом разрушения (порогом пробоя) q_x - плотностью потока оптического излучения, начиная с которой в объёме вещества или на его поверхности наступают необратимые изменения в результате выделения энергии за счёт линейного (остаточного) или нелинейного поглощения светового потока, обусловленного многофотонным поглощением, ударной ионизацией или возникновением тепловой неустойчивости.

При неоднократном воздействии лазерных импульсов на полимерные материалы порог повреждения сильно снижается по сравнению с однократным воздействием. Это явление, называемое эффектом накопления, для органических полимеров выражено наиболее существенно среди других оптических материалов [63]. Оно объясняется постепенным накоплением жидких и газообразных продуктов пиролиза полимера в окрестности поглощающей примеси, рост давления которых приводит к разрушению материала [62]. Существенную роль в этом процессе играет положительная обратная связь, возникающая из-за образования при пиролизе сажи и смол, накопление которых приводит к росту температуры образующихся включений при каждом последующем импульсе [62].

Расчет давления P , возникающего в полимере при термической деполимеризации (процесс, обратный полимеризации, сопровождающийся образованием из твердого полимера жидкого мономера) внутри его сферической полости любого размера даже без образования газообразных продуктов, дает величину [64].

$$P = \delta / [\chi + 3(1 + \sigma) / 2E], \quad (1.1)$$

где δ – относительное превращение удельного объема вещества при деполимеризации, χ – коэффициент сжимаемости мономера, σ и E – коэффициент Пуассона и модуль упругости полимера соответственно.

Из уравнения 1.1 следует важный вывод о том, что уменьшение модуля упругости полимера ведет к уменьшению возникающего давления, следовательно, к увеличению лучевой стойкости полимера, причем $P \rightarrow 0$ при $E \rightarrow 0$.

Низким модулем упругости, а, следовательно, повышенной лучевой прочностью обладают эластомеры и пластифицированные полимеры, которые характеризуются повышенной подвижностью макроцепей. Известно, что при пластификации полимеров их лучевая стойкость возрастает [65, 66], а при нагреве полимера выше температуры стеклования его лучевая стойкость скачкообразно увеличивается. Повышение лучевой прочности широко используемой полиметилметакрилатной матрицы достигается ее модификацией низкомолекулярными добавками [67]. Такая пластификация ПММА приводит к росту подвижности полимерных цепей и снижению модуля упругости [26, 67], что может быть причиной увеличения лучевой стойкости матрицы. Однако введение низкомолекулярных добавок приводит к ухудшению как механических свойств, так и стабильности формы элемента из ПММА.

Повышению лучевой стойкости, помимо снижения модуля упругости, способствует увеличение газопроницаемости полимера, что также приводит к снижению величины давления в нагретой области. Низким модулем упругости и, соответственно, высокой лучевой прочностью обладают эластомеры, например, полиуретаны (ПУ) [68-70].

Краситель является главной примесью окрашенного полимера, который отвечает, с одной стороны, за его фотодеструкцию, а с другой обуславливает его функциональные возможности как преобразователя световой энергии. Органические красители обладают высокими значениями экстинкций, вследствие чего эффективно поглощают световую энергию [71–74], которая может расходоваться как излучательным, так и безизлучательным путями. Последнее приводит к термолизу молекулы,

что может, в свою очередь, обусловить ее термическое разложение [75-77]. Вероятность этого процесса возрастает у красителей с низким квантовым выходом флуоресценции.

Фотодеструкция красителя усиливается также при уменьшении длины волны (увеличении энергии) возбуждающего света в пределах полосы поглощения красителя [78].

В жидких растворах проблема теплоотвода от молекул красителя, поглотивших свет, частично снимается из-за более высокой их мобильности, позволяющей им выходить из зоны светового облучения, а также отдавать избыточную тепловую энергию молекулам растворителя в результате столкновения с ними. Для усиления эффективности этих процессов в случае использования окрашенных жидкостей в качестве фотоактивных сред применяют системы прокачки, как, например, в непрерывных струйных лазерах на красителях [26, 79]. В твердых растворах вследствие замедленной диффузии молекул красителей перегревы в одной локальной точке рабочей зоны значительно существеннее, чем в жидкостях. Поэтому в них могут возникать тепловые механические напряжения, приводящие к появлению двойного лучепреломления [26]. Вследствие низкой теплопроводности полимерных матриц возникает также перепад температур между перегретой зоной, где локализуется краситель, и относительно холодными молекулами полимерного окружения. Такой температурный перепад является дополнительным фактором разрушения окрашенной матрицы.

В реальных изделиях уменьшения термальных эффектов иногда достигают путем специальных технических решений, например, конструированием сэндвич-структур (триплексов) [80, 81]. Последние представляют собой окрашенный слой полимера между двумя оптическими стеклами, которые отводят тепло из зоны облучения. Повысить эффективность теплоотвода можно за счет применения подложек с более высокой теплопроводностью, чем стекло, например, из

сапфира. Дополнительно усилить теплоотдачу возможно также применением вместо триплексов более сложных конструкций полиплексов-полислоиных сэндвич-структур [80, 81]. Такие технические приемы позволили использовать полимерные пассивные затворы на красителях в твердотельных лазерах, работающих в импульсно-периодическом режиме с частотой до 100 Гц, в котором происходят значительные тепловые эффекты в рабочей зоне облучения [82].

Однако такие конструкции не снимают полностью проблему термических эффектов и не для всех применений подходят. Поэтому проблема поиска оптимальных красителей и полимеров для создания высокофотостабильных окрашенных материалов остается актуальной. Так, одной из причин, снижающих эффективность работы пассивных лазерных затворов, может быть неполное просветление, вызванное поглощением излучения возбужденными молекулами [83], что приводит к нагреву рабочей зоны.

Мощным фактором фотодеструкции окрашенных полимеров является атмосферный кислород [84]. Если краситель или полимер не имеет функциональных групп или ненасыщенных связей, способных взаимодействовать с кислородом, то в темновых условиях реакция окисления практически не происходит. При поглощении кванта, света краситель переходит в возбужденное состояние, что способствует распариванию электронов. Наличие таких электронов делает состояние S_1 значительно реакционноспособным, чем состояние S_0 . Это предопределяет возможность переноса электрона от красителя на реагент или наоборот [85].

Органический краситель в возбужденном состоянии при соответствующем соотношении окислительно-восстановительных потенциалов с молекулярным кислородом, который является довольно сильным электроноакцептором, способен передать ему электрон во время диффузных столкновений с ним.

Поэтому в процессе окрашивания полимеров желательно по возможности полнее откачивать кислород [86], а также прибавлять антиоксиданты и «квэнчеры» (тушители) [87, 88], которые дезактивируют кислород.

В литературе имеются данные о том, что кислород участвует в деструктивном фотовыцветании аминафеналенонов [89] и цианиновых [90] красителей.

Стабильность красителя в полимерной матрице также зависит от метода полимеризации полимерных матриц. Так, например, отверждение матриц полиметилметакрилата и полиуретанакрилата осуществляется методом радикальной полимеризации. В первом случае в реакционную массу вводят вещества, инициирующие при нагревании образование свободных радикалов (наиболее часто используются пероксидные соединения), а во втором инициирование радикальной реакции полимеризации осуществляется ультрафиолетовым излучением с применением фотоинициаторов. Наличие свободных радикалов в системе, часть которых сохраняется в отвержденных пленках, получаемых свободной радикальной фотополимеризацией [91], приводит к побочным радикальным реакциям с участием молекул красителя, являющихся одной из основных причин деструкции молекул. Следовательно, уже в методе получения активных сред на основе полиметилметакрилата и полиуретанакрилата заложены факторы нестабильности красителей [45, 54].

Отверждение эпоксидных полимеров осуществляется по реакции поликонденсации. Такого типа реакции более предпочтительны, чем радикальные для органических красителей. Однако при получении окрашенных эпоксидов в реакциях поликонденсации используют отвердители, которые обладают либо основными, либо кислотными свойствами, что неприемлемо для многих классов органических красителей, так как вызывают их необратимые химические разрушения

[48]. Например, в работе [47, 48] для синтеза эпоксидного полимера были использованы промышленные диановый и циклоалифатический эпоксидные олигомеры, в качестве отверждающих агентов использовали диэтилентриамин и гексагидрофталиевый ангидрид. В процессе полимеризации реакционноспособные группы ЭО вступают в реакцию с амино-, карбоксильными и другими группами отвердителя. Наряду с основными процессами могут протекать реакции с участием красителя, приводящих к изменению спектрально-люминесцентных свойств. Так, при введении аминоксантеновых красителей в солевой форме в ЭО, они реагируют с ЭО за счет участия аниона, в результате взаимодействия они теряют анион и солевую форму и переходят в неокрашенное состояние. Аналогичная реакция может протекать с участием отвердителя, в частности краситель R6G полностью разрушается в отвердителе основного типа. Таким образом, использование эпоксиполимера в качестве твердотельной основы для лазеров на красителях может привести к процессам, ухудшающим работу лазера, поэтому вопрос выбора матрицы для твердотельных лазеров остается актуальным.

1.2. Краситель как основной компонент в лазерах

Большее количество органических красителей были синтезированы и классифицированы [92] к 80 г. XX ст. Типичные органичные красители имеют систему сопряженных простых и двойных связей, которые размещены между ионизированными атомами или группой атомов [93]. Систему таких связей называют хромофором. Ионизированные группы – это атомы, наделенные значительным положительным или отрицательным зарядом. Такие группы называют ауксохромными, то есть усиливающими цвет. Наиболее часто к ним относятся аммонийные и оксидные группы. Ауксохромные группы распределяют заряд в хромофоре, смещая его от

себя к другим гетероатомам (если такие есть в молекуле) или к карбоновым атомам.

Нужно обратить внимание на то, что под термином краситель в современном понимании подразумевают не только окрашенное вещество, которое поглощает свет в видимой области 400 – 750 нм, но и вещества с интенсивным поглощением в ближнем ИК и УФ диапазоне. На сегодняшний день задачи, связанные с преобразованием световой энергии этого важного диапазона, решают с помощью органических красителей [72].

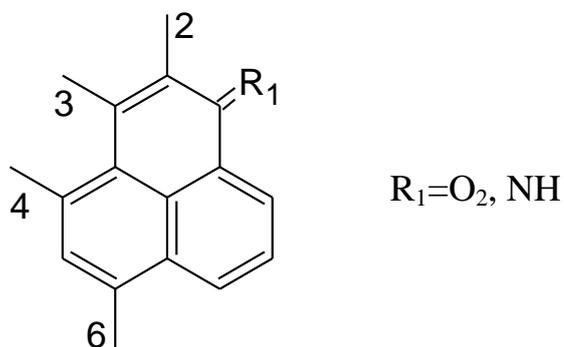
У большинства красителей за окрашивание, в основном, отвечают двухволновые полосы поглощения, которые обусловлены $\pi \rightarrow \pi^*$ электронным переходом, поляризованным вдоль всей оси хромофора. Они, как правило, четко отделены от полос других электронных переходов и значительно превышают их по интенсивности.

Поэтому органические красители имеют высокую спектральную селективность поглощения. Длинноволновые полосы электронного поглощения многих органических красителей имеют универсальную форму, для которой характерный пологий подъем на коротковолновом краю и резкий спад на длинноволновом [72, 94].

На сегодняшний день наиболее хорошо изученные и широко используемые классы органических красителей: полиметиновые [7], оксазиновые [95, 96], кумариновые [96], ксантеновые [97, 98], пиррометеновые [99], которые применяются в лазерной технике без агрегации и без разложения.

Лазерные параметры красителей феналенонового класса, так же применяемого в лазерной технике, исследованы позднее остальных классов [100-103]. Молекулы феналеноновых красителей содержат различные функциональные группы, которые могут химически связываться с полимерной цепью и потому представляют особый интерес

для дальнейшего исследования. Общая формула феноленоновых красителей представлена ниже.



Для изменения спектральных параметров заместители вводятся в положения, отмеченные цифрами.

Стоксовы сдвиги спектров феноленонов находятся в диапазоне 26–50 нм. Выходы флуоресценции велики, фотостабильность некоторых соединений выше, чем у родамина 6Ж.

Имеются сведения о нескольких эффективно генерирующих феноленонах. У них при накачке второй гармоникой неодимового лазера спектр генерации перекрывает диапазон 600-670 нм, а перестройка спектра генерации на одной активной среде происходит до 50 нм [26].

Главная роль красителей в функциональных полимерных материалах в том, что они преобразуют световую энергию. Для активных лазерных сред [43, 104-107] необходимы красители с высокими квантовыми выходами флуоресценции, большими Стоксовыми сдвигами и широкими полосами поглощения для различных длин волн, что позволит использовать один и тот же краситель вместо нескольких для различных длин волн накачки. При этом краситель может принимать участие в процессах формирования полимеров, изменять молекулярную массу и другие свойства полимера. В свою очередь полимер может влиять на свойства введенного в него красителя, иногда ухудшая их, поэтому вопрос взаимного влияния красителя и полимера для удовлетворительной работы лазера является актуальным.

1.3. Влияние полимерной матрицы на свойства введенных в нее красителей

Стабильное время работы лазеров на красителях зависит от выбранных компонентов среды – полимерной матрицы и красителя. Необходимым условием пригодности красителя для этих целей является его химическая совместимость с полимером при внедрении и его сохраняемость на этапе полимеризации. Так, например, в работе [59] для активации полиуретановых компаундов были испытаны хорошо известные лазерные красители родаминового и оксазинового рядов, в частности красители Родамин 6G, Родамин В, Сульфородамин 101, Оксазин 17, Оксазин 1, Нильский синий и Крезилвиолет. Показано, что реакцию полимеризации успешно выдержали Родамин 6G, Сульфородамин 101, Оксазин 17 и частично Оксазин 1. При введении последнего в компаунд Т-813 наблюдалась частичная деструкция красителя. Нильский синий проявлял тенденцию к распаду сразу же после смешивания компонентов компаундов и к концу процесса полимеризации обесцвечивался полностью [59].

Еще одним немаловажным условием является высокая растворимость красителя в полимере, исключая образование димеров и агрегатов молекул красителей, так как от этого в значительной мере зависит эффективность лазера на красителях и фотостабильность окрашенных полимеров. Существует предел концентрации лазерных красителей в матрице, превышение которого приводит к подавлению люминесценции вследствие переноса энергии между молекулами [108]. Этот предел для разных красителей и сред находится в интервале 10^{-2} - 10^{-4} моль/л [39, 51, 109]. В результате при их высоких концентрациях могут появляться упорядоченные димеры красителя (агрегатов H) или полимолекулярная структура (J-агрегатов), которые поглощают свет в спектральных диапазонах, сдвинутых относительно спектра поглощения молекулярного

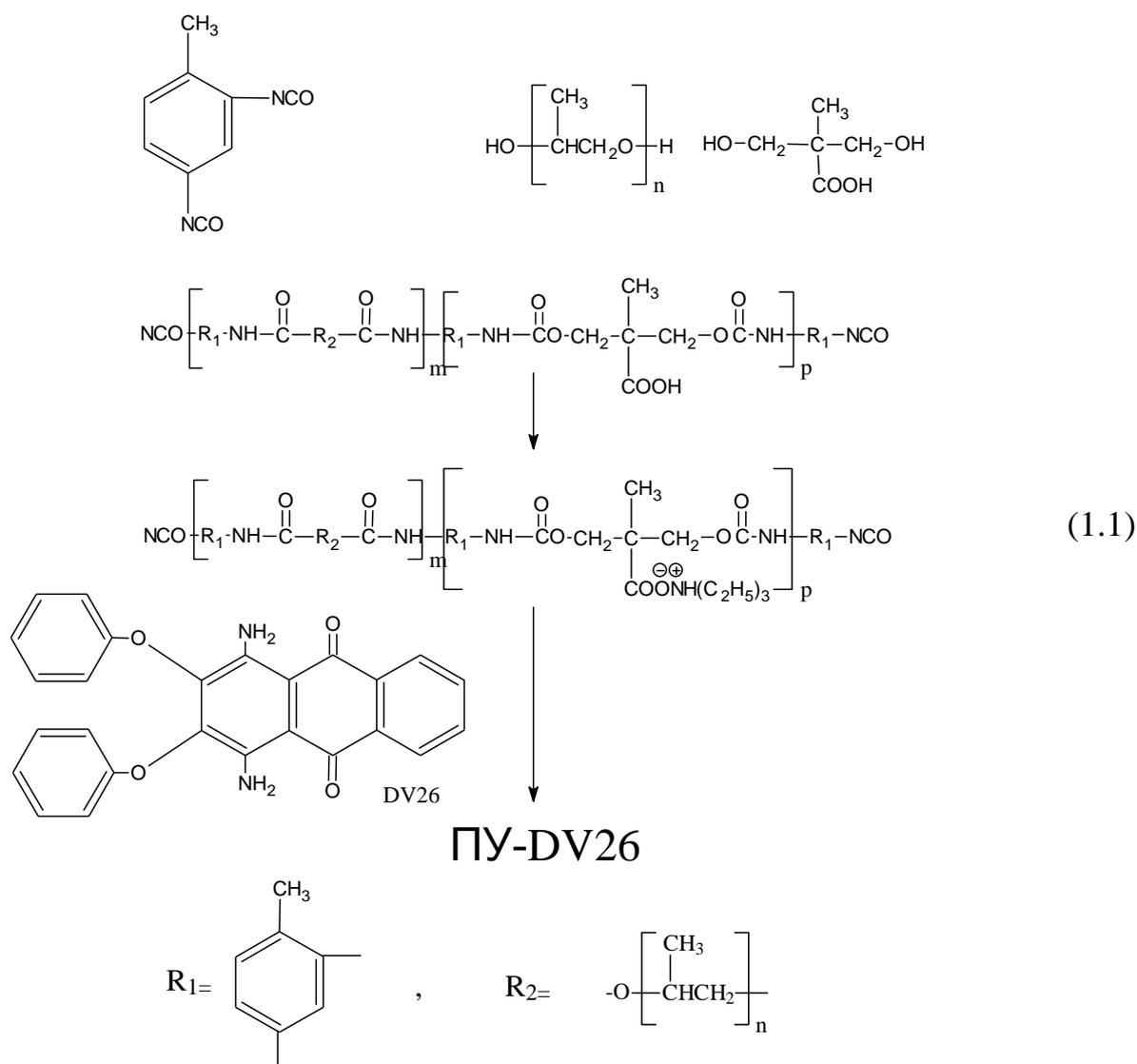
красителя [110]. У Н-агрегатов запрещен длинноволновый электронный переход, отвечающий за флуоресценцию. Поэтому при их образовании даже почти из 100%-ных люминофоров флуоресценция тушится практически полностью [111-113], т. е. световая энергия главным образом превращается в тепло [72]. Следует отметить, что в полимерах по сравнению с большинством жидких растворителей ассоциация ионных красителей происходит с большей вероятностью. Это связано с тем, что такие красители в малополярных средах, к которым принадлежат высокомолекулярные соединения, вследствие низких величин диэлектрических постоянных способны образовывать контактные ионные пары. Последние за счет электростатических сил притяжения разноименных зарядов противоионов легко агрегируют [72]. Кроме того, важную роль играет полярность полимерной среды: чем она выше, тем больше будет сольватирующая способность матрицы и тем меньшая вероятность образования ассоциатов. Таким образом, следует выбирать полимерную среду с высоким показателем диэлектрической проницаемости.

Предотвратить образование ассоциатов молекул красителя, помимо сольватации полярными группами полимера, можно связыванием молекул последнего с полимерной цепью. Известны два основных подхода к получению материалов такого типа: введение фрагментов люминофора в состав основной или боковой цепи полимера, что возможно, если в молекуле красителя присутствуют функциональные группы, способные взаимодействовать с полимерной цепью или компонентами реакционной смеси в ходе образования полимера, и прививка последнего с помощью связующего агента. Ковалентное связывание красителя с полимером дает возможность получать активные среды с более равномерным (на молекулярном уровне) распределением красителя в объеме полимера, а также обеспечивает дополнительные каналы для отвода накопленной поглощенной энергии, которая не конвертировалась в эмиссию, а это, в

свою очередь, не допускает накопления вредного тепла в материале. Рассеяние избыточной поглощенной энергии приводит к повышению фотостабильности материала и увеличению ресурса используемых полимеров [114-118].

Авторами [119] описаны активные лазерные среды на основе Родамина В, ковалентно связанного по карбоксильной группе с эпоксидными олигомерами и триазинсодержащими полимерами. Показано, что, помимо повышения фотостойкости и лучевой прочности окрашенной матрицы, она характеризуется более широким температурным диапазоном эксплуатации.

В работе [120] продемонстрировано химическое связывание красителя с полимерной цепью на примере полиуретана, синтезированного на основе

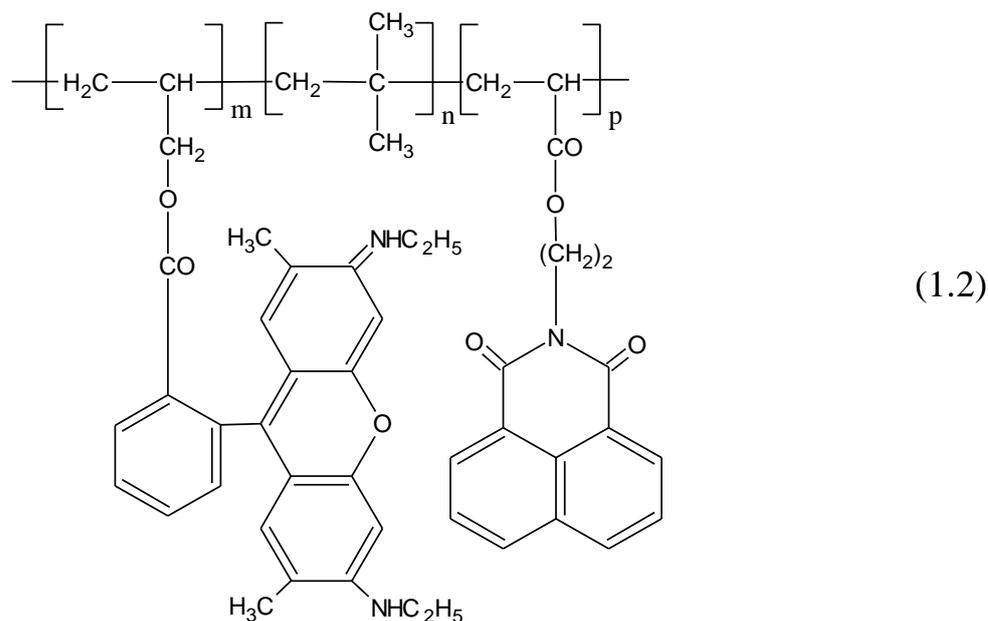


2,4-ТДИ, ППГ-1000 и 2,2-диметилпропионовой кислоты, ацетонового раствора триэтиламина и красителя дисперсного фиолетового (DV26) путем включения последнего в полимерную цепь ПУ-DV26 (схема 1.1). В результате такого связывания улучшалась термостабильность и увеличивалась интенсивность флуоресценции красителя, введенного в ПУ по сравнению с красителем, растворенным в воде. В последнем случае низкая интенсивность флуоресценции обусловлена так называемым «концентрационным самогасящимся эффектом», связанным с образованием ассоциатов, который пропадает в случае химического связывания красителя с полимером.

Еще одним способом связывания полимера с красителем является прививка последнего с помощью связующего агента. Это было продемонстрировано авторами [121], где к полиуретанмочевинам, которые были синтезированы взаимодействием 4,4'-дифенилметандиизоцианата с двумя диолами политетраметилэтиленгликоля (ТМГ (1000, 2000) и биоцидного мономера четвертичного аммония ((N-бензил-N-додецил-N-бис(2-гидроксиэтил) хлорид аммония (BDAC)) и расширены с помощью N-(2-гидроксиэтил) этилен диамина, были привиты дисперсные красители (дисперсные красители с аминогруппами желтый 9, красный 4 и оранжевый 11) с помощью связующего агента эпихлоргидрина. Результаты исследований данных ПУ показывают, что такое ковалентное связывание красителя с полимером способствует улучшению фото- и теплофизических свойств по сравнению с простой смесью использованных красителей и полиуретанмочевин, тем самым уменьшая возможность деградации красителя.

Такой же способ привязки красителя к полимерной цепи был продемонстрирован авторами [122], где к полиметилметакрилатной цепи был привит кополимер модифицированного родамина 6Ж с 1.8-нафталемином (схема 1.2). Показано, что химически привязанный к

полимерной цепи краситель имеет лучшие фотофизические свойства, чем краситель, растворенный в хлороформе.



Ковалентное связание красителя с полимером исключает возможность их взаимодействия с другими компонентами полимерных композиций или молекулами красителя между собой, в результате которых изменяются спектральные характеристики красителя, что было продемонстрировано авторами [123]. В цитируемой работе получение полимеров проводили обработкой поливинилового спирта (ПВС) низкомолекулярными люминофорами: сульфохлоридом родамина Б и 2-(и-фенил)-5-фенилоксазолом, мольное соотношение ПВС и люминофора – от 1000:1 до 1000:10, растворителем N,N-диметилацетамид. Показано, что химическое связывание люминофора с матрицей приводит к гипсохромному сдвигу спектров поглощения, флуоресценции и предотвращению агрегации красителей.

Следует отметить также тот факт, что сетчатые структуры ковалентно связанных красителей и полимеров более фотостабильны, чем аналогичные линейные структуры, что было показано на примере модифицированных пиррометенов [116].

Таким образом, за счет ковалентного связывания обеспечивается миграционная стойкость красителя, повышается однородность и светостойкость полимеров.

1.4. Влияние красителей на формирование полимерной матрицы на примере полиметилметакрилата

К настоящему времени наиболее изученной и используемой полимерной матрицей для лазеров на красителях является полиметилметакрилат и его модифицированных композиций [14, 67]. Это обусловлено относительной простотой изготовления активных элементов из ПММА, присущей всем полимерам, и достаточно хорошим оптическим качеством получаемых матриц. К основным недостаткам ПММА относятся малое значение диэлектрической проницаемости ϵ , невысокая лучевая стойкость и жесткие условия полимеризации, приводящие к деструкции красителей. Несмотря на это, подбор красителей, выдерживающих такие условия, и введение различных пластифицирующих добавок, повышающих лучевую стойкость, позволяют создавать вполне работоспособные активные элементы. Высокая лучевая прочность в модифицированном полиметилметакрилате достигается переводом его в эластоупругое состояние путем введения низкомолекулярных добавок [26, 67]. Однако введение низкомолекулярных добавок приводит к ухудшению, как механических свойств, так и стабильности формы элемента из ПММА.

Следует также отметить, что весьма важным вопросом при решении прикладных задач по применению окрашенных полимерных матриц является влияние красителей на процесс их формирования. Достаточно детально эта проблема изучена для ПММА [124-128].

В работе [129] исследовалось влияние красителей, которые применяются в промышленности, а именно: жирорастворимый темно-красный, жирорастворимый красный-С, жирорастворимый красный-Ж,

жирорастворимый оранжевый, жирорастворимый желтый-Ж. Кинетику полимеризации ММА с добавками азокрасителей изучали делатомеирическим и термографичным методами при температуре 50⁰С и 70⁰С. Инициатором полимеризации был динитрил азоизомасляной кислоты (АИБН), не влияющий на спектральную характеристику растворенных в мономере красителей. Показано, что присутствие в реакционной смеси азокрасителей не приводит к проявлению индукционных периодов, но скорость полимеризации снижается. Наибольшее снижение скорости отмечено в присутствии красителя темно-красного. При сопоставлении влияния азокрасителей на скорость полимеризации и среднюю массу полимера отмечается, что азокрасители есть слабыми ингибиторами полимеризации ММА [129].

Наличие активных функциональных групп в структуре многих лазерных красителей ксантенового, кумаринового, оксазинового рядов придает специфический характер реакции полимеризации при иницировании пероксидными соединениями мономерной смеси ММА с этими красителями. Пероксидные инициаторы вызывают окислительные процессы, которые приводят к модификации строения красителей и их обесцвечиванию, как в процессе полимеризации, так и в условиях дальнейшей эксплуатации окрашенных стекол. В работе [130] показано, что введение в полимеризационную смесь даже незначительного количества $((1—10) \cdot 10^{-4}$ моль/л) Родамина 6Ж (Р6Ж) слегка замедляет скорость сополимеризации в начальной стадии процесса. Аналогичный эффект характерный и для сополимеров 2-гидроксиэтилметакрилата и ММА с лазерными красителями [131].

В работе [132] при получении ПММА полимеризацией ММА в присутствии кумарина К-47 изучали кинетику распада дициклогексилпероксидикарбона (ЦПК) и бинарной системы ЦПК + К-47 в массе методом термографии. Показано, что кумарин образует с ЦПК иницирующий комплекс, который характеризуется высоким значением

константы распада, что предопределяет возрастание начальной и снижение максимальной скоростей полимеризации.

В работах [133-134] была установлена взаимосвязь между процессом формирования полимера и химическим строением введенного в него красителя. Авторами было исследовано, что при оптимальной концентрации красителя он является дополнительным инициатором процесса термоинициируемой полимеризации ММА в растворе диметилформамида в присутствии стандартного инициатора динитрила азоизомасляной кислоты. Следовательно, симметричность, длина цепи, разная электропроводность терминальных групп полиметиновых красителей непосредственно влияют на скорость процесса термоинициируемой полимеризации.

На примере катионных симметричных и несимметричных полиметиновых красителей показано [133, 134], что в зависимости от длины полиметиновой цепи они по-разному влияют на процесс радикальной полимеризации. С увеличением полиметиновой цепи иницирующая способность катионов несимметричных красителей так же, как и симметричных, снижается, но в несимметричных данный эффект более интенсивный. Однако изменение конечных групп может привести к обратному эффекту, именно поэтому авторы [107] считали необходимым исследовать влияние концевых групп на процесс полимеризации ММА.

Исследование состояло в том, что были взяты симметричные и несимметричные красители с одинаковой длинной полиметиновой цепи, но разной электродонорности терминальных групп. Авторами установлено [107], что при проведении термоинициированной полимеризации ММА в растворе ДМФА и в присутствии инициатора и полиметиновых красителей процесс зависит от электродонорности концевых групп красителя. Понижение ее от средней до слабой увеличивает иницирующую способность, а увеличение электродонорности названных групп постепенно приводит до уменьшения и утраты иницирующей

способности в присутствии инициатора и ингибирования процесса при его отсутствии. Что касается несимметричных красителей, то возникновение электронной асимметрии независимо от типа комбинации электронодонорностей терминальных групп приводит к снижению иницирующей способности в сравнении с соответствующими симметричными красителями в присутствии стандартного инициатора и полной ее утраты при отсутствии последнего.

Анализ работ на примере ПММА показал возможность изучения влияния ряда красителей на процесс формирования полимерной матрицы и, таким образом, возможности прогнозирования выбора подходящей матрицы для лазерных элементов. Однако таких работ для других полимерных материалов, например, для перспективного материала для лазеров ПУ не проводилось.

1.5. Полиуретан как перспективная твердотельная среда для лазеров на красителях

Одним из классов полимеров, который активно используется на современном этапе в лазерной технике, является полиуретан. [26, 28, 51, 52, 59, 95, 98, 120, 121, 135].

Полиуретаны – это синтетические гетероцепные полимеры. Они могут сильно отличаться друг от друга строением цепи, химической природой и свойствами, но их объединяет наличие в основной цепи макромолекулы уретановых групп – NHCOO [68-69]. Количество уретановых групп зависит от соотношения исходных компонентов при его синтезе.

Основной особенностью структуры ПУ является наличие плотной сетки физических связей (водородных, ван-дер-ваальсовских), содержание которых может составлять 50-90 % от общего числа поперечных связей. В образовании водородных связей участвует водород уретановой группы, являющийся донором протонов [68-69].

Свойства полиуретанов изменяются в очень широких пределах. Они зависят от природы и длины участков цепи между уретановыми группировками, от структуры материала (линейная или сетчатая), молекулярной массы, степени кристалличности [68]. Пространственная сетка физических связей обладает высокой подвижностью и может легко перестраиваться в результате термических и механических воздействий. Это та группа немногих полимеров, у которых можно направленно регулировать число поперечных связей, гибкость полимерных молекул и характер межмолекулярных взаимодействий, что дает возможность получать полиуретаны с самыми разнообразными характеристиками.

Одной из главных особенностей полиуретановых материалов является возможность использования для их синтеза соединений различных классов и химической природы, что обуславливает такое разнообразие структур и физико-химических свойств, какого не имеет в настоящее время ни один из существующих полимеров. Также в полиуретанах можно направленно менять край полосы поглощения, следовательно, окно прозрачности полимера [136].

К достоинствам полиуретана можно отнести мягкие условия полимеризации, что позволяет не только успешно внедрять в него красители различных классов, но и обеспечивать их фотостойкость в процессе облучения.

Однако по сравнению с другими видами полимерных сред полиуретановые исследованы гораздо меньше. Принципиальная возможность создания полиуретановых лазерно-активных сред была продемонстрирована в работах [28, 51, 52, 54, 80, 81], в которых сообщалось о создании и исследовании при наносекундной длительности возбуждения работоспособных лазерных матриц на основе прозрачного полиуретана.

В литературе, посвященной лазерам на полиуретанах, как правило, уделяется внимание не самой полимерной матрице и ее свойствам, а

введенному в нее красителю. Составы используемых ПУ в основном не раскрыты [28] либо используются промышленные продукты с определенными техническими характеристиками [135, 137, 138].

В работах [98, 135-138] авторы для своих исследований использовали промышленные полиуретановые составы T-809/T-863, T-813/T-863 (Италия) и EU-29-1/HU-29-1 (Тайвань). Чаще всего это жидкие двухкомпонентные полиуретановые системы, состоящие из полуфабриката на основе полиолов и отвердителя, содержащего изоцианаты. По типу полиола полиуретаны могут быть акрил-, полиэфир-, эпоксиуретанами и др. Твердый полимер в таких системах получается в результате реакции радикальной полимеризации, начинающейся после смешивания исходных компонентов и протекающей при комнатной температуре. Однако есть ряд отрицательных моментов, которые необходимо учесть при использовании подобных промышленных компаундов. Во-первых, как следует из работы [28], метод радикальной полимеризации окрашиваемой твердой основы является приемлемым не для всех красителей. Во-вторых, компоненты систем, произведенных разными фирмами и для разных применений, могут содержать также различные вспомогательные средства (катализаторы, стабилизаторы и т. д.), которые вводятся для обеспечения необходимых технологических характеристик продукта. В результате каждый из компаундов отличается как вязкостью исходных компонентов, временем полимеризации и твердостью (эластичностью) получаемого полимера, так и химическим составом. Эти вещества сильно подвержены влиянию температуры и влажности, а повышение температуры уменьшает вязкость компонентов и влияет на время полимеризации. Так как фирмы-производители, как правило, химический состав, а следовательно, и тип полиуретанового компаунда не раскрывают, ограничиваясь лишь указанием вязкоупругих характеристик отдельных компонентов и конечного продукта, пригодность того или иного промышленного

полиуретанового компаунда для использования в качестве твердой основы лазерноактивной среды должна определяться экспериментальным путем.

В большинстве литературных источников, где приведен состав, использовали полимеры на основе ароматических диизоцианатов [139]. Например, в работах [81, 139] использовались полимеры на основе простого полиэфира, 2,4-толуилендиизоцианат. Лишь в единичных работах были применены полиуретаны на основе алифатических диизоцианатов [139].

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что наиболее используемыми и изученными полимерами, которые применяются в качестве активных лазерных сред, являются полиметилметакрилат [14, 46-47] и полиуретанакрилат [39, 53-54]. Однако они получают методом радикальной полимеризацией, что приводит к побочным радикальным реакциям с участием молекул красителя, которые представляют собой одну из основных причин деструкции введенных в них молекул красителя [91].

В качестве активных лазерных сред полиуретаны относительно мало исследованы, а их выбор, как правило, носит произвольный характер. Составы используемых ПУ в основном не раскрыты [28], в основном используются промышленные продукты [98, 135-138] либо ПУ на основе ароматического диизоцианата [81, 139].

В связи с этим целесообразно было провести исследования ряда ПУ разного химического состава для установления возможности их эффективного использования в качестве активных сред в твердотельных лазерных элементах на органических красителях.

РАЗДЕЛ 2

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Исходные соединения и растворители

В качестве объектов исследования были выбраны: сетчатые полиуретаны на основе 3-х разных макродиизоцианатов без и с введенными красителями.

2.1.1. Исходные соединения для синтеза ПУ матриц.
Олигодиетилентриглицероладипинат ММ=800 (ОДА-800), (ФООП Казань).

Трифункциональный олигооксипропиленгликоль ММ=500 (ОПГ-500), (SIGMA-ALDRICH).

Бифункциональный олигооксипропиленгликоль ММ=1000 (ОПГ-1000), (SIGMA-ALDRICH).

Олигоэфир сушили при остаточном давлении 1-3 мм рт. ст. и температуры $(80 \pm 5)^\circ\text{C}$ в потоке сухого азота в течение 8 часов непосредственно перед синтезом.

Гексаметилендиизоцианат, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ ММ=168,19, $\rho=1,04\text{г/см}^3$ (Merck, Германия), $T_{\text{кип.}}=394-396\text{K}/0,06$ Па; $n_{\text{D}}^{25}=1,4516$. Очищали перегонкой в вакууме, хранили в предварительно заполненных сухим азотом запаянных ампулах.

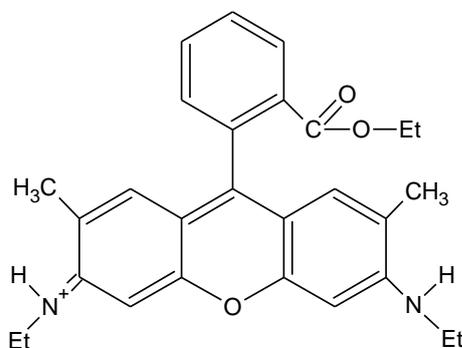
2,4; 2,6 - толуиленидиизоцианат (ТДИ 80/20), $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$, ММ=174,16, $\rho=1,22\text{ г/см}^3$ (Merck, Германия) - смесь изомеров 2,4- и 2,6- в соотношении 80/20, $T_{\text{кип.}}=(133 \pm 1)^\circ\text{C}$, $n_{\text{D}20}=1,5678$). Очищали перегонкой в вакууме при остаточном давлении 0,67 кПа, $T_{\text{кип.}}=(100 \pm 1)^\circ\text{C}$. Использовали свежеперегнанным.

Триметилпропан, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3$, сушили в вакууме при $T=40^\circ\text{C}$. Хранили в запарафинированной емкости.

2.1.2 Используемые красители.

Ксантеновые красители

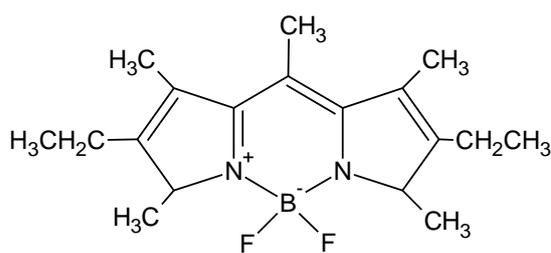
1. 9-(2-етоксикарбонил)фенил)-3,6-бис(етиламино)2,7-диметилксантил перхлорату (Rh6G) (SIGMA-ALDRICH), ММ=479,01.



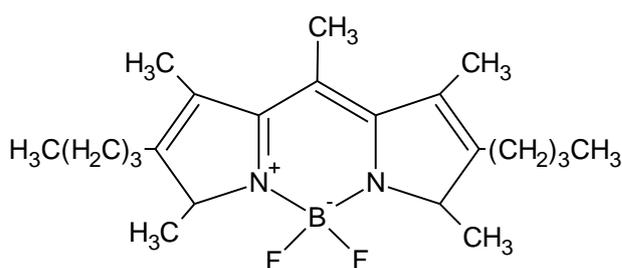
Rh6G

Пиррометеновые красители

1. Дифторборатный комплекс 1,3,5,7,8-пентаметил-2,6-диэтилпиррометена (PM567) (SIGMA-ALDRICH), ММ= 318,21.
2. Дифторборатный комплекс 1,3,5,7,8-пентаметил-2,6-дибутилпиррометена (PM597) (SIGMA-ALDRICH), ММ=374,32.



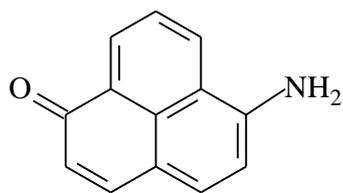
PM567



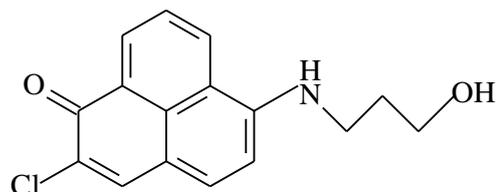
PM597

Феналеновые красители

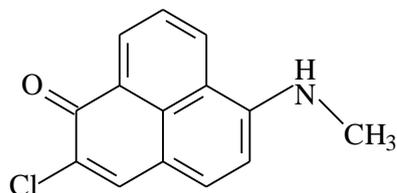
1. 6-амино-1-феноленон (Ph160) (SIGMA-ALDRICH) ММ=195,22.
2. 2-хлор-6-(3-гидроксипропиламино)-1-феноленон, (Ph510) (SIGMA-ALDRICH), ММ=287,74.
3. 2-хлор-6-(3метиламино)-1-феноленон, (Ph439), (SIGMA-ALDRICH), ММ=243,74.



Ph160



Ph 510



Ph439

Чистота красителей более 99,5%, что определялось спектроскопическими и хроматографическими методами.

2.1.3 Растворители. Подготовку растворителей проводили по общим методикам [140-145]:

Таблица 2.1

Растворители и их основные характеристики

Растворители	$T_{\text{кип}}, \text{K}$	N_D^{20}	Литературные ссылки, описывающие метод очистки
Метиленхлорид	313,15	1,4242	140,142,143
Ацетонитрил	354,75	1,3442	140-143
Толуол	483,00- 484,00	1,4969	143
Изопропанол	274,15	1,3776	142-145
ДМФА	426,00	1,4300-1,4310	142-145
ЭА	350,15	1,3726	140, 143
Этилцеллозольв	408,75	1,4070-1,4090	143

2.2 Методы синтеза

2.2.1 Синтез сетчатого полиуретана. Синтез сетчатого ПУ осуществляли в две стадии. На первой стадии проводили реакцию синтеза макродиизоцианата МДИЦ взаимодействием изоцианата (ГМДИ или ТДИ) и разных олигоэфиров: ОДА-800 (сложный олигоэфирдиол), ОПГ-500 (простой полиэфиртриол), ОПГ-1000 (простой олигоэфирдиол). Для этого к изоцианату при комнатной температуре добавляли олигоэфир, взятый в двукратном мольном избытке диизоцианата по отношению к олигогликолю, и быстро перемешивали. После смесь помещали в масляную баню при температуре 70°-80°С и перемешивали до образования МДИ с определенным содержанием NCO- групп. Полученный продукт выдерживали сутки в атмосфере сухого азота, поскольку в первые сутки содержание NCO- групп в МДИЦ еще заметно уменьшается, а потом изменяется очень медленно.

На второй стадии синтезировали ПУ путем взаимодействия МДИЦ (3моль) с ТМП (2моль). Синтезированный МДИЦ помещали в круглодонную колбу с механической мешалкой, перемешивание осуществлялось при температуре 60°С на масляной бане. После установления температурного равновесия вносили ТМП и перемешивали в течении 20 мин до полного его расплавления, после чего вакуумировали до полного исчезновения пузырьков воздуха при остаточном давлении $0,68-0,95 \cdot 10^{-5}$ Па. Соотношение функциональных NCO- и OH- групп во всех экспериментах было равномольным. Полученную ПУ - смесь заливали в обработанную антиадгизивом форму и отвердевали при температуре 60°С в течении 24 часов. Исключением была композиция на основе ОПГ-500, ГМДИ, которую отвердевали при 90°С. Возможной причиной этого может быть разная растворимость ТМП в макродиизоцианате на основе различных олигогликолей. Завершение процесса образования сетчатого

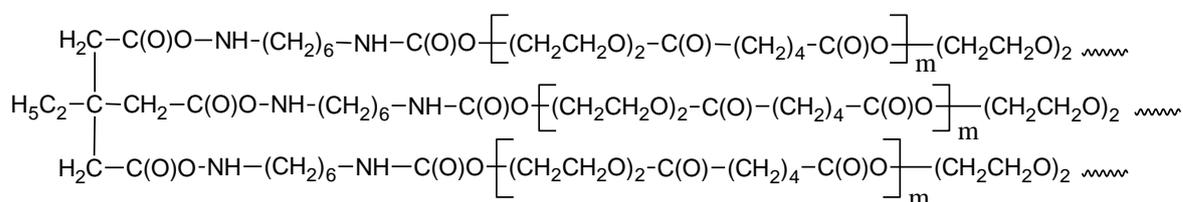
ПУ контролировали методом ИК-спектроскопии до полного превращения изоцианатных групп.

Были получены ПУ следующего химического строения:

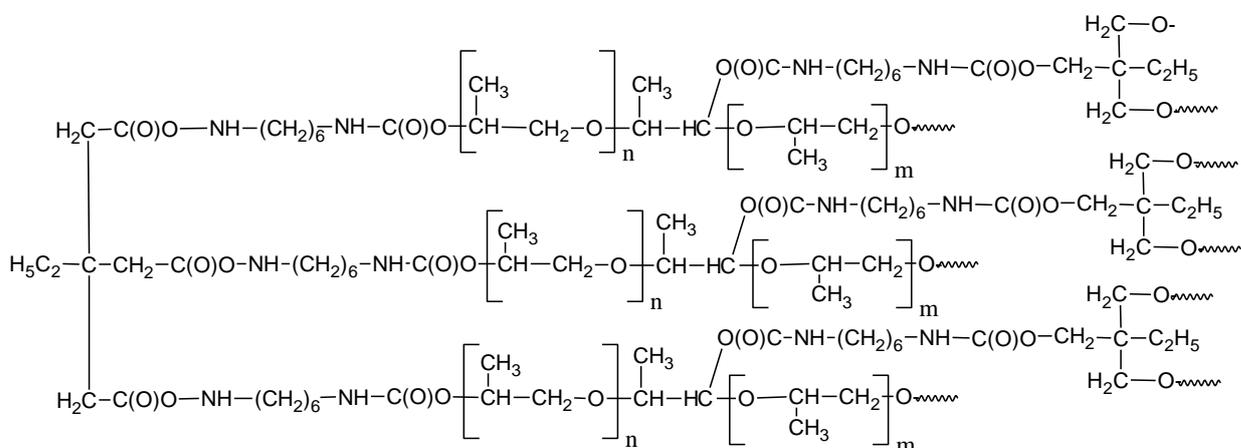
Таблица 2.2

Составы ПУ

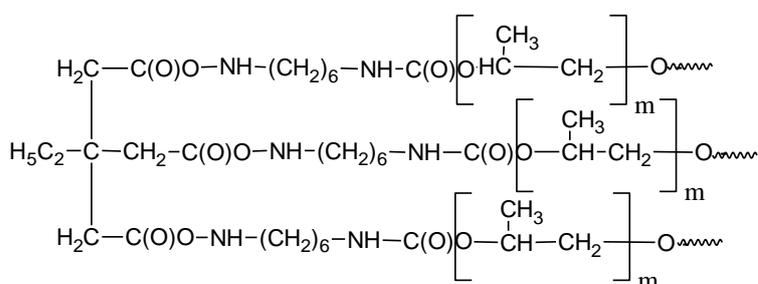
ПУ-1	ПУ-2	ПУ-3	ПУ-4
ОДА 800	ОПГ 500	ОПГ 1000,	ОПГ 1000, ТДИ, ТМП
ГМДІ, ТМП			



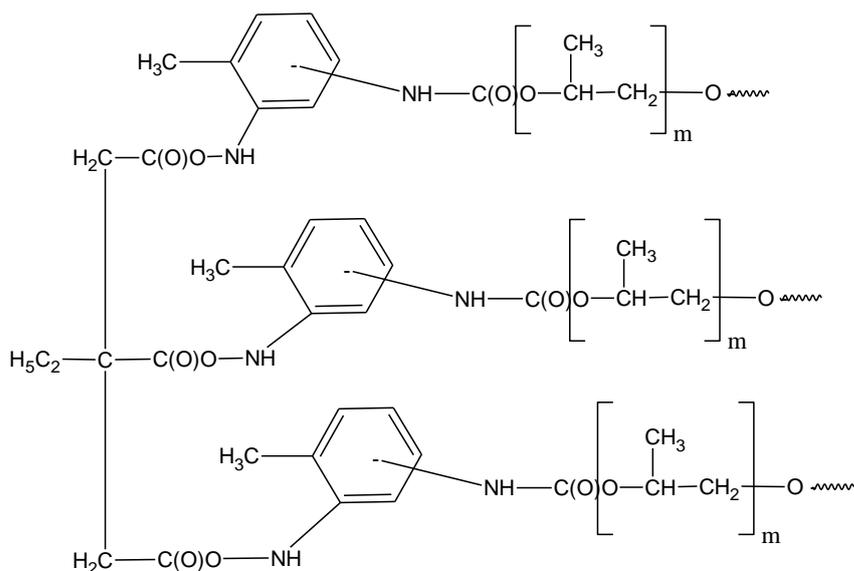
ПУ-1



ПУ-2



ПУ-3



ПУ-4

2.2.2. Введение красителей в ПУ. ПУ содержащие красители получали введением раствора красителей в метилхлориде или ацетонитриле на второй стадии формирования ПУ при тщательном перемешивании для равномерного распределения красителя в реакционной смеси. Затем реакционную смесь вакуумировали для полного удаления пузырей воздуха и растворителя. Отверждение образцов проводилось аналогично описанному в разделе 2.2.1. Концентрация красителя составляла $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2.2.3. Изготовление триплексов. Для исследования фотостойкости и спектрально-люминесцентных свойств изготавливались образцы, представляющие собой триплексы (стекло-полимер-стекло), у которых окрашенный полимерный слой располагался между оптическими подложками, изготовленными из стекла К8 или кварца КВ. Для исследования фотостойкости использовались триплексы, в которых в качестве подложек применялись кварцевые стекла. Толщина активированной красителем полимерной пленки в опытах по фотостойкости равнялась 400 мкм. Оптическая плотность D в максимуме основного перехода составляла величину порядка единицы. Для

определения эффективности преобразования и основного параметра – ресурса работы активных лазерных сред лазера на красителе образцы изготавливались в виде триплекса (стекло К-8). Толщина окрашенного полимерного слоя, заключенного между стеклянными подложками, равнялась 2мм.

2.3. Модельные реакции.

2.3.1. Модельная реакция гексаметилендиизоцианата и 6-аминофеналенона. Реакцию проводили в среде дихлорэтана (температура 333 К) при мольном соотношении реагентов 2:1, непрерывном перемешивании в течение 8 часов. Продукт реакции был тщательно отмыт дихлорэтаном от непрореагировавшего красителя.

2.4. Методы исследования

2.4.1. Калориметрический метод. Для исследования кинетики образования сетчатых полиуретанов с введенными в них красителями был применен калориметрический метод с использованием теплопроводящего калориметра ДАК -1-1А, который имеет преимущество над другими методами оценки кинетики, а именно:

- метод позволяет непрерывно следить за процессом, даже при значительных возрастаниях вязкости в системе, вплоть до полного отверждения (как в случае наших ПУ);
- процесс протекает в изотермических условиях;
- тепловой поток регистрируется непосредственно, без компенсации, с точностью до 2% [146].

Приборы такого типа относятся к иннерционным, и поэтому наиболее целесообразно использовать их для изучения длительных процессов. В данном случае это условие удовлетворяется. В режиме непосредственной

регистрации уравнение для тепловой мощности W с учетом тепловой инерции имеет вид:

$$W = Q(t) = K(\Delta + \tau d\Delta/dt), \quad (2.1)$$

где $Q(t)$ – тепловой поток, который получает калориметр;

Δ – перепад температуры оболочки;

K – константа калориметра;

τ – константа времени ячейки вместе с исследованным объектом, которая определяется при помощи калибрования.

Расчет наклона кривой в каждой точке можно осуществлять построением касательной к небольшим ее участкам. Уравнение представляет собой модификацию основного уравнения Тиана [147]. Термокинетическая кривая выводится при добавлении к каждой ординате Δ произведения τ на наклон кривой в точке, которая рассматривается. То есть, зная τ , записанные кривые $\Delta=f(t)$ легко преобразовать в термокинетические кривые $W=f(t)$. Для растянутых во времени реакций эти поправки малы и непосредственно записанная кривая совпадает с той, которая описывает термокинетику процесса. Степень завершенности реакции α_t оценивали по соотношению:

$$\alpha_t = \int Q(t) dt / \int Q(t_\infty) dt = S(t)/S(t_\infty), \quad (2.2)$$

где t_0 и t_∞ – время начала и окончания процесса, соответственно;

$S(t)$ и $S(t_\infty)$ – площади, ограниченные кривой и осью времени, которые отвечают определенному промежутку хода реакции.

Константу скорости K можно определить либо обычным образом графически (в координатах уравнения второго порядка $\alpha/(1-\alpha)$ от t), либо расчетом по формуле:

$$K = Q(t)/Q(t_\infty)C_0(1-\alpha)^2, \quad (2.3)$$

где $Q(t)$ и $Q(t_\infty)$ – количество теплоты, которая выделилась за время t и за все время протекания процесса, соответственно;

C_0 – исходная концентрация NCO- или OH- групп.

Непосредственно эксперимент проводился следующим образом. После смешивания всех реагентов реакционной смеси часть ее переносилась в стеклянную ампулу, которая запаивалась и помещалась в калориметрическую ячейку с крышкой, затем ее переносили в термостатируемый блок калориметра и запускался процесс. Вторая часть реакционной смеси, предназначенная для титрования, выливалась на тефлоновый круг и помещалась в термошкаф, температура в котором соответствовала температуре проводимого процесса.

Для обработки термограмм проводили титрование реакционной смеси для определения свободных NCO-групп по методу Стагга [148]. Всего бралось 3 пробы: в момент начала записи кривой тепловыделения, в момент максимального пика тепловыделения (через 25-35 мин после начала записи) и в конце записи. Определения содержания свободных изоцианатных групп описано в разделе.

2.4.2. Метод определения содержания свободных изоцианатных групп. Контроль содержания свободных NCO-групп проводили по методике, основанной на взаимодействии NCO-групп с диэтиламином, избыток которого оттитровывали 0,1Н водным раствором HCl [149]. Для этого 2 точные навески 0,1-0,2 г (с точностью 0,0002 г) исследуемого объекта помещали в 2 колбы объемом 100 мл с притертыми пробками и в каждую колбу добавляли по 5 мл 0,2 Н раствора диэтиламина в толуоле. Параллельно брали холостую пробу (без исследуемого вещества) для проведения контрольного титрования. Полученные образцы тщательно перемешивали (приблизительно 20 мин) до полного растворения навесок, после чего в колбы добавляли по 20 мл изипропанола, перемешивали и избыток диэтиламина оттитровывали 0,1 Н водным раствором HCl в присутствии индикатора бромфенолового синего до перехода от синего до желто-зеленого цвета.

Содержание изоцианатных групп X (%) определяли по формуле:

$$X = \frac{(V_0 - V_i) \cdot d \cdot 100}{a}, \quad (2.4)$$

где V_0 – объем 0,1 н водного раствора HCl, которое затрачено на титрование контрольной пробы, мл;

V_i – объем 0,1 н водного раствора HCl, которое затрачено на титрование навески исследуемого образца, мл;

d – количество изоцианатных групп (г), которые реагируют с 1 мл 0,1 н р-ра ДЭА ($d = 0,0042$); a – масса опытного образца, г.

В случае титрования систем на поздних стадиях реакции навеску уже твердого полимера в толуольном растворе диэтиламина парафинировали и выдерживали 2 суток, где диэтиламин, проникая вместе с растворителем в объем полимера, взаимодействовал с неизрасходованными в реакции NCO-группами, далее проводилось титрование по выше описанному методу. Через некоторое время цвет оттитрованного раствора менялся, поскольку поглощенный полимером, но не вступивший в химическое взаимодействие с изоцианатными группами в полимере дибутиламин, диффундировал из набухшего полимера, поэтому смесь дотитровывали и считали титрование законченным, если раствор сохранял желтую окраску на протяжении нескольких часов. Всего бралось 3 пробы: в момент начала записи кривой тепловыделения, в момент максимального пика тепловыделения (через 25-35 мин. после начала записи) и в конце записи.

2.4.3. ЭПР-исследования. Парамагнитный зонд в исследуемые пленки вводили диффузией из насыщенных паров ТЕМПО. Для этого помещали одинаковые навески образцов исследуемых ПУ (50 мг) в герметическую емкость, содержащую 1 мг нитроксильного радикала, и выдерживали при 40°C в течение 2 часов. После этого образцы выдерживали при 20°C в течение суток в закрытых ампулах. Спектры ЭПР записывали в термостатируемом резонаторе 3-см радиоспектрометра РЕ-1306. Резонансную частоту измеряли с помощью частотомера ЧЗ-54 с преобразователем частоты ЯЗЧ-87. Калибровочными образцами были

дифенилпикрилгидразил (ДФПГ) с $g=2.0036$ и ионы двухвалентного марганца в матрице MgO с $g=2,0015$.

Время корреляции ТЕМПО в области быстрых движений ($10^{-11}c < \tau < 10^{-9}c$) в исследованных матрицах рассчитывали по формуле [150].

$$\tau = 6,65 \Delta H_{(+1)} (\sqrt{I_{(+1)}/I_{(-1)}} - 1) 10^{-10} c, \quad (2.5)$$

где H_0 , $H_{(+1)}$ – ширина центральной компоненты спектра и компоненты в слабом поле, соответственно, в гауссах;

I_0 , $I_{(+1)}$, $I_{(-1)}$ – интенсивности центральной компоненты спектра и компоненты в слабом и сильном поле, соответственно (рис. 2.1).

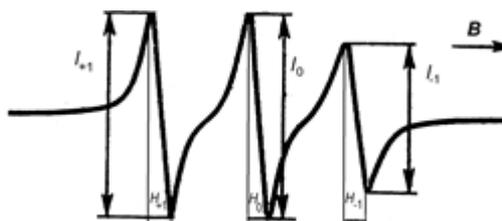


Рис. 2.1. Теоретический спектр ТЕМПО в области быстрых движений.

2.4.4. Определение плотности образцов. Определение плотности исходных и окрашенных образцов проводили согласно методике [142], для чего готовились образцы, которые взвешивают с точностью до 0,002 г (M_1). После взвешивания испытуемый образец с помощью проволоки-подвески подвешивают к коромыслу весов, под образцом находится стакан с жидкостью (изооктаном), в которой полимер не должен набухать или растворяться. Стакан ставится на специальную подставку, которая не должна касаться чаши весов. После этого образец опускают в стакан с жидкостью до полного его погружения, не касаясь стенок и дна сосуда и следя за тем, чтобы на нем не было пузырьков воздуха, и проводят взвешивание, определяя массу (M_2). Образец снимают с

подвески, подвеску опускают в стакан с жидкостью (подвеска при этом не должна касаться стенок и дна стакана) и производят взвешивание, таким образом определяют массу (M_3).

По данным взвешивания массу жидкости известной плотности (M_4) в г, объем которой равен объему образца, вычисляют по формуле:

$$M_4 = M_1 - (M_2 - M_3), \quad (2.6)$$

где M_1 – масса образца в воздухе в г;

M_2 – масса образца с подвеской в жидкости в г;

M_3 – масса подвески (с грузом, если он применялся) в жидкости в г.

Плотность испытуемого образца (ρ_t) в г/см³ вычисляют по формуле

$$\rho_t = \frac{M_1}{M_4} \rho_{ж}, \quad (2.7)$$

где $\rho_{ж}$ – плотность жидкости.

За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны быть более 0,0005 г/см³. Результаты округляют до третьего десятичного знака.

2.4.5. Экстрагирование с помощью аппарата Сокслета из этанола. Экстракцию содержащего краситель ПУ проводили в аппарате Сокслета из этанола (хорошего растворителя для используемых красителей). Экстракцию проводили в течение нескольких часов до прекращения видимых изменений.

2.4.6. Метод ДМА. Пленки исходных и облученных ПУ матриц исследовали методом динамического механического анализа (ДМА) на приборе TA Instruments DMA Q800 в режиме растяжения. Измерения тангенса механических потерь ($\text{tg}\delta$) и динамического модуля упругости (E') проводили в диапазоне температур от - 80 до 120°C в режиме вынужденных синусоидальных колебаний с частотой 10 Гц при скорости нагрева 2 град/мин.

Значения температуры стеклования (T_c) определяли из температурных зависимостей механических потерь по положению максимума $\text{tg}\delta$. Для расчета молекулярной массы отрезков цепей между узлами сшивок (M_c) использовали уравнение:

$$M_c = \frac{3\rho RT}{E_{в.э.}}, \quad (2.8)$$

где ρ – плотность полимера,

R – универсальная газовая постоянная,

T – значение абсолютной температуры,

$E_{в.э.}$ – значение равновесного модуля упругости в области плато высокоэластичности.

Значение $E_{в.э.}$ определяли из температурных зависимостей динамического модуля упругости.

2.4.7. Метод широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей. Структуру полиуретанов исследовали методом широкоугольного рассеяния рентгеновских лучей с помощью дифрактометра ДРОН-4-07, коллимация первичного пучка излучения которого выполнена по методу Дебая-Шеррера (на прохождение первичного пучка через исследуемый образец). Исследования проводили в CuK_α -излучении, монохроматизированным Ni-фильтром.

2.4.8. Спектральные исследования. Электронные спектры пропускания ПУ-матриц и электронные спектры поглощения красителей в ПУ снимали на спектрофотометре VSU-2P, а спектры флуоресценции – на спектрофлуориметре HitachiMPF-4.

Электронные спектры растворов красителей были сняты в этилацетате, диметилформамиде, этилцеллозольве, изопропанолу, толуолу, записывали в 1-см кварцевых кюветах с использованием спектрофотометра Specord UV-Vis в видимой области.

Спектры ЯМР¹H и ¹³C снимали на спектрометре типа Avance 400 (Bruker, Германия) на частотах 400 и 100 МГц соответственно: режим

накопления при температурах 295 и 325 К, использование спин-спиновой развязки от протонов (ЯМР¹³С).

Для регистрации ИК-спектров использовали метод Фурье ИК-спектроскопии. Спектры получали на спектрометре Bruker (Германия) в области волновых чисел 500–4000 см⁻¹. Образцы для исследования готовили запрессовкой красителя и продукта модельной реакции в таблетке с KBr. Спектр ГМДИ снимали нанесением на пластинку KBr.

Деградацию полимерных пленок оценивали методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры исходных и облученных пленок регистрировались с поверхности пленок на Фурье – спектрометре Tensor-37 фирмы Bruker (Германия) в среднем ИК-диапазоне с разрешением 4см⁻¹. ИК-спектры снимали с поверхности пленок, используя приставку нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Для более детального исследования облученных образцов регистрировались ИК-спектры пленок, полученные как с облучаемой, так и с необлучаемой стороны ПУ пленки.

Для анализа распределения красителей по объему полимерной матрицы был применен метод световой микроскопии. С помощью оптического микроскопа МБИ-6 пленки образцов исследовались в проходящем свете в светлом поле за увеличение $\times 2250$. Разрешение при этих условиях (числовая апертура объектива $A=1,25$) составляет около 300 нм. Микрофотографии получены с использованием цифровой камеры-окуляра МДС-320 и программного обеспечения Scope Photo.

2.4.9. Фотохимические исследования. Для проведения фотохимических экспериментов использовали непрерывный спектр ультрафиолетового и видимого света дуговой ртутной лампы сверхвысокого давления ДРК-120. Опыты по фотостойкости красителей и фотоокислительных процессов, проходящих в исходных ПУ-матрицах проводились путем облучения интегральным светом указанной лампы при интенсивности облучения в зоне образцов $I \approx 35-45 \text{ мВт/см}^2$.

Преимущественно ультрафиолетовое и видимое излучение указанной лампы использовано для исследования фотостабильности красителей в переходах $S_0 \rightarrow S_2, S_3$. Изменение оптической плотности D образцов в зависимости от дозы E падающего света контролировалось в максимуме основной полосы поглощения красителя при помощи спектрофотометра VSU-2P.

Влияние на фотостабильность красителей при облучении только в основной электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$, осуществлялся при использовании непрерывного излучения второй гармоники (532нм) неодимового лазера с диодной накачкой (MGL532 фирмы Changchun New Industries Optoelectronics Tech. Co). Интенсивность облучения в зоне образцов составляла величину $I \approx 1,6$ Вт/см². Для определения коэффициента пропускания (и, соответственно, оптической плотности) применялась электронно-оптическая схема с фотоприемниками: фотодиодами ФД-24К и цифровыми вольтметрами В7-16, что обеспечивало высокую точность измерения до 0,5%.

2.4.10. Генерационные исследования. Генерацию исследовали в недисперсионном резонаторе длиной 16см, состоящего из диэлектрических зеркал с коэффициентами отражения $R_1=99,5\%$ и $R_2=30\%$. Применялся квазипродольный вариант возбуждения. Угол между лучом накачки и генерацией лазера на красителях равнялся 16° . Активные элементы устанавливались вблизи выходного зеркала под углом Брюстера к излучению генерации. Для накачки использовали вторую гармонику ($\lambda_p=532$ нм) ИАГ:Nd³⁺-лазера, работающего в многомодовом режиме. Импульс накачки имел энергию 25м Дж при длительности 16нс. Излучение накачки фокусировалось до диаметра 1,5мм линзой с фокусным расстоянием $\sim 0,75$ м. Падающая на полимерный образец плотность энергии излучения накачки составляла, таким образом, $\sim 1,4$ Дж/см².

2.4.11. Исследования лучевой прочности. Лучевая прочность неокрашенных полиуретановых матриц определялась на длине

волны второй гармоники ($\lambda=532\text{нм}$) одномодового ИАГ-лазера, работающего в моноимпульсном режиме с длительностью импульса генерации $\tau_i=10\text{нс}$. При испытаниях полимерные матрицы толщиной 1мм размещались между стеклянными подложками. Схема испытательного стенда представлена на рис 2.2.

Порог одноимпульсного лазерного разрушения E_d (с вероятностью 0,5) при диаметре зоны облучения 200мкм определялся визуально, по фиксации повреждения, с использованием лупы 10-тикратного увеличения.

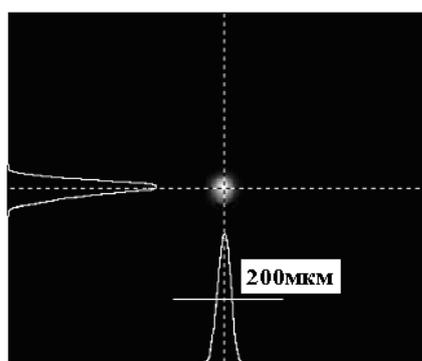
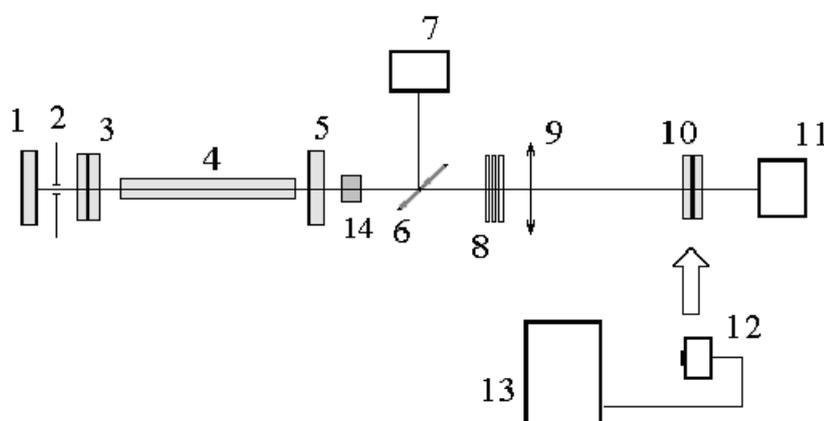


Рис. 2.2. Экспериментальная схема определения лучевой прочности: 1–5 – лазер, где 1 – “глухое” зеркало, 2 – диафрагма, 3 – ППЛЗ, 4 – ИАГ, 5 – выходное зеркало; 6 – светоделитель, 7, 11 – фотодиоды, 8 – нейтральные светофильтры, 9 – линза, 10 – исследуемый образец, 12 – CCD камера, осциллограф, 14 – нелинейный кристалл КТР; б – сечение пучка света в месте установки образца.

РАЗДЕЛ 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛИУРЕТАНОВОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ АЛИФАТИЧЕСКОГО ДИИЗОЦИАНАТА В КАЧЕСТВЕ АКТИВНОЙ СРЕДЫ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРА НА КРАСИТЕЛЯХ

Несмотря на то, что ПУ как возможные потенциальные матрицы в твердотельных устройствах квантовой электроники на органических красителях в последнее время активно используется [52, 54, 98, 135-138], в литературе отсутствуют анализ и системный подход к таким матрицам. Составы используемых ПУ в основном не раскрыты [28] либо используются ПУ на основе ароматического диизоцианата [81, 139]. Малоизучены вопросы по влиянию красителей на процесс формирования таких матриц и их физико-химические свойства, а также влияние оптических, физико-химических свойств матриц на фото-физические свойства самих химически связанных с матрицей красителей. В связи с этим нами было проведено исследование ПУ на основе алифатического диизоцианата, поскольку известно, что они имеют хорошую оптическую прозрачность в широком диапазоне длин волн, захватывая и УФ область.

Для проведения таких исследований была апробирована алифатическая полиуретановая матрица на основе ПДА 800, ГМДИ, ТМП (ПУ-1), а в качестве матрицы сравнения был выбран хорошо изученный для таких целей полиуретанакрилат на основе олигооксипропиленгликоля ММ 2000, толуилендиизоцианата и гидроксиэтилметакрилата [39, 67].

Апробация проводилась при использовании хорошо изученного красителя Rh6G [97, 98] и РМ567, РМ597, который характеризуется достаточно высокими рабочими характеристиками как в жидких [10, 20], так и в твердых средах [97-99, 151].

Были изучены спектральные и фотофизические характеристики красителей в выбранных матрицах.

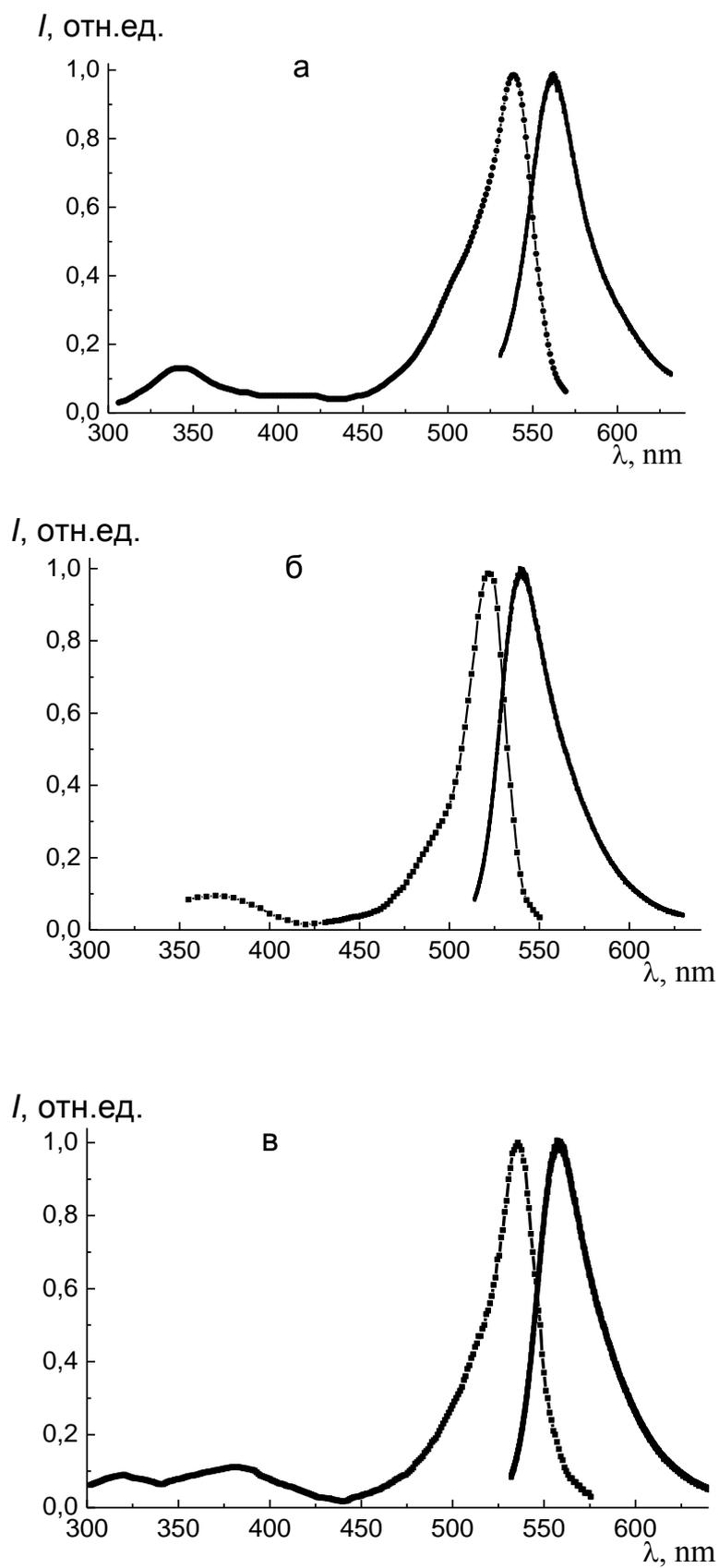


Рис. 3.1. Спектры поглощения и люминесценции красителей: а – R6G, б – PM567, в – PM597 в ПУ-1.

Электронные спектры поглощения красителей Rh6G, PM567 и PM597 в полимерной матрице ПУ-1 при их содержании 4×10^{-4} представлены на рис. 3.1. Как видно из рис. 3.1, они характеризуются интенсивным основным максимумом поглощения в области 540нм, 520нм и 535нм для Rh6G, PM567 и PM597 соответственно. В спектрах поглощения исследованных красителей в области 300-400нм имеется довольно интенсивное поглощение (рис.3.1). Исходя из этого, можно заключить, что при облучении УФ-излучением в фотохимическом разложении промотирующую роль играют электронные переходы в высшие возбужденные состояния. Высшие возбужденные электронные состояния красителей могут безизлучательно дезактивироваться в процессе колебательной релаксации и внутренней конверсии через высоковозбужденные колебательные состояния полимеров с образованием свободных радикалов, которые способствуют разрушению молекул красителей. Из рис. 3.1 также следует, что существенного расширения спектров люминесценции не наблюдается. Это является свидетельством того, что агрегация молекул красителя отсутствует [152]. Сравнительный анализ с аналогичными спектрами в метаноле, этаноле как растворителях, используемых в качестве среды в жидкостных лазерах на красителях, и ПУА [39, 53] указывает на отсутствие отличительных особенностей спектрально-люминесцентных свойств исследованных красителей в ПУ-1.

Поглощение и люминесценция красителей практически соответствуют таковым в спиртах, за исключением батохромного сдвига, характерного для твердотельных матриц. Важной эксплуатационной характеристикой для лазерных элементов на красителях является фотостойкость последних. На рис. 3.2 приведена зависимость фотодеструкции красителей R6G, PM567 и PM597 в ПУ-1 и ПУА-матрицах от дозы облучения ртутной лампой, когда возможен переход электронов в молекуле красителей из основного в возбужденное состояние. $S_0 \rightarrow S_2, S_3$. Видно, что их фотостойкость в алифатическом ПУ (кривые 4, 5, 6)

значительно выше, чем в ПУА-матрице (кривые 1, 2, 3), где фотораспад красителей происходит достаточно быстро. Быстрый распад красителей в ПУА может быть обусловлен присутствием свободных радикалов в таких системах, которые сохраняются в отвержденных пленках, получаемых свободной радикальной фотополимеризацией [91].

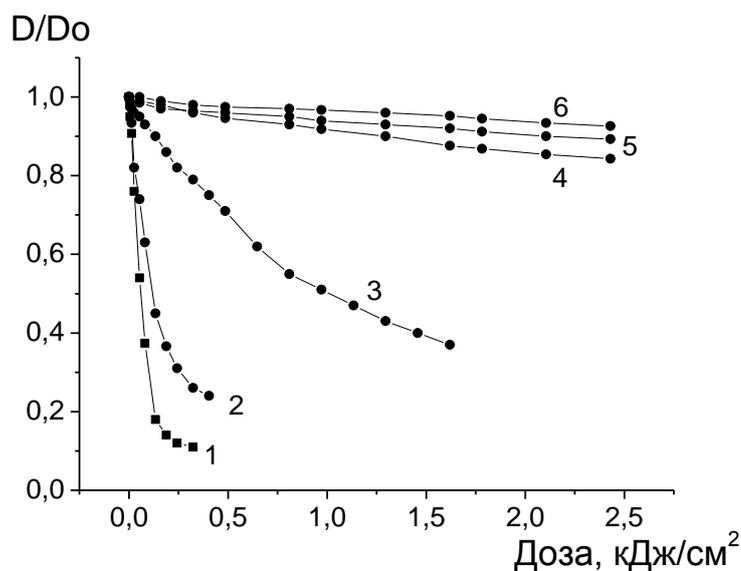


Рис. 3.2. Кинетические кривые обесцвечивания красителей 1,5 – РМ567, 2,6 – РМ597, Rh6G – 3,4 в ПУА (1,2,3) и ПУ-1 (4,5,6) при облучении ртутной лампой ДРК-120.

Для доказательства этого утверждения было проведено исследование фотостойкости красителей в олигоуретанакрилате в тех же условиях. На рис. 3.3 приведены зависимости оптической плотности от дозы облучения красителей в ПУА и олигоуретане. Из рис. 3.3 видно, что фотостойкость красителей в олигоуретане на порядок выше, чем в ПУА (рис.3.2(1,2,3)). Эти исследования указывают на решающий фактор в фотостойкости красителей – присутствие в первом случае (и отсутствие во втором) радикалов в полимерной матрице. Отверждение ПУ-1 осуществлялось по реакции полиприсоединения, при которой исключается появление радикалов в полимерной среде, что и обусловило их высокую фотостойкость при облучении указанной лампой.

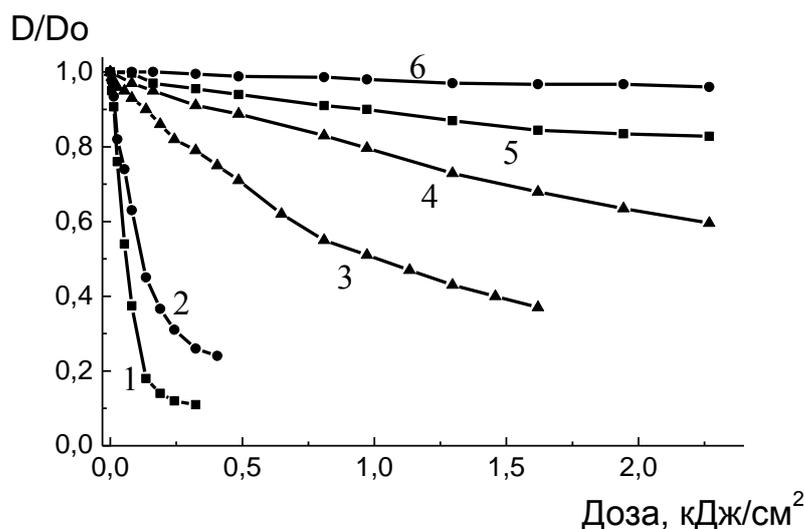


Рис. 3.3. Кинетические кривые обесцвечивания красителей 1,5 – PM567, 2,6 – PM597, Rh6G – 3,4 в ПУА (1,2,3) и ОУА (4,5,6) при облучении ртутной лампой ДРК-120.

Фотостойкость красителя оценивали по дозе облучения, при которой оптическая плотность образца падает в 2 раза. Полученные данные представлены в таблице 3.1. Из таблицы 3.1 и рис 3.2 видно, что при облучении лампой ДРК-120 полимерных образцов на основе ПУ-1 (рис.3.2 табл. 3.1) имеет место многократное увеличение фотостойкости окрашенных образцов.

Следует также отметить, что при изготовлении активных элементов с полимерной матрицей ПУА обнаружено, что в процессе радикальной полимеризации исходная концентрация красителя (в ходе отвердения) уменьшается на величину, приведенную в таблице 3.1.

Этот факт был учтен (путем соответствующего увеличения исходной концентрации красителя в олигомере) при изготовлении рабочих образцов для проведения ресурсных испытаний. Деструкция красителей приводит к образованию продуктов распада, поглощение которых находится в области люминесценции, что обуславливает уменьшение эффективности генерации

[19, 71]. При отверждении полимерной матрицы на основе АПУ таких изменений исходной концентрации красителя не обнаружено.

Таблица 3.1

Фотостойкость красителей в матрицах ПУА и ПУ

Образцы с красителем	Доза* облучения лампой, кДж/см ²	Доза* облучения лазером, кДж/см ²	Уменьшение исходной концентрации красителя при полимеризации, %
Rh6G в ПУА	1,01	0,63	12
Rh6G в ОУА	2,89		
Rh6G в ПУ-1	8,60	2,00	0
PM567 в ПУА	0,06	3,2	19
PM567 в ОУА	7,14		
PM567 в ПУ-1	12,43	12,28	0
PM597 в ПУА	0,12	1,51	17
PM597 в ОУА	21,23		
PM597 в ПУ-1	25,19	6,17	0

*при которой D_0 уменьшается 2 раза

Были изучены фотостойкости красителей, введенных в ПУ-1 при облучении непрерывным лазером, при котором имеет место электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$. Результаты представлены на рисунке 3.4, где кривые (1) относятся к матрице на основе ПУА, а (2) соответственно на ПУ-1.

Многочисленные значения дозы облучения, при которой начальная плотность уменьшалась в два раза, также представлены в таблице 3.1. Приведенные результаты показывают существенное системное увеличение фотостойкости исследованных красителей при переходе от ПУА к ПУ-1.

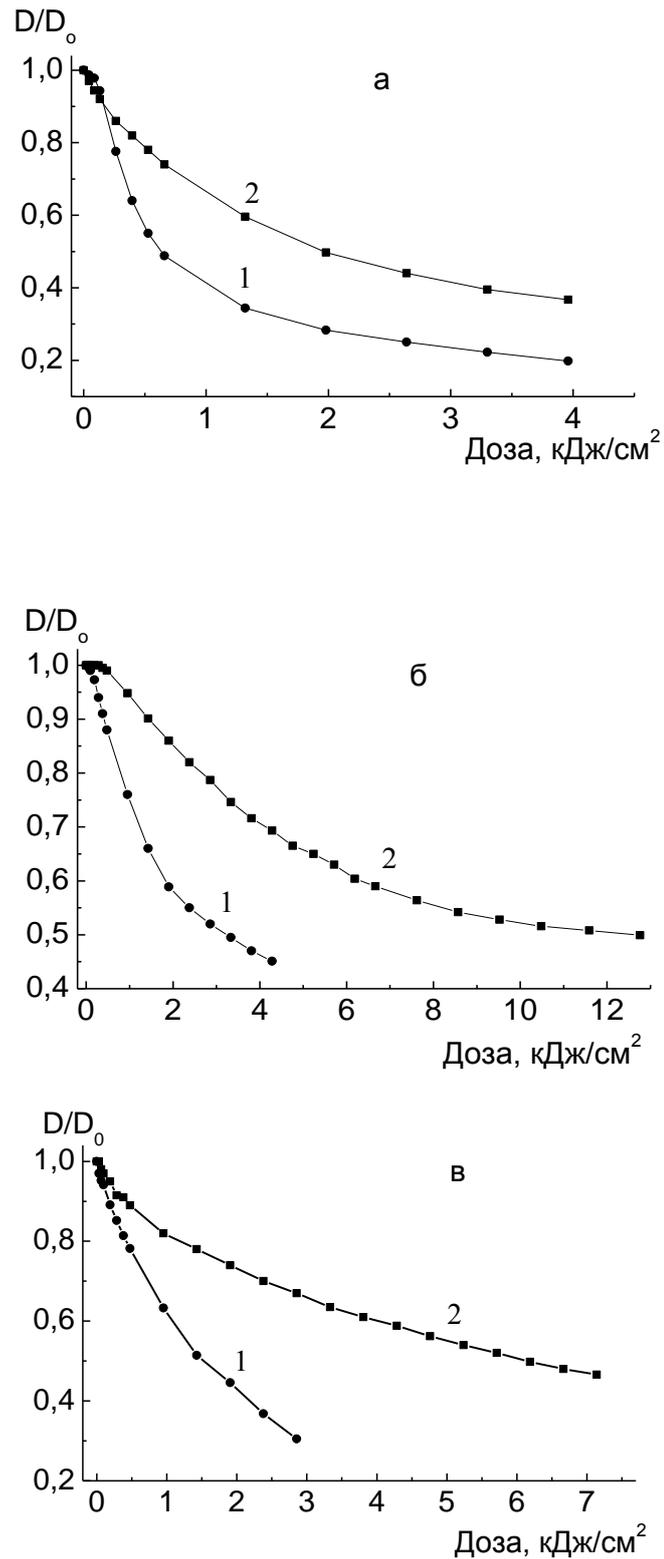


Рис. 3.4. Кинетические кривые обесцвечивания красителя а – Rh6G, б – PM567, в – PM597 в ПУА (1) и ПУ-1 (2) при облучении лазером (532 нм).

Для прогнозирования перспективности применения исследованной матрицы в лазерах на красителях были проведены ресурсные испытания.

Ресурсные зависимости η_i , как функции преобразования излучения накачки в генерацию от числа импульсов N приведены на рис. 3.5.

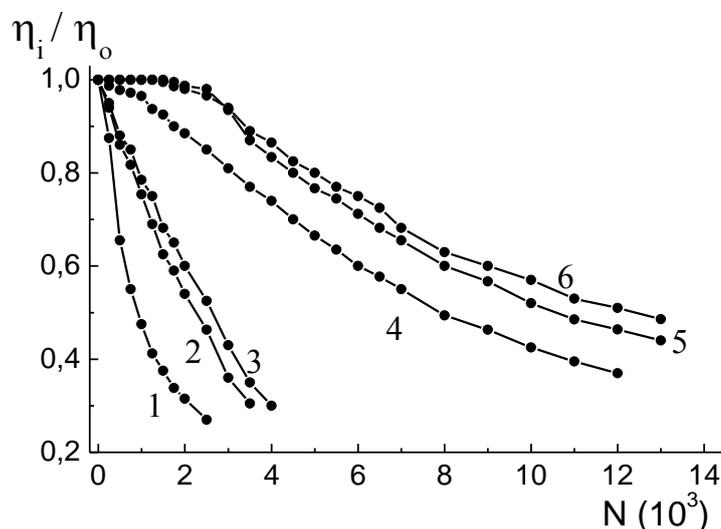


Рис. 3.5. Нормированные ресурсные зависимости эффективности генерации от числа импульсов: 1, 4 – Rh6G; 2, 5 – PM567; 3, 6 – PM597 в ПУА (1, 2, 3) и ПУ-1 (4, 5, 6).

Таблица 3.2

Основные генерационные характеристики активных элементов

Активный элемент	Исходная эффективность генерации, η_0	Число импульсов, при котором η_0 снижается в два раза, N
R6G в ПУА	28	900
R6G в ПУ-1	34	7880
PM567 в ПУА	63	2240
PM567 в ПУ-1	78	10620
PM597 в ПУА	56	2620
PM597 в ПУ-1	76	12380

Эффективность преобразования определена как отношение энергии лазера на красителях к энергии накачки. Уменьшение η_i на всех образцах с

ростом N происходило по причине обесцвечивания красителя без повреждения полимерной матрицы.

Для выбранных красителей получено системное увеличение ресурса работы активных элементов на ПУ-1 в сравнении с ПУА (табл.3.2). Как видно из таблицы, в лазере на ПУ-1 имеет место увеличение исходной эффективности η_0 для красителей Rh6G и PM567 в 1,2 раза, а для PM597 в 1,4 раза по отношению к элементам из ПУА. Увеличение эффективности связано с отсутствием в ПУ-1 продуктов разложения, которые образуются на стадии полимеризации в ПУА [17, 24]. Число импульсов N , при котором η/η_0 понижается вдвое (табл.3.2), в ПУ-1 для красителей PM 567 и PM 597 в 4,7 раз, а для Rh6G в 8,8 раз выше, чем для тех же красителей введенных в ПУА.

Проведенные исследования по определению эффективности полимерной матрицы ПУ-1 на основе алифатического полиуретана для лазерных активных элементов на красителях показали, что, во-первых, спектральные свойства ксантенового и пиррометеновых красителей в ней не отличаются от элементов в жидких средах (метанол, этанол); во-вторых, по фотостойкости, эффективности и ресурсу работы лазерные активные элементы на ПУ-1 значительно превосходят таковые на основе других, наиболее употребляемых для этих целей, полимерных матриц, получаемых радикальной полимеризацией (ПУА и соответственно ПММА). Результаты работы позволяют сделать заключение о перспективности использования активных лазерных сред на основе алифатического полиуретана для создания перестраиваемых лазеров на красителях. На основании полученных результатов для проведения более системных и детальных исследований нами был выбран ряд ПУ на основе алифатического диизоцианата – ГМДИ, отличающихся природой, ММ и функциональностью олигоэфирного блока. Для сравнения были взяты ПУ на основе ТДИ и широко используемый для этих целей ПУА [39, 67].

РАЗДЕЛ 4

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, ПОЛЯРНОСТЬ И ЛУЧЕВАЯ ПРОЧНОСТЬ ИСХОДНЫХ ПУ-МАТРИЦ

Важными характеристиками для полимеров, которые определяют возможность и эффективность использования их как среды в твердотельных лазерных элементах на красителях, являются, главным образом, их оптические свойства, полярность и лучевая стойкость. Поэтому цель данного раздела изучение этих свойств в зависимости от химического строения и состава полимера.

4.1. Оптические свойства полиуретанов

На рис. 4.1 приведены электронные спектры пропускания использованных полиуретановых матриц и полиуретанакрилата.

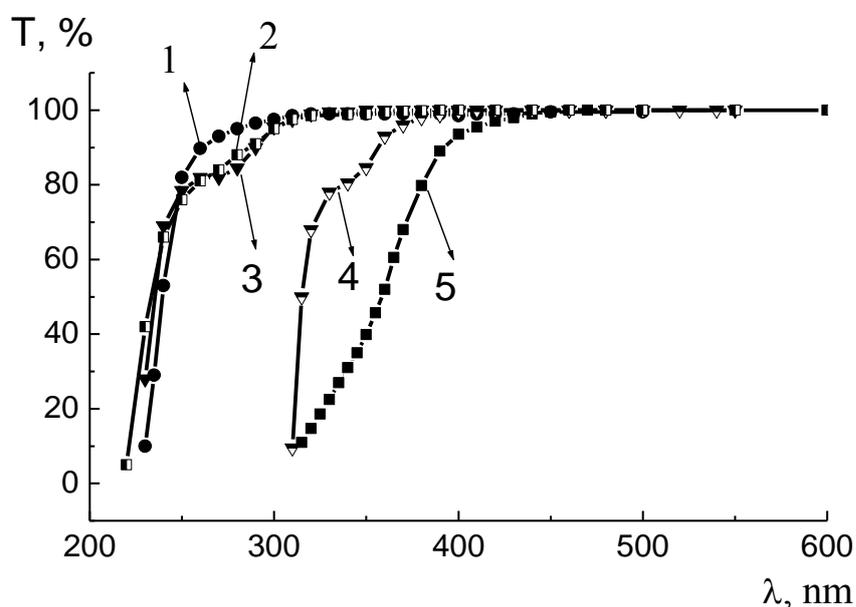


Рис. 4.1. Спектры пропускания полимерных матриц: 1 – ПУ-1, 2 – ПУ-2, 3 – ПУ-3, 4 – ПУ-4, 5 – ПУА.

Из приведенных спектров на рис. 4.1 и табл. 4.1 видно, что ПУ на основе алифатических диизоцианатов имеют высокую прозрачность в широком спектральном диапазоне 260-2200 нм, который охватывает практически всю область, где функционируют лазеры на красителях.

Таблица 4.1

Оптические параметры ПУ и ПУА

Полимер	Коротковолновый край <i>поглощения</i> (уровень 50%), $\lambda_{0,5}$, нм
ПУ-1	240
ПУ-2	235
ПУ-3	235
ПУ-4	315
ПУА	360

В отличие от алифатических ПУ, у ПУ с диизоцианатной компонентой ТДИ и ПУА коротковолновый край прозрачности сдвинут в длинноволновую часть спектра. Причиной наблюдаемых сдвигов является присутствие в молекуле последних бензольных колец, поглощающих в этой области. Коротковолновый край электронных спектров пропускания ПУ-ов на основе алифатического диизоцианата (рис 4.1, кривые 1-4, табл. 4.1) указывает на возможность их использования в активных элементах с накачкой классическими когерентными источниками от эксимерного лазера ($\lambda_p=308\text{нм}$) до более длинноволновых, и наилучшими для этих целей будут ПУ-3 и ПУ-1, для изготовления активных сред в ближнем ультрафиолете полиуретан на основе ароматического диизоцианата и ПУА не могут быть применимы.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют об увеличении диапазона прозрачности для алифатических ПУ по сравнению

с ароматическими, что позволит расширить границу использования лазерных элементов на красителях в УФ-области.

4.2. Функция полярности полиуретанов

Хорошо известно, что фотохимические процессы в красителях зависят от свойств среды, в которой они растворены. К таким свойствам относятся диэлектрическая проницаемость и значения коэффициента преломления. Наиболее важным в этом отношении является полярность среды, которая может изменять положение полосы поглощения или испускания молекулы красителя по сольватирующему механизму [153, 154]. Определение функции полярности оказалось важным, так как этот параметр, как будет показано ниже, может определять фотофизические свойства введенных в матрицу красителей.

С опорой на теоретические представления Бакшиева (1) и Кавски-Чамма-Виаллета (2) [154] были оценены функции полярности всех исходных ПУ-матриц и ПУА. Оценка проводилась согласно уравнениям соответственно:

Функция Бакшиева:

$$F_1(\varepsilon, n) = \frac{2n^2 + 1}{n^2 + 2} \left[\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right] \quad (4.1),$$

а также функция Кавски-Чамма-Виаллет:

$$F_2(\varepsilon, n) = \frac{1}{2} F_1 + \frac{3}{2} \frac{(n^4 - 1)}{(n^2 + 2)^2} \quad (4.2),$$

где F_1 и F_2 - функции полярности среды;

n – показатель преломления;

ε – диэлектрическая проницаемость.

Из уравнений следует, что функция полярности среды будет определяться диэлектрической проницаемостью и показателем

преломления. Чем она выше, тем больше сольватирующая способность, препятствующая ассоциации молекул красителей, что, как будет показано ниже, улучшает фотофизические свойства красителей.

Измерение величины показателя преломления n и диэлектрической проницаемости ϵ полимерных матриц приведены в Таблице 4.2. Тут же приведены рассчитанные согласно формул (1) и (2) функции полярности $F_1(\epsilon, n)$ и $F_2(\epsilon, n)$.

Таблица 4.2

Функции полярности полимеров

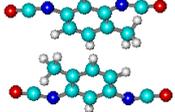
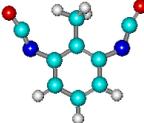
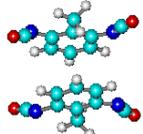
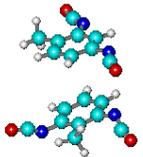
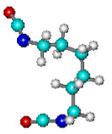
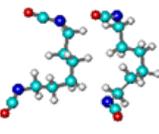
Полимер	n	ϵ	$F_1(\epsilon, n)$	$F_2(\epsilon, n)$
ПУ-1	1,4898	8,8	0,5584	0,61
ПУ-2	1,4900	11,2	0,6234	0,6426
ПУ-3	1,4708	8,2	0,5456	0,5912
ПУ-4	1,5002	6,6	0,4620	0,5685
ПУА	1,4870	4,1	0,2840	0,471

Из Таблицы 4.2 следует, что величины n и ϵ для различных полиуретанов отличаются. Изменения диэлектрической проницаемости и показателя преломления закономерны и определяются присутствием и количеством в них тех или иных функциональных групп (бензольных колец, уретановых и сложноэфирных групп) [155]. Наибольшее содержание полярных уретановых групп в ПУ-2 является причиной максимального значения ϵ . Присутствие дополнительных сложноэфирных групп в ПУ-1 также способствуют более высокому значению ϵ по сравнению с ПУ-3. Для полиуретанов с одинаковой гликолевой компонентой и отличающихся диизоцианатным фрагментом – на основе ТДИ (ПУ-4) и на основе ГМДИ (ПУ-3) – различие в ϵ можно связать с различием в полярности изоцианатной компоненты. Согласно данным полуимперических квантово-химических расчетов с оптимизацией при помощи метода РМЗ молекулярный дипольный момент изолированных

диизоцианатов и их димерных ассоциатов может принимать значения от 0,11Д до 6,71Д в зависимости от конформационной гибкости молекул (табл. 4.3). Гибкость метиленовой цепочки ГМДИ является благоприятным фактором для достижения упаковки с максимальным молекулярным дипольным моментом. В случае ТДИ такая упаковка исключена.

Таблица 4.3

**Молекулярный дипольный момент изолированных
диизоцианатов и их димерных ассоциатов**

Система	Конформация	μ , Д	Система	Конформац ия	μ , Д
2,4-ТДИ		2,34	2,4-ТДИ+ 2,4-ТДИ		0,26
2,6-ТДИ		1,08	2,6-ТДИ+ 2,6-ТДИ		0,11
ГМДИ- ленейный		0,98	2,4-ТДИ+ 2,6-ТДИ		1,87
Система		3,97	ГМДИ+ ГМДИ		6,71

Таким образом, при оценке функции полярности, зависящей от показателя преломления и диэлектрической проницаемости, важным является как количество, так и взаимное расположение полярных групп в полимере. По рассчитанным значениям функции полярности исследуемые ПУ можно расположить в ряд: ПУ-2 > ПУ-1 > ПУ-3 > ПУ-4.

4.3. Особенности поведения полиуретановых матриц в активных твердотельных лазерных элементах на красителях при облучении

При испытании полимерных матриц в твердотельных лазерных устройствах (активные элементы или пассивные затворы) важной характеристикой являются их стабильность и устойчивость к облучению.

Фотохимические превращения происходят в полимере под действием ультрафиолетового ($180 < \lambda < 400 \text{ нм}$) и видимого света ($400 < \lambda < 800 \text{ нм}$), если полимер содержит химические связи или группы, поглощающие свет в этих областях спектра (так называемые хромофорные группы). При поглощении фотона хромофорные группы переходят в возбужденное состояние, энергия которого может превысить энергию диссоциации химической связи. В этом случае связь диссоциирует с образованием радикалов, которые вызывают вторичные, так называемые темновые, фотохимические реакции распада, деполимеризации, изомеризации, передачи цепи и т.д. Следует иметь в виду, что возбужденные хромофорные группы могут дезактивироваться, поэтому квантовый выход (отношение числа квантов, вызвавших реакцию, к общему числу поглощенных квантов) обычно очень мал, порядка 10^{-4} .

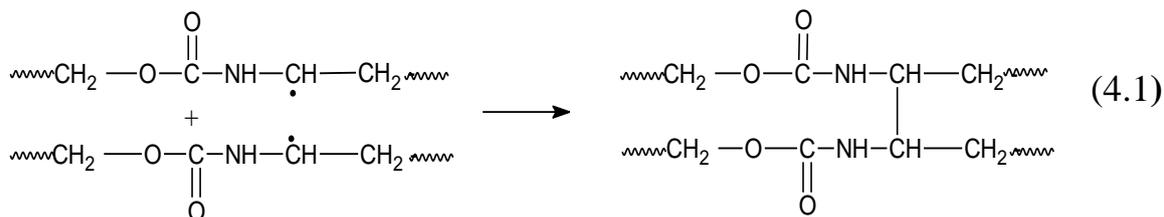
Влияние облучения ртутной лампы на ПУ-матрицы оценивали по изменению ИК-спектров НПВО, снятых с двух сторон пленки. Поскольку проходящие процессы фото-окислительной деструкции с необлучаемой стороны менее выражены, детальный анализ был проведен с облученной стороны пленок.

Остановимся на каждой матрице отдельно.

ПУ-2

Следует ожидать, что вследствие меньшей ММ в ряду используемых олигоэфиров и его трехфункциональности величина отрезков между узлами сшивки M_c будет наименьшей. Согласно литературным данным [156] в густосшитых системах окислительные процессы проходят

значительно медленнее и, видимо, сопровождаются не только деструкцией, но рекомбинацией макрорадикалов:



С этим могут быть связаны изменения вязкоупругих характеристик. На рис. 4.2 приведены температурные зависимости $\text{tg} \delta$ и E' для матрицы ПУ-2 до и после облучения.

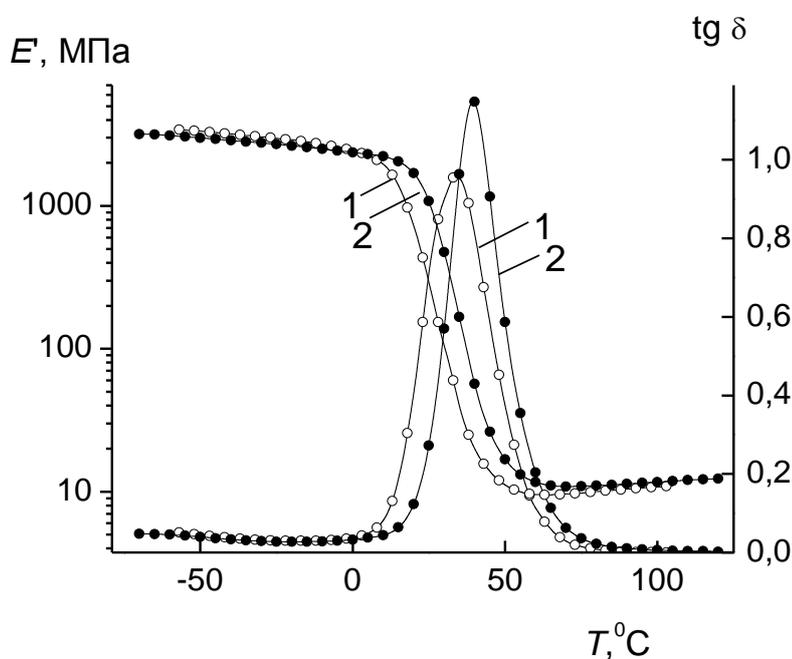


Рис. 4.2. Температурные зависимости $\text{tg} \delta$ и E' для ПУ-2 до облучения (1) и после облучения (2).

Исходная полиуретановая матрица ПУ-2 на основе ОПГ с $M_n=500$ и ГМДИ имеет $T_g=33^\circ\text{C}$, а ее облучение приводит к повышению значения T_g на 7°C и уменьшению M_c (табл. 4.4). Это подтверждает возрастание плотности сшивок в облученной ПУ-2 матрице из-за рекомбинации макрорадикалов в процессе окисления.

Таблица 4.4

Характеристики релаксационного перехода (T_c , $\text{tg}\delta_{\text{max}}$) и значения M_c для ПУ матриц до и после облучения

ПУ матрицы	облучение	T_c , °C	$\text{tg}\delta_{\text{max}}$	M_c
ПУ-2	до	33	0,97	960
ПУ-2	после	40	0,96	920
ПУ-3	до	-12	0,61	3100
ПУ-3	после	-	-	-
ПУ-1	до	-8	1,11	1800
ПУ-1	после	-5	0,97	2050
ПУ-4	до	-7	0,89	1960
ПУ-4	после	11	0,98	4030

Анализ ИК-спектров свидетельствует о прохождении окислительных процессов в ПУ-1 при облучении.

ИК-спектр исходной пленки содержит полосы, характерные для колебаний уретанового фрагмента $-(\text{NHCOO}-)$ макромолекул: Амид 1 ($\nu\text{C}=\text{O}$) 1695 см^{-1} , Амид 11 ($\delta\text{NH}+\nu\text{CN}$) с частотой 1526 см^{-1} , наблюдается также полоса валентных колебаний 3330 см^{-1} NH-групп, связанных водородной связью [157-159] (рис. 4.3, спектр 1).

После облучения в ИК-спектре (рис. 4.3, спектр 2) наиболее выражены следующие изменения: полоса Амид 1 уширяется, на низкочастотном «крыле» появляется полоса незначительной интенсивности при 1614 см^{-1} ; увеличивается интегральная интенсивность полосы валентных колебаний NH- групп при 3330 см^{-1} в основном за счет увеличения полуширины полосы, хотя максимум ее остается неизменным. Уширение полосы, по-видимому, связано с перераспределением сетки водородной связи и возможным образованием новых ассоциатов как с меньшей, так и большей энергией взаимодействия. В этой области

поглощают и ОН-группы, которые могут накапливаться в системе за счет процессов окисления.

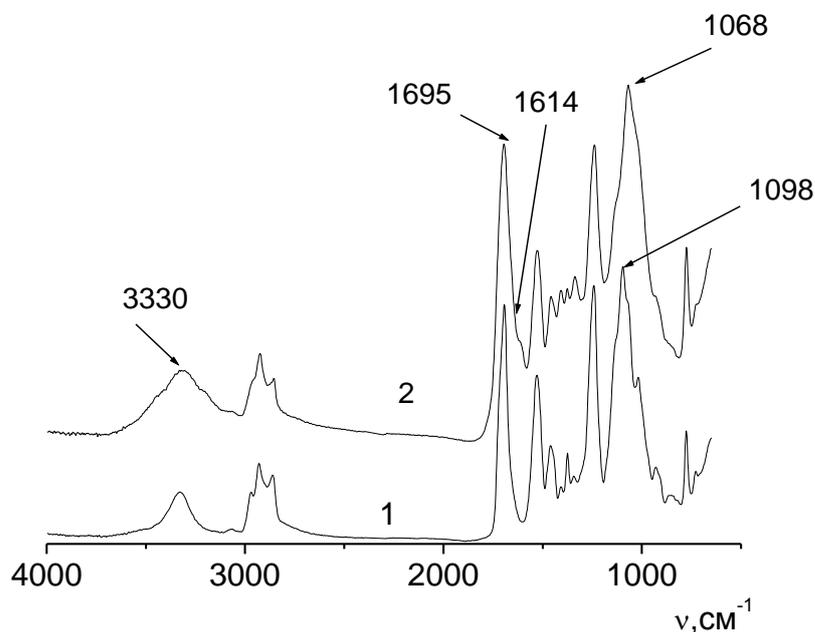


Рис. 4.3. ИК-спектры пленки ПУ-2:1-исходной , 2-с облученной стороны.

После облучения в ИК-спектре (рис. 4.3, спектр 2) наиболее выражены следующие изменения: полоса Амид 1 уширяется, на низкочастотном «крыле» появляется полоса незначительной интенсивности при 1614 cm^{-1} ; увеличивается интегральная интенсивность полосы валентных колебаний NH- групп при 3330 cm^{-1} в основном за счет увеличения полуширины полосы, хотя максимум ее остается неизменным. Уширение полосы, по-видимому, связано с перераспределением сетки водородной связи и возможным образованием новых ассоциатов как с меньшей, так и большей энергией взаимодействия. В этой области поглощают и ОН-группы, которые могут накапливаться в системе за счет процессов окисления.

Значительное перераспределение интенсивности полос наблюдается в диапазоне спектра 1000-1100 cm^{-1} (рис. 4.3, спектр 2), где лежат частоты симметричных и ассиметричных валентных колебаний простой эфирной

связи [157-159]. Интенсивная полоса с частотой 1098 см^{-1} , обусловленная ассиметричными валентными колебаниями $\nu(\text{C-O-C})$, в облученных пленках уширена, ее максимум смещен до 1068 см^{-1} . Изменения в диапазоне поглощения $1000\text{-}1100 \text{ см}^{-1}$, по-видимому, связаны с появлением в результате облучения гидроперекисных групп (COOH) либо спиртовых групп C-O(H) , колебания связей C-O которых лежит в области $1030\text{-}1050 \text{ см}^{-1}$ [157-159]. Перекисные и гидроперекисные группы легко распадаются до свободных радикалов и активизируют окисление полимера. Взаимодействие образовавшихся свободных радикалов со звеньями цепей полимера может привести к двум противоположным явлениям: сшиванию цепей полимера (при малых концентрациях кислорода) и разложению (при высоких концентрациях кислорода) [84]. В нашем случае протекает реакция взаимодействия радикалов с кислородом, которая конкурирует с их рекомбинацией, инициируя при этом фотоокисление. Такая реакция известна как реакция Норриша второго типа [160].

ПУ-3

В ПУ-3 олигоэфирной составляющей является бифункциональный ОПГ-1000 с большей ММ относительно ПУ-2, следствием чего может быть меньшая плотность сшивки. Это приводит к прохождению в образце более глубоких деструктивных процессов при одинаковой дозе облучения с ПУ-2. Как полагают авторы [161], в подобных системах свободно-радикальные реакции приводят к деструкции полимера.

После облучения пленка ПУ-3 становится настолько мягкой и рыхлой, что корректное измерение динамических механических показателей в режиме растяжения становится невозможным (рис. 4.4).

ИК-спектры облученного и необлученного ПУ-3 (рис. 4.5) отличаются только изменениями в частотном диапазоне $3550\text{-}3350 \text{ см}^{-1}$. Вследствие образования и наложения новой полосы при 3525 см^{-1} наблюдается значительное увеличение интегральной интенсивности. Видимо, эти изменения связаны с накоплением в результате разрушения пленки

гидроксильных групп. ОН-группы, судя по положению максимума 3525 см^{-1} , слабо ассоциированы (рис. 4.5, спектр 2).

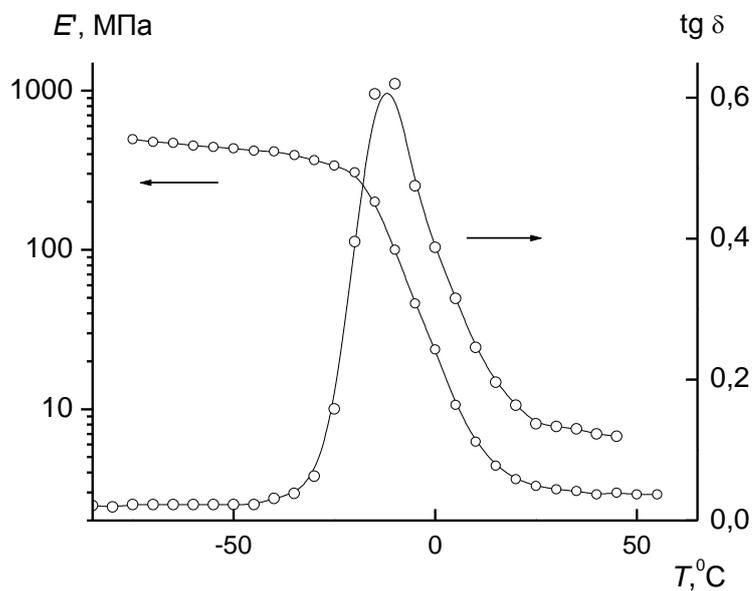


Рис. 4.4. Температурные зависимости $\text{tg}\delta$ и E' для ПУ-2.

Возможно, при облучении возникающие перекиси и гидроперекиси инициируют свободнорадикальные процессы с образованием фрагментов этого ПУ с концевыми ОН-группами

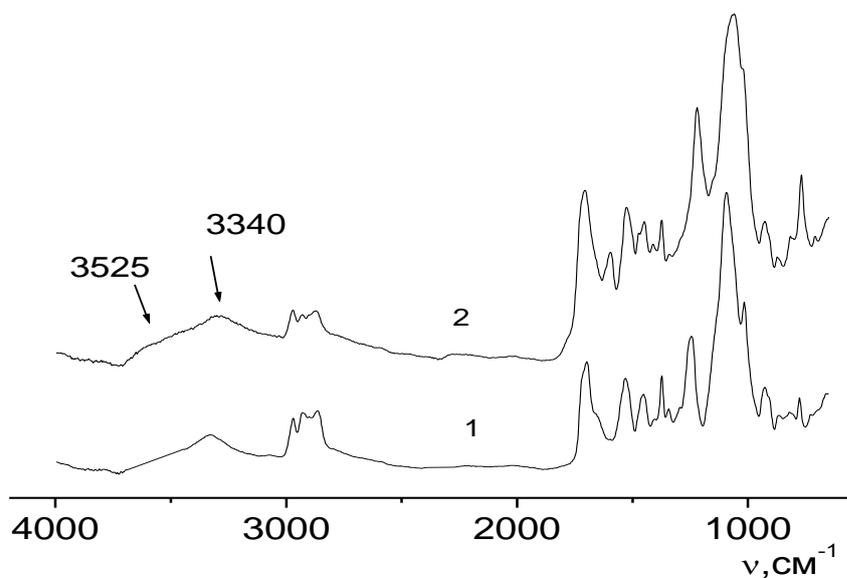


Рис. 4.5. ИК-спектры пленки ПУ-3 исходной (1), с облученной стороны (2).

ПУ-1

Из рис. 4.6 и табл. 4.4 следует, что облучение матрицы ПУ-1 на основе ГМДИ и ОДА с ММ 800 не столь существенно отражается на вязкоупругих характеристиках, хотя и сохраняется тенденция повышения T_c и увеличения значения M_c .

При замене в ПУ простого олигоэфира на сложный целесообразно сравнивать ПУ-1 с ПУ-3, в которых олигоэфирные составляющие бифункциональны и близки по молекулярной массе. Как следует из данных ДМА, после облучения значения T_c и M_c для ПУ-1 изменяется незначительно (табл. 4.4), в то время как матрица ПУ-3 в значительной мере подвержена деструкции. Полученные результаты хорошо согласуются с данными в работах [162, 163], где показано, что физико-механические свойства ПУ на основе сложных полиэфиров под действием света изменяются в меньшей степени.

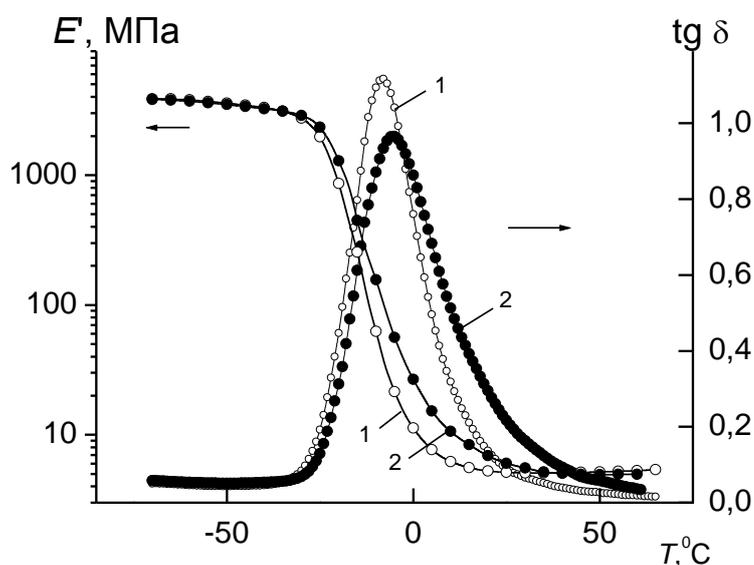


Рис. 4.6. Температурные зависимости $\text{tg} \delta$ и E' для ПУ-1 до облучения (1) и после облучения (2).

Проанализируем данные ИК-спектроскопии.

В ИК-спектре исходной пленки ПУ-1 полоса Амид1 ($\nu \text{C}=\text{O}$)- сложная, характеризующая колебания как уретановой группы (1702 см^{-1}), так и группы сложного полиэфира (частота 1720 см^{-1}) (рис.4.7, спектр 1) [157,

159]. К полосам, характеризующим колебания уретановой группы, относятся полоса Амид II 1528 см^{-1} ($\delta\text{ NH} + \nu\text{ CN}$), а также полоса 3330 см^{-1} (νNH -группы, связанные водородной связью). В области спектра $1080\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ лежат полосы характеризующие валентные колебания --C-O , C-O-C – групп олигоэфирного фрагмента [157, 158]. В ИК-спектрах облученных пленок (рис. 4.7, спектр 2) наблюдаются следующие изменения: карбонильная полоса при 1720 см^{-1} падает по интенсивности, в спектре определяется, в основном, полоса Амид I ($\nu\text{C=O}$) при 1702 см^{-1} , характеризующая колебания уретанового фрагмента. Также увеличивается полуширина полосы за счет появления низкочастотного «плеча» с максимумом 1614 см^{-1} (рис. 4.7, спектр 2).

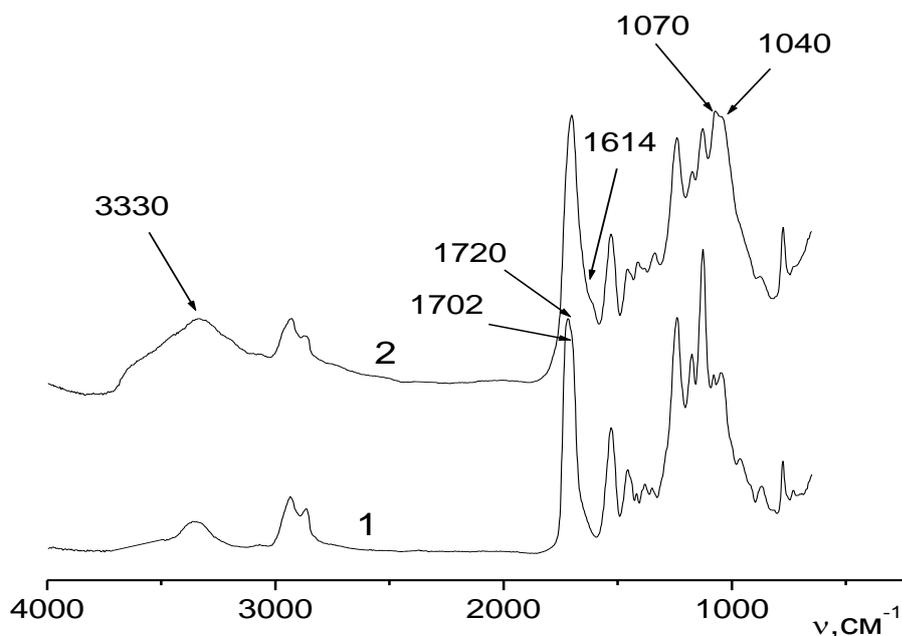


Рис. 4.7. ИК-спектры пленок ПУ-1 исходной (1) и облученной (2) стороны.

Существенно увеличивается интегральная интенсивность полосы 3330 см^{-1} (валентные колебания NH -групп). Это может указывать на перераспределение сетки водородных связей, возможно за счет появления в системе дополнительных протонодонорных OH -групп. Существенные изменения наблюдаются в области валентных колебаний групп --C-O-C

(полосы поглощения 1126, 1175, 1079, 1048 см^{-1}). Появляются дополнительные полосы 1070 см^{-1} и 1040 см^{-1} (рис.4.7, спектр 2). Из проведенных исследований можно предположить, что такое облучение прежде всего влияет на сложноэфирный фрагмент макромолекулы. Как и в случае ПУ-2, образуются гидроперекисные, возможны также карбоксильные либо спиртовые группы [158, 159].

ПУ-4

Известно, что наиболее распространенным типом полиуретановых матриц, используемых в активных лазерных элементах на органических красителях, являются ПУ на основе ароматических диизоцианатов [81, 139]. На рис. 4.8 приведены температурные зависимости $\text{tg}\delta$ и E' для матрицы ПУ-4, полученной на основе ОПГ-1000, ТДИ и ТМП.

Облучение ПУ-4 приводит к существенному повышению T_c (табл. 4.4), что свидетельствует об образовании дополнительных межмолекулярных или химических связей, связанных с рекомбинацией (сшиванием) макрорадикалов при фотоокислении. На эту особенность указывают авторы работ [161, 164, 165] и связывают ее с наличием бензольных колец. При этом отмечается увеличение гетерогенности материала, о чем свидетельствует расширение релаксационного перехода для облученной матрицы ПУ-4 (рис. 4.8, кривая 2).

Следует отметить, что после облучения пленка становится жестче, что подтверждается увеличением значений E' для облученной матрицы ПУ-4 (кривая 2) по сравнению с исходной (кривая 1) вплоть до высокоэластического состояния (выше 40 $^{\circ}\text{C}$), когда, наоборот, значения E' для облученной матрицы ПУ-4 становятся меньше, чем для исходной. Величина M_c для облученной пленки ПУ-4 почти в 2 раза больше, чем для исходной матрицы (табл. 4.4), что указывает на деструктивное влияние облучения. Таким образом, можно предположить, что при облучении ПУ-4 образующиеся в результате фотоокислительных процессов макрорадикалы

могут рекомбинировать и образовывать новую сетку межмолекулярных связей, которые при нагревании будут разрушаться.

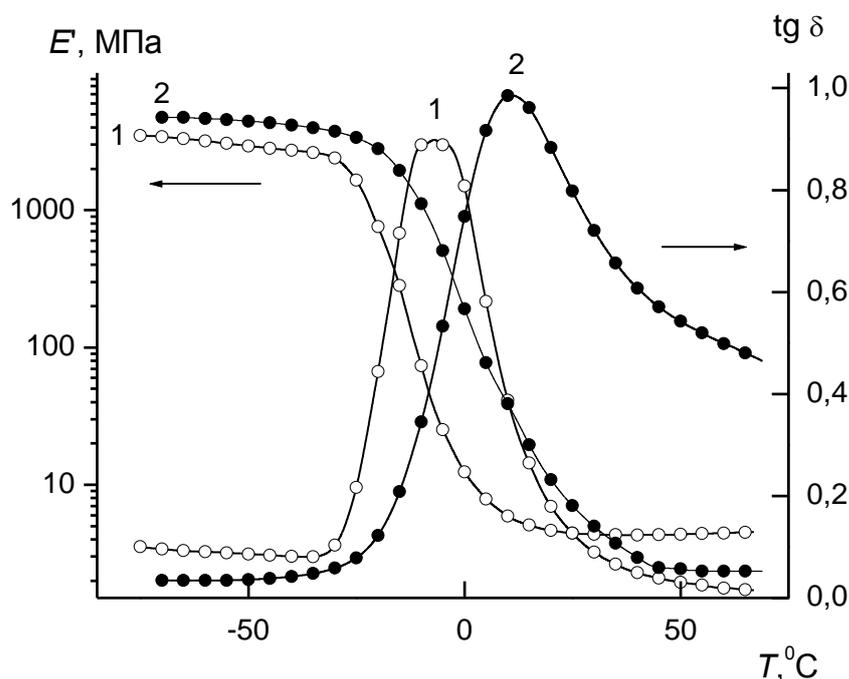


Рис. 4.8. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ и E' для ПУ-4 до облучения (1) и после облучения (2).

Наблюдаются и изменения в ИК-спектрах (рис. 4.9) облученного и необлученного образцов. Как видно из рис. 4.9, после облучения пленки в спектре 2 наблюдаются следующие изменения: имеет место существенное увеличение интегральной интенсивности и полуширины полосы 3295 см^{-1} , в результате чего она приобретает более расширенный контур, чем в спектре исходной пленки. Такие изменения могут свидетельствовать о перераспределении сетки водородных связей. Увеличение интенсивности полосы 3295 см^{-1} в диапазоне спектра $3400\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ может указывать на образование слабо ассоциированных NH-групп. Изменения в этом диапазоне спектра могут быть связаны также с образованием в процессе облучения гидроперекисных или гидроксильных групп [157, 158, 160]. Согласно существующим данным [157, 166] структура полиуретанов, синтезированных на основе ОПГ и ТДИ, состоит из термодинамически

несовместимых гибких и жестких сегментов (блоков), что приводит к фазовому разделению и образованию доменной структуры.

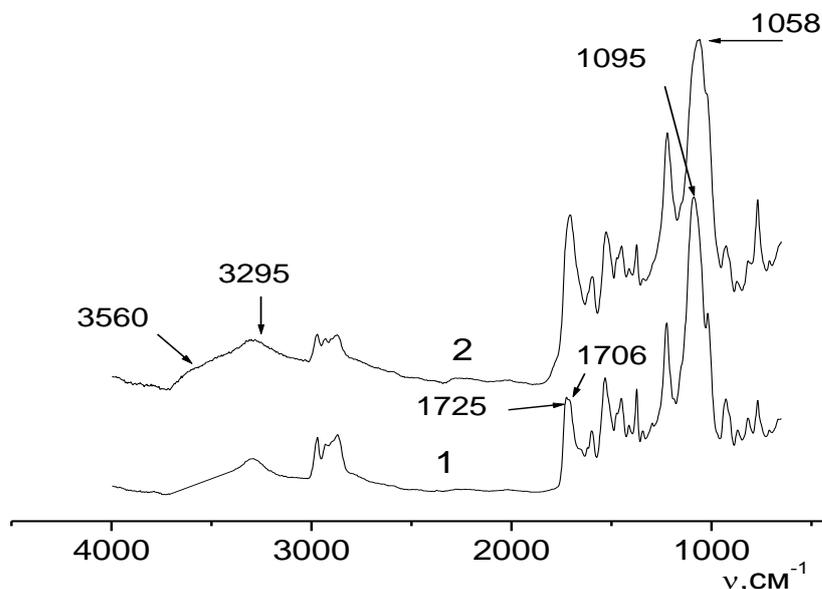


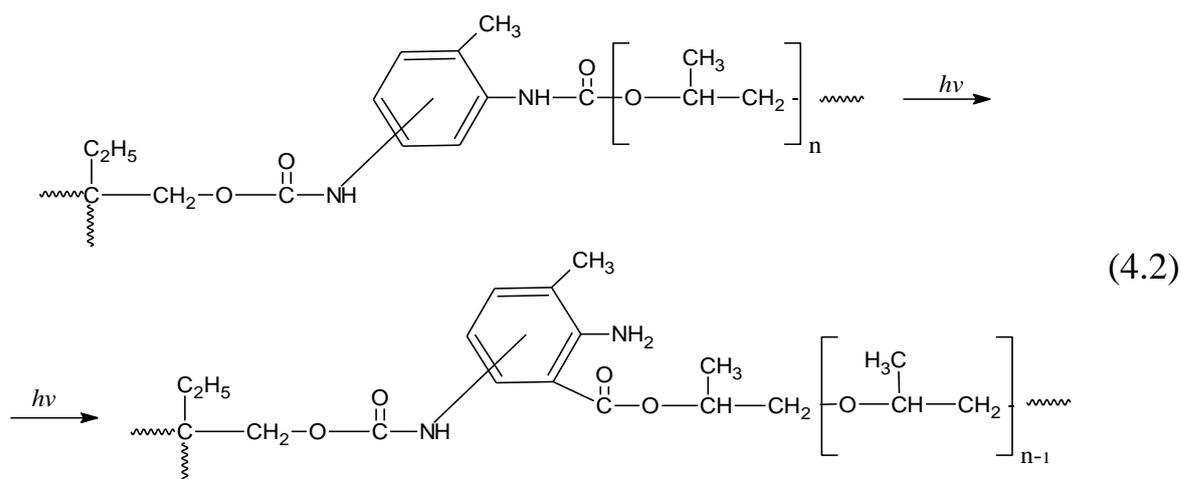
Рис. 4.9. ИК-спектры пленки ПУ-1 исходной (1) и с облученной стороны (2).

При этом полоса валентных колебаний Амид 1 ($C=O$)-уретановой группы имеет сложный вид, разделяясь на два компонента [157, 166, 167].

В исходной пленке ПУ-4 полоса Амид 1 ($\nu C=O$) расщепляется на две составляющих с максимумами 1725, 1711 cm^{-1} . Согласно данным [162, 166, 167] высокочастотная компонента (1725 cm^{-1}) наблюдаемого дублета, относится к поглощению свободных карбонильных групп, тогда как низкочастотная полоса (1711 cm^{-1}) относится к поглощению связанных карбонильных групп и характеризует, таким образом, самоассоциированные уретановые группы, находящиеся внутри жестких доменов (полоса 1711 cm^{-1}) [162, 166, 167]. В ИК-спектре облученной пленки относительная интенсивность полосы ($\nu C=O$) (рис.4.9, спектр 2) возрастает по отношению к этой же полосе в ИК-спектре исходной пленки, а компонента 1725 cm^{-1} не определяется. В спектре 2 полоса Амид 1 – это одиночная полоса с максимумом при 1706 cm^{-1} . По положению она соответствует полосе, характеризующей колебания карбонильных групп

(C=O), связанных водородной связью с NH-группами. По-видимому, в облученной пленке уретановые группы преимущественно самоассоциированы и находятся внутри жестких доменов. Поскольку контур этой полосы ассиметричный, имеет сложный характер, это может быть следствием наложения сильно перекрывающихся полос, относящихся к разным типам ассоциатов [157-159]. Изменение формы и интенсивности карбонильной полосы после облучения может быть связано с увеличением количества C=O-групп, что, по-видимому, обусловлено процессами окисления (рис. 4.9, спектр 2).

Кроме того, при таком широком волновом диапазоне спектра излучения используемой ртутной лампы не исключено превращение (перегруппировка) Фриса, проходящее при $\lambda < 300$ нм [160].



В результате такой перегруппировки возникают амино- и сложноэфирная группы, что также может сказаться на наблюдаемых изменениях в ИК-спектре облученной пленки. Так, увеличение относительной интенсивности полосы Амид I в ИК-спектрах облученных пленок может свидетельствовать о появлении сложноэфирных групп.

Диапазон спектра, характеризующий колебания групп -C-O-C-, меняется следующим образом: полоса ассиметричных валентных

колебаний этой группы в необлученной пленке достаточно узкая и интенсивная с максимумом 1095 см^{-1} (рис. 4.9, спектр 1). В ИК-спектре облученной пленки (рис. 4.9, спектр 2) наблюдается интенсивная, расширенная полоса с максимумом 1057 см^{-1} . Такие изменения связаны, по-видимому, с появлением дополнительных взаимоперекрывающихся полос, может, за счет образования в результате облучения перекисных групп (СОО) и гидроперекисных групп [160].

Еще одним подтверждением прохождения описанных выше фотоокислительных процессов может свидетельствовать значительный сдвиг электронных спектров пропускания облученных пленок (рис. 4.10, спектр 3) относительно спектров необлученных (рис. 4.10, спектр 1).

Для того чтобы уменьшить негативное влияние кислорода воздуха и повысить стабильность ПУ-матриц, возникает необходимость защиты их поверхности.

Известно [81], что одним из эффективных способов защиты от влияния кислорода воздуха полимерных пленок является конструкция триплекса, в котором слой полимера с красителем ограничен обработанными подложками из стекла, кварца или сапфира, или мультиплекс, в котором число фотополимерных слоев, ограниченных подложками, составляет два или более. Такая конструкция устраняет необходимость оптико-механической обработки поверхности полимера, которая для эластомеров трудновыполнима, и улучшает теплоотвод из активной зоны благодаря более высокой теплопроводности стекла (тем более сапфира) и дополнительной теплоемкости образца. Это может быть использовано при лазерной накачке. Незначительные изменения в электронных спектрах пропускания зачищенных (рис. 4.10, спектр 2) пленок могут свидетельствовать об увеличении фотостойкости исследуемых ПУ-пленок по сравнению с незащищенными (рис. 4.10, спектр 3).

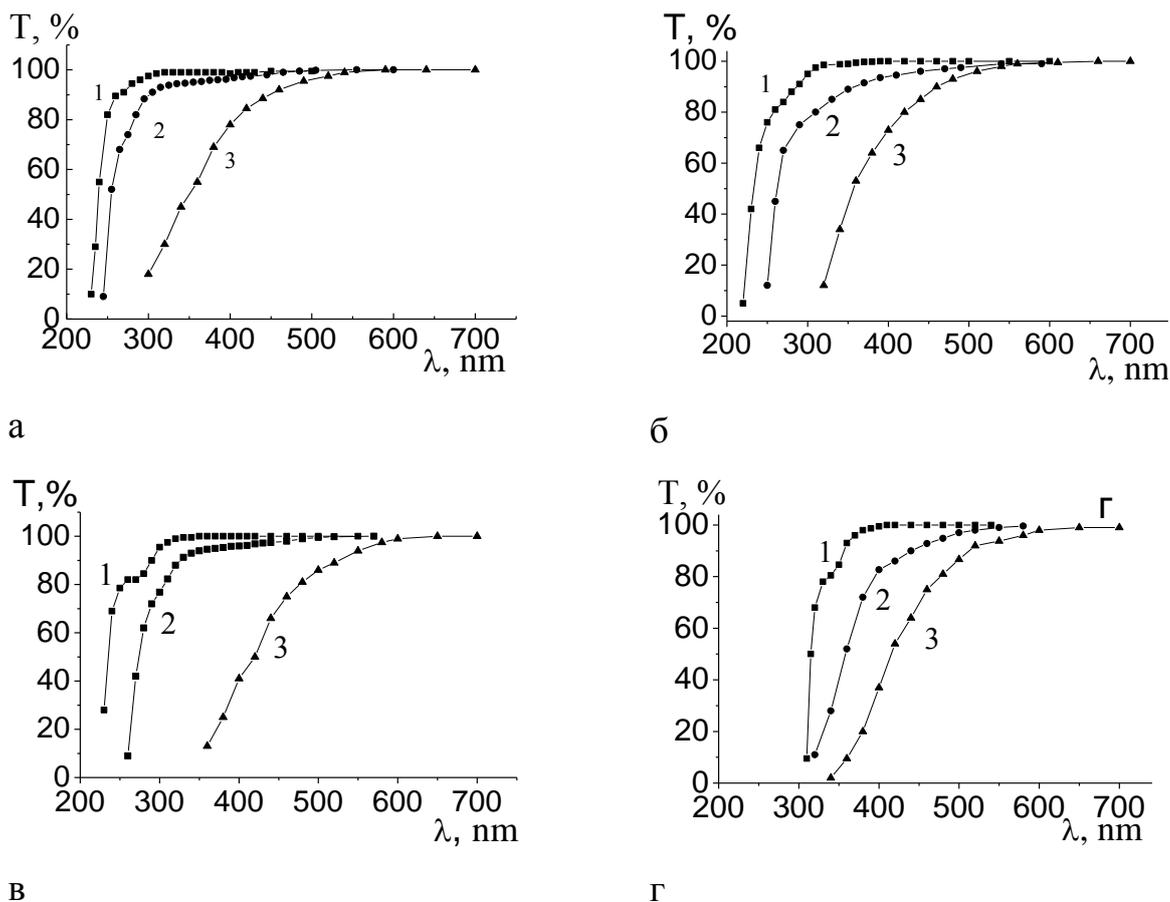


Рис. 4.10. Спектры пропускания ПУ-1(а), ПУ-2 (б), ПУ-3 (в), ПУ-4 (г) между кварцевыми стеклами до облучения(1), между кварцевыми стеклами (2) и свободная пленка после облучения (3).

Таким образом, проведенные исследования показали, что при выбранной дозе облучении ртутной лампой проходят фотоокислительные процессы в большей или меньшей степени во всех исследуемых полиуретанах. На основании полученных данных по стойкости к облучению ПУ можно расположить в следующий ряд:

$$\text{ПУ-2} > \text{ПУ-1} > \text{ПУ-4} > \text{ПУ-3}.$$

Для снижения негативного влияния кислорода воздуха и повышения стабильности ПУ активный лазерный элемент необходимо использовать в виде триплекса.

4.4. Влияние строения компоненты полиуретановой матрицы на ее лучевую стойкость

Согласно литературным данным [26], лучевая прочность полимера определяется его модулем упругости, зависящим от сегментальной подвижности полимерных цепей (эластичности), и газопроницаемости. Уменьшение модуля упругости и возрастание газопроницаемости ведет к увеличению лучевой прочности полимера. В связи с этим для прогнозирования лучевой стойкости ПУ матриц весьма важным представляется сравнение подвижности цепей и проницаемости для низкомолекулярных веществ сетчатых полиуретанов различного строения. Для оценки подвижности полимерной цепи в матрице была исследована вращательная динамика нитроксильного парамагнитного зонда, введенного в ПУ-матрицы. Подвижность ТЕМПО в полимерных матрицах с различными олигоэфирными и диизоцианатными компонентами оценивали по величине времени корреляции вращения парамагнитного зонда τ в области быстрых движений ($10^{-11}\text{с} < \tau < 10^{-9}\text{с}$). Количественной характеристикой способности зонда к диффузии в полимерную матрицу служило относительное значение интегральной интенсивности спектра ЭПР пмз, являющейся характеристикой количества парамагнитных центров в ПУ по сравнению с исходной матрицей ПУ-2.

Рассчитанные величины времени корреляции, относительные значения интегральной интенсивности сигнала пмз, значения модуля упругости и порога лазерного разрушения приведены в табл. 4.5. Из таблицы видно, что измеренная пороговая лучевая прочность полимеров на основе различных диизоцианатов коррелирует с полученными методом ЭПР и ДМА характеристиками подвижности макроцепей, проницаемости для низкомолекулярного зонда и значениями модуля упругости.

Таблица 4.5

Параметры вращательной динамики пмз, величины модуля упругости в полиуретанах и величины одноимпульсного лазерного разрушения

Образец	I , отн.ед.	$\tau \times 10^{-9}$, с	E' , при 25°C, МПа	Порог одноимпульсного лазерного разрушения, Дж/см ² ($\pm 0,5$ Дж/см ²)
ПУ-1	5,6	5,1	5,4	18
ПУ-2	1,0	20,5	39	12,5
ПУ-3	18,2	1,7	0,4	20
ПУ-4	8,5	2,2	2,7	13,5

Ширина ЭПР-спектров пмз в ПУ характерна для быстрой вращательной диффузии нитроксила в полимере. Согласно изучению температурной зависимости динамики ТЕМПО в различных ПУ несимметричная форма спектра, заметное увеличение интенсивности центральной компоненты и уширенные высокополевой и низкополевой компоненты спектров в ПУ являются результатом суперпозиции сигналов пмз, находящихся в областях полимера с различной подвижностью [150]. Наглядно это продемонстрировано на рис. 4.11, на примере ЕПР-спектра ПУ-1.

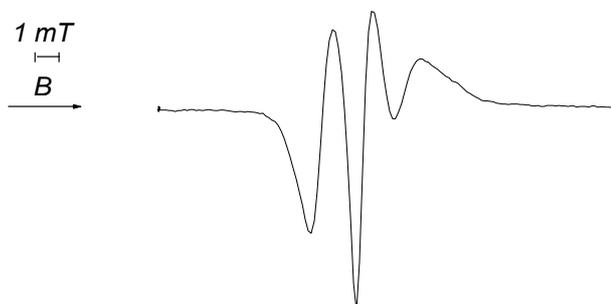


Рис. 4.11. Спектр ЕПР ТЕМПО исходного ПУ-1.

В отличие от спектров ТЕМПО, в органо-неорганических гетерогенных системах или полу-ВПС, в которых подвижность различных областей отличается на несколько порядков [168, 169], для исследуемых матриц не наблюдается заметного расщепления крайних компонент спектров. Такой вид спектров может соответствовать суперпозиции сигналов пмз в микрогетерогенной среде, в которой подвижность различных областей отличается не столь значительно. Действительно, в ПУ на основе ГМДИ не стоит ожидать высокого уровня гетерогенности [170].

Проанализируем поведение всех ПУ-матриц.

Как видно из таблицы 4.5, для ПУ на основе ГМДИ динамические характеристики макроцепей и параметры, характеризующие проницаемость матрицы, а также ее модуль упругости определяются строением олигоэфирной компоненты. При замене диизоцианатной составляющей ГМДИ на ТДИ в матрице на основе одной и той же гликолевой компоненты (ОПГ-1000), как и можно было ожидать, наблюдается большая жесткость ПУ-4 чем ПУ-3.

Согласно полученным данным ПУ-2 на основе трехфункционального ОПГ-500, имеющий наименьшую в исследуемом ряду олигоэфиров ММ и, следовательно, наибольшую степень сшивки, характеризуется наименьшими подвижностью полимерных цепей, проницаемостью для низкомолекулярного зонда из газовой фазы и наибольшим значением модуля упругости. В ПУ-1 при снижении функциональности гликолевой компоненты наблюдается снижение значений τ , характеризующих заторможенность вращения пмз в этих матрицах, возрастание легкости диффузии ТЕМПО и снижение величины модуля упругости. При этом по рассматриваемым параметрам ПУ-1, который состоит из сложноэфирной компоненты и характеризуется несколько меньшей ММ по сравнению с ПУ-3, в котором гликолевая составляющая – простой олигоэфир, занимает промежуточное положение в ряду: ПУ-2 – ПУ-1 – ПУ-3. Причина этого не

только в меньшей ММ, но и в присутствии в молекуле ПУ-1 сложноэфирных групп, способных в большей степени по сравнению с простыми эфирными группами к образованию Н-связей с уретановыми группами. Это приводит к большей заторможенности вращения пмз в этой матрице, снижению проницаемости для зонда и большим значением модуля упругости относительно ПУ-3.

Экспериментально определенные значения лучевой прочности ПУ на основе ГМДИ хорошо согласуются с динамическими характеристиками рассмотренного ряда матриц (табл.4.5) и связаны с высокой гибкостью цепных макромолекул данных полимеров благодаря присутствию гексаметиленовой цепочки диизоцианатной составляющей ПУ. Фрагменты цепи последней включают атомы кислорода, что снижает потенциальный барьер вращения вокруг связи С-О и, следовательно, повышает гибкость цепных макромолекул. Высокоэластичное состояние алифатических ПУ снимает упругие напряжения, возникающие как вследствие локального теплового воздействия, так и из-за механических напряжений, вызванных электрострикцией в результате воздействия мощным лазерным импульсом.

Предположение о возрастании жесткости ПУ на основе ароматического ТДИ подтверждается ростом заторможенности вращения зонда в ПУ-4 по сравнению с ПУ-3. Кроме того, согласно полученным данным, способность к диффузии ТЕМПО в ПУ-3 в 2,14 раза выше, чем в ПУ-4 (табл.4.5). Это указывает на существенно более плотную упаковку макроцепей в полиуретане на основе ТДИ.

Следует отметить, что для всех исходных ПУ систем значения E' , определенные по результатам динамических- механических исследований, коррелируют как с τ (характеристикой сегментальной подвижности), так и с относительной интенсивностью проницаемости ПУ для низкомолекулярного зонда из газовой фазы (рис. 4.12), несмотря на принципиальное отличие использованных методов.

Это наглядно иллюстрируют диаграммы этих характеристик в зависимости от состава исследуемых ПУ (рис. 4.12).

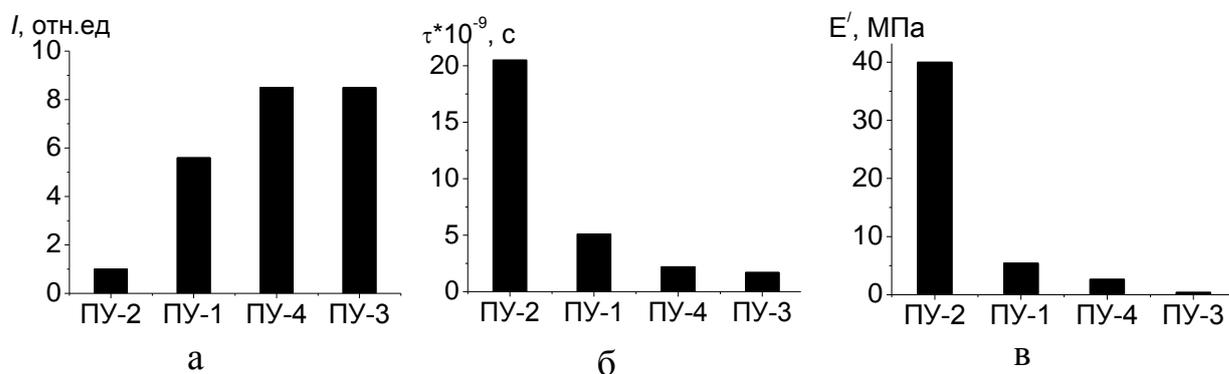


Рис. 4.12. Относительная интегральная интенсивность спектров ТЕМПО (а), время корреляции пмз (б), упругость (в) полиуретановых матрицах разного строения.

Таким образом, проведенные исследования позволяют при выборе полимерной матрицы для твердотельных лазерных элементов прогнозировать стойкость материала при длительном или импульсном воздействии лазерного облучения. Основными факторами, определяющими динамические характеристики и модуль упругости рассмотренных ПУ, являются природа диизоцианатной и гликолевой компонент, длина олигоэфирного блока и его функциональность.

* * *

Анализируя полученные данные можно заключить, что ПУ на основе алифатического диизоцианата имеют:

- лучшие оптические свойства;
- более высокую функцию полярности;
- более высокую лучевую стойкость, чем ароматические ПУ.

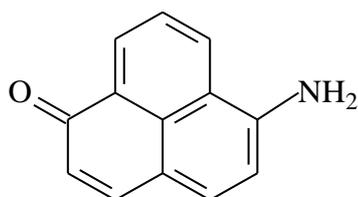
Это говорит о большей эффективности ПУ на основе алифатического диизоцианата в качестве активной среды в лазерном элементе.

РАЗДЕЛ 5

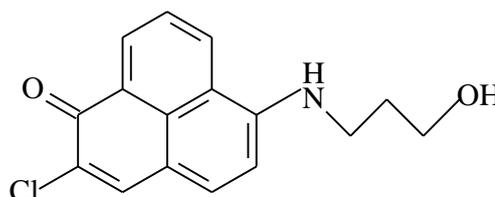
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПУ-КОМПОЗИЦИЙ С
РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ФЕНАЛЕНОВОГО
КЛАССА

Цель данного раздела установление особенностей формирования ПУ-композиций с реакционноспособными красителями феноленового класса, так как достаточно важным является сохранение определенных ранее характеристик исходных ПУ при введении в них красителей.

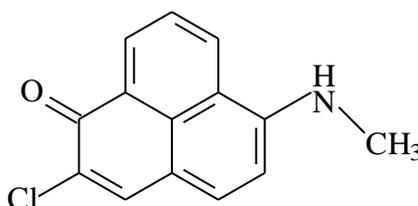
Для этого были выбраны 3 красителя феноленового класса, формулы которых представлены ниже:



Ph160



Ph510



Ph439

Данные красители являются аминопроизводными от молекулы 1-феналенон [153]. Краситель Ph160 получают введением аминогруппы – NH₂ в положение 6, Ph439 – введением в молекулу 1-феналенон хлора в положение 2 и в 3-метиламино-группы в положение 6. Аналогичным образом получен краситель Ph510.

Их выбор обусловлен тем, что красители имеют удовлетворительные оптические и фотофизические свойства, они достаточно нейтральные,

поэтому практически не склонны к ассоциации, а также имеют в своем строении различные реакционноспособные функциональные группы, которые могут химически связываться с полимером.

Присутствие в молекуле Ph 160 и Ph 510 NH_2 - и OH -групп предполагает возможность химического связывания молекул этих красителей с изацианатной компонентой полимерной цепи с образованием мочевиной и уретановой групп.

5.1. Установление химического связывания красителей феноленонового класса с полиуретановой матрицей.

Известно [114-118], что химическое связывание красителей с полимерной матрицей дает возможность получить среды с более равномерным (на молекулярном уровне) распределением красителя в объеме полимера. Это в свою очередь приводит к повышению фотостойкости и увеличению ресурса используемых полимеров, а также улучшению фотофизических и генерационных свойств красителя. Именно поэтому было важно провести исследования, подтверждающие химическое связывание красителя с матрицей. Детальные исследования были проведены на примере Ph160.

Помимо химического связывания, необходимо рассмотреть и важность образования ассоциатов, которые, как правило, негативно сказываются на оптические и фотофизические свойства красителя в матрице [72].

Молекула красителя Ph160 содержит карбонильную и первичную аминогруппы, что позволяет предположить образование ассоциатов молекул, связанных друг с другом водородными связями. Существуют H- или J-агрегаты. Тип ассоциата определяют по смещению полосы в электронном спектре поглощения красителя в видимой области [94]. Если

гипсохромный сдвиг характерен для димеров, то батохромный свойственен полиагрегатам.

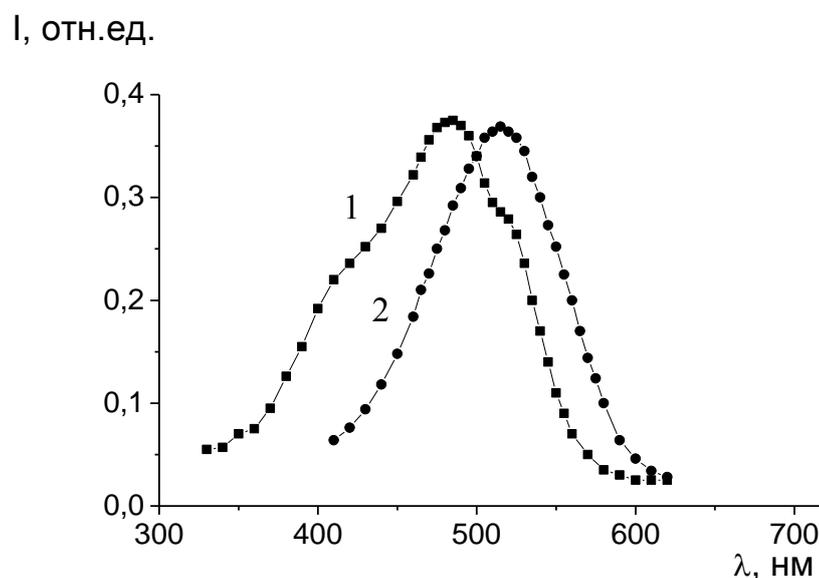


Рис. 5.1. Спектры поглощения красителя Ph160 в поливинилацетате 1 – концентрация $2,6 \times 10^{-2}$ моль/л, 2 – концентрация $4,2 \times 10^{-4}$ моль/л.

Возможность образования ассоциатов Ph-160 была исследована в ПВА-матрице с разной концентрацией красителя. На рис. 5.1 приведены электронные спектры поглощения Ph160 в поливинилацетате (ПВА) при содержании $2,6 \times 10^{-2}$ (спектр 1) и $4,2 \times 10^{-4}$ моль/л (спектр 2). Поскольку ПВА имеет относительно невысокую полярность, равную 3,1, и в нем отсутствуют функциональные группы, способные химически связывать молекулы красителя, при его высоких концентрациях в такой полимерной матрице возникают ассоциаты (рис. 5.1, спектр 1). Об этом свидетельствует появление на спектре дополнительных максимумов поглощения.

На рис.5.2 представлено разложение спектра 1 (рис 5.1). В электронном спектре поглощения красителя Ph160 в ПВА проявляются 3 пика, которые можно отнести к моно- (2), ди – (3) и трехмерным – (4) формам ассоциатов.

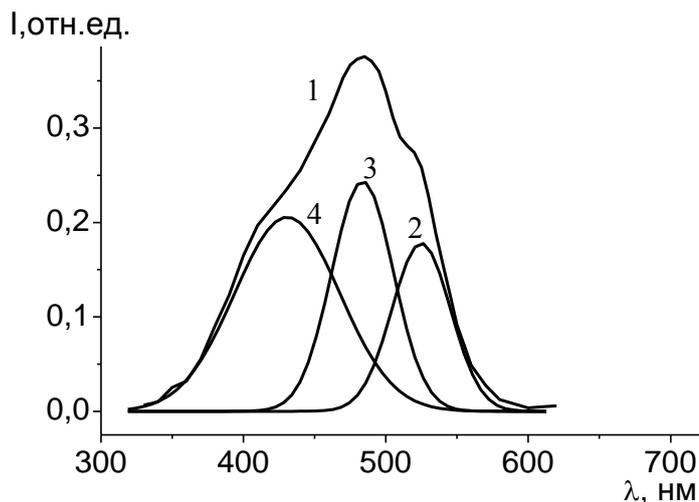


Рис. 5.2. Анализ спектра поглощения кривой (1) по рис.2 красителя Ф-160 в поливинилацетате по выявлению моно- (кривая 2), ди – (кривая 3) и тримерных – (кривая 4) форм ассоциатов.

Кроме того, исследование спектров люминесценции красителя в ПВА при двух концентрациях показало, что спектральные кривые подобны, но интенсивность максимума в спектре люминесценции красителя при меньшей концентрации (рис. 5.3, кривая 1) в 1,33 раза больше люминесценции красителя при большей концентрации (рис. 5.3, кривая 2). Это подтверждает, что ди- и тримерные формы ассоциатов красителя Ph160 в ПВА не люминесцируют.

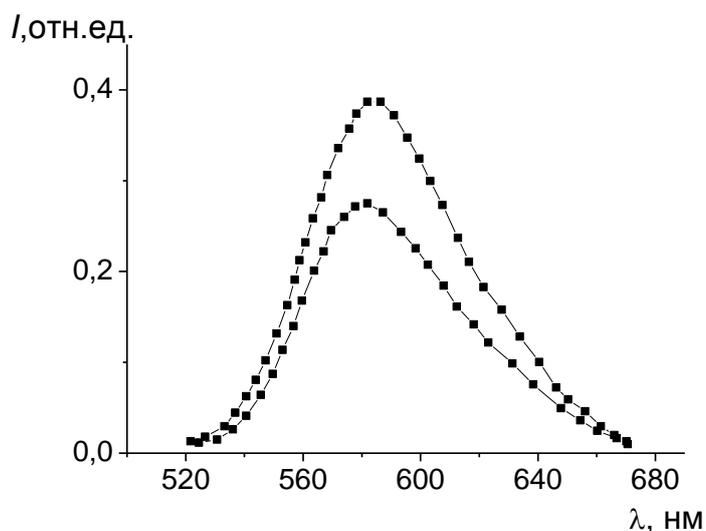


Рис. 5.3. Спектры люминесценции Ph160 в поливинилацетате
1 – концентрация $4,2 \times 10^{-4}$ моль/л, 2 – $2,6 \times 10^{-2}$ моль/л.

Следует так же отметить, что ассоциаты красителя возникают и в сильнополярных средах, если его концентрация велика. Так, образование ассоциатов молекул красителя Ph160 в 0,2 М растворе ДМСО было подтверждено методом ЯМР¹³С и ЯМР¹Н. Показано наличие в спектре ЯМР¹Н красителя (рис. 5.4) группы дополнительных линий со значениями δ 6,49; 7,05; 7,46; 7,51; 7,86; 8,02; 8,33 и 8,38 м.д., число и интегральная интенсивность которых указывают на существование наряду с отдельными молекулами их ассоциатов, несмотря на высокую сольватирующую способность ДМСО.

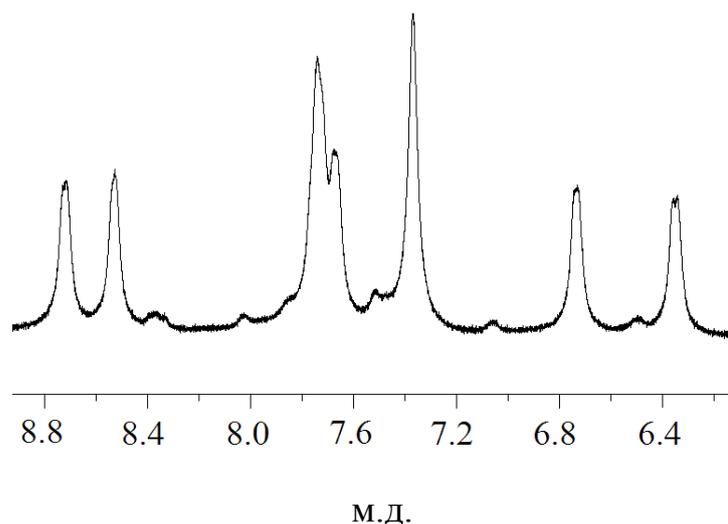


Рис. 5.4. Спектр ЯМР¹Н красителя Ph160.

Степень ассоциации (α), определяемая как отношение интегральных интенсивностей отдельных сигналов соответствующих групп линий, достаточно высока и составляет $\alpha=0,007$. Спектр ЯМР¹³С Ph160, как и спектр ЯМР¹Н, содержит ряд дополнительных сигналов (рис. 5.5) Их интенсивность примерно одинакова, а количество совпадает с числом скелетных атомов углерода в молекуле 6-аминофеноленона, что наряду с корреляцией в оценке соотношения сосуществующих в растворе форм молекул Ph160 по данным ЯМР¹Н указывает на существование ассоциатов.

Что касается исследуемых ПУ, то, например, увеличение концентрации Ph-160 в ПУ-1 до $2,2 \times 10^{-2}$ моль/л не приводит к каким-либо изменениям в электронном спектре поглощения красителя, который будет похож на спектр, представленный на рис. 5.6 (кривая 2).

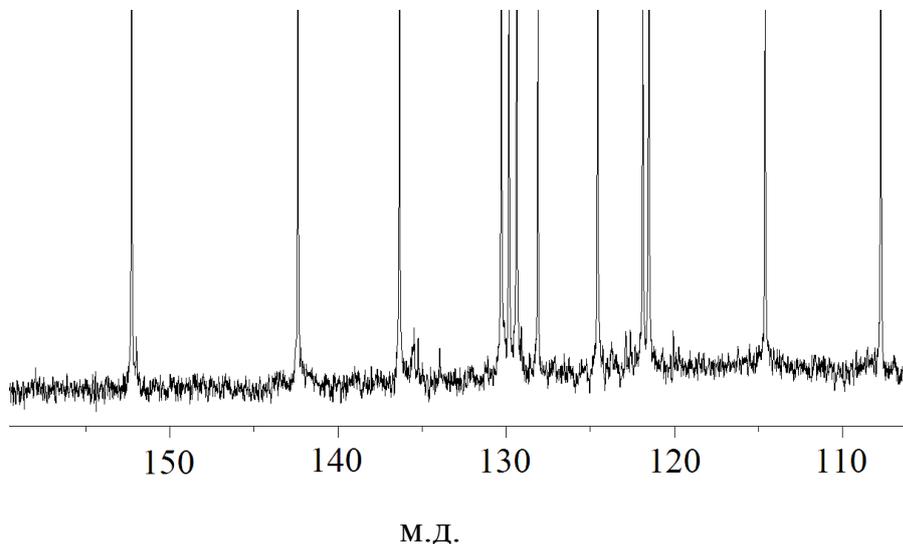
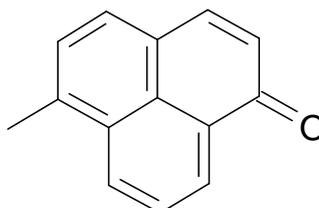


Рис. 5.5. Спектр ЯМР¹³С красителя Ph160

Анализ полученных результатов еще раз подтверждает, что предотвратить образование ассоциатов можно только в узком интервале малых концентраций красителя, который составляет $1-8 \times 10^{-4}$ в достаточно полярной среде, обеспечивающей сольватацию красителя в твердых или жидких средах.

Наличие в молекуле Ph160 первичной NH₂-группы делает возможным взаимодействие красителя и форполимера. Однако следует учитывать и тот факт, что реакционная способность этой аминогруппы будет понижена вследствие стерических факторов: NH₂-группа связана с объемной группой,



а также пониженной основности аминогруппы в Ph160 [171].

На рис. 5.5 приведены спектры поглощения Ph160 в этаноле и ПУ-1. При сравнении спектров поглощения красителя в этаноле (рис. 5.6, спектр 1) и ПУ-1 (рис. 5.6, спектр 2) видно, что максимум поглощения в спектре Ph160 в ПУ-1 претерпевает гипсохромный сдвиг (наблюдается сдвиг в коротковолновую область спектра) по сравнению с полосой поглощения Ph160 в этаноле (спектр 1). Подобная картина наблюдалась в работе [102], где авторы предположили, что такие спектральные изменения связаны с жесткой фиксацией молекул красителя. В нашем случае этот сдвиг может быть обусловлен образованием химической связи NH_2 -группы Ph-160 с NCO-группой форполимера.

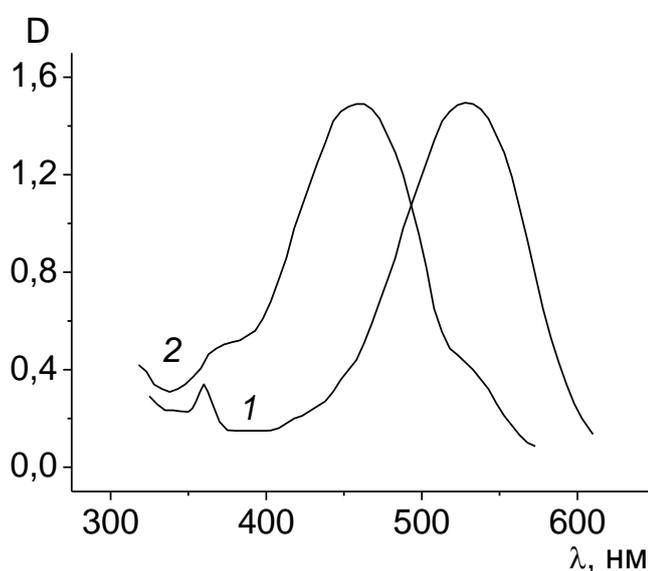


Рис. 5.6. Спектры поглощения Ph160 в растворе этанола (1) и в ПУ-1 (2).

Концентрация красителя в обеих средах составляет 4×10^{-4} моль/л.

Однако помимо жесткой фиксации можно проследить и влияние различных аукохромов на полосу поглощения хромофоров. Заместитель – NH_2 в молекуле красителя Ph160 является элементом цепи сопряжения, ответственной за поглощение-люминесценцию. При химическом связывании атом водорода заместителя хромофора красителя переходит на атом азота изоцианата, образуя жесткую фиксацию молекулы красителя с полимерной цепью (происходит ацилирование аминогруппы, которое сопровождается синим сдвигом в электронных спектрах из-за уменьшения

электронодонорности атома азота вследствие сопряжения его неподеленной электронной пары с соседней карбонильной группой). В результате этого изменяется электронное распределение в молекуле красителя и величина ее статического дипольного момента, чем и может быть обусловлен сильный гипсохромный сдвиг Ph160 в ПУ-1 относительно ПУА. Положения максимума поглощения Ph160 в ПУА не меняется (рис. 5.6).

Сравнение максимума поглощения ($\lambda_{\text{макс}}=460\text{нм}$) красителя в ПУ-1 с максимумами ди- (484нм) и три- (428нм) мерных ассоциированных форм в ПВА (рис. 5.2) указывает на различие 2-х спектров. Такое смещение может быть свидетельством того, что химически связанные молекулы Ph160 в ПУ-1 не ассоциируют.

Существует еще ряд косвенных доказательств ковалентного связывания молекул красителя Ph160 с ПУ-матрицей. Одним из них являются результаты исследования рассеяния рентгеновских лучей под большими углами в исходном ПУ и ПУ с введенным красителем. На рис. 5.7 приведены широкоугольные рентгеновские дифрактограммы исследованных ПУ.

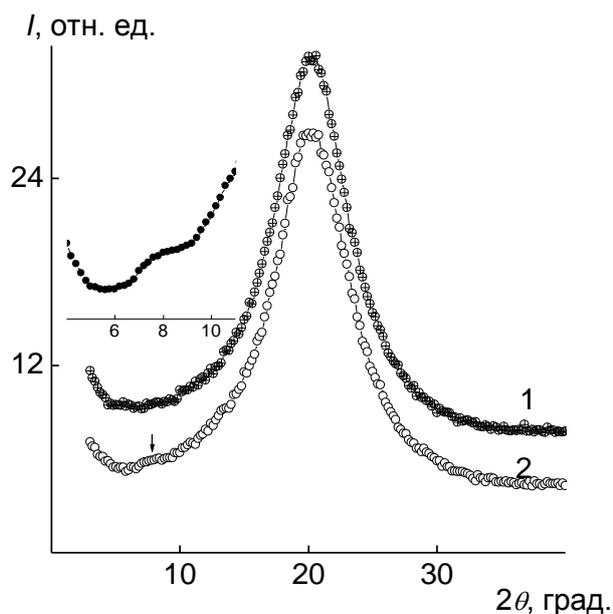


Рис. 5.7. Широкоугольные рентгеновские дифрактограммы исходного ПУ-1 (1) и ПУ с Ph160 (2).

При сопоставлении рентгеновских дифрактограмм (рис. 5.7) обнаружено, что образцы чистого ПУ и ПУ с красителем характеризуются одинаковым типом аморфной структуры, о чем свидетельствует проявление на их дифрактограммах практически идентичного аморфного гало с угловым положением ($2\theta_{max}$, при $2\theta_{max}=20,2^\circ$). Однако на дифрактограмме образца ПУ с Ph160 присутствует также малоинтенсивный вторичный дифракционный максимум при $2\theta_{max}\approx 7,8^\circ$ (указан стрелкой), проявление которого может указывать как на существование молекул красителя в межцепном пространстве ПУ, так и на прививку молекул красителя к изоцианатным фрагментам макромолекулярных цепей ПУ. Средняя величина периода (d) чередования молекул красителя в объеме ПУ, в соответствии с уравнением Брегга ($n\lambda/2\sin\theta$, где $n=1$, λ – длина волны характеристического рентгеновского излучения), составляет 1,1 нм.

Еще одним косвенным свидетельством химического связывания красителя с ПУ могут быть результаты экстракции этой матрицы с Ph160 в этаноле (хорошим растворителем для Ph160).

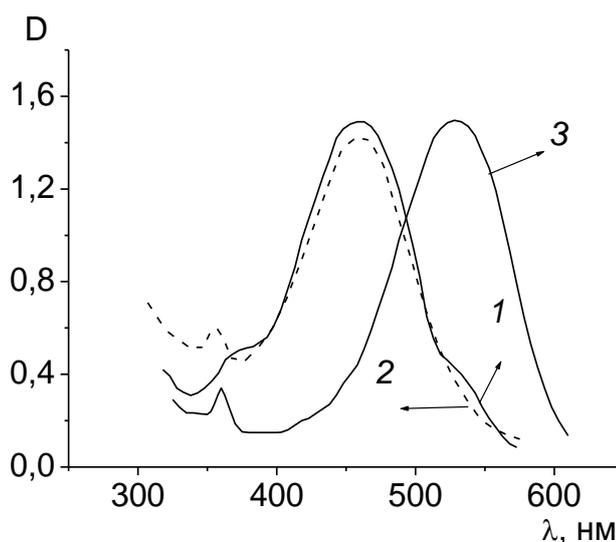


Рис. 5.8. Спектры поглощения Ph160 в ПУ-1 до (1) и после экстракции (2) и в растворе этанола (3).

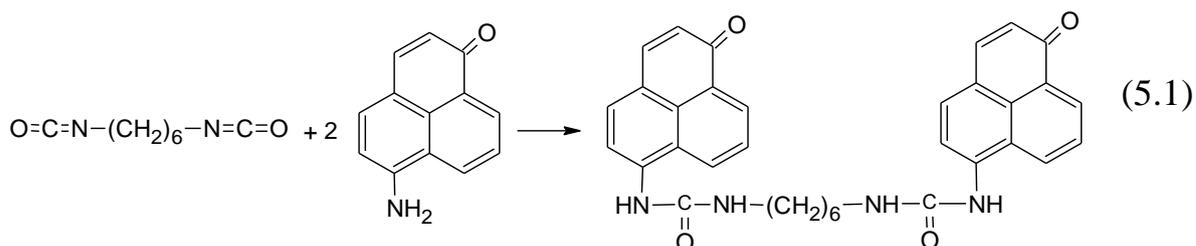
Было показано, что в результате экстракции пленка ПУ осталась окрашенной, но наблюдалось частичное вымывание из нее красителя. Чтобы объяснить изменения, прошедшие в результате экстракции, были проанализированы электронные спектры поглощения Ph160 в ПУ до и после экстракции, а также в растворе этанола (рис. 5.8).

Из анализа спектров поглощения красителя в ПУ-1 видно, что до и после экстракции они практически не отличаются, что подтверждает химическое связывание красителя с ПУ-матрицей. Единственным отличием является тот факт, что в спектре Ph160 в ПУ до экстракции имеется плечо (максимум) в области максимума поглощения красителя в растворе этанола (рис. 5.8, спектр 2), что может свидетельствовать о неполном связывании (95%) молекул Ph160 ПУ. После экстракции, когда весь несвязанный краситель удален, в спектре поглощения (спектр 3) это плечо исчезает.

Таким образом, проведенные исследования указывают на возможность ковалентного взаимодействия красителя и полимерной матрицы. При этом следует предположить, что химически несвязанная часть молекул Ph160 будет находиться в диссоциированном состоянии за счет сольватации матрицы высокой полярности матрицы с образованием межмолекулярных Н-связей между ПУ и Ph160.

Поскольку концентрация красителя в полимере очень мала, чтобы четко установить химическое связывание молекул красителя с полимером общепринятыми методами (ЯМР и ИК), нами была проведена модельная реакция Ph160 с ГМДИ.

Предполагая, что она протекает по схеме 5.1,



основное внимание уделено идентификации методами ЯМР и ИК-спектроскопии конечного продукта – димочевины. Полученные спектры сопоставлены с аналогичными спектрами исходных реагентов.

На рис. 5.9 (спектр 2) приведен ЯМР¹H спектр раствора Ph160 в диметилсульфоксиде (ДМСО), снятый при температуре 295 К и представленный сигналами с соответствующими значениями химического сдвига: $\delta_1=8,73$ (дублет), $\delta_2= 8,52$ (дублет), $\delta_3=7,74$ (триплет), $\delta_4=7,73$ (дублет), $\delta_5=7,68$ (дублет), $\delta_6=7,37$ (синглет), $\delta_7=6,74$ (дублет), $\delta_8=6,35$ (дублет) м.д. и соотношением интегральных интенсивностей 1:1:1:1:1:2:1:1.

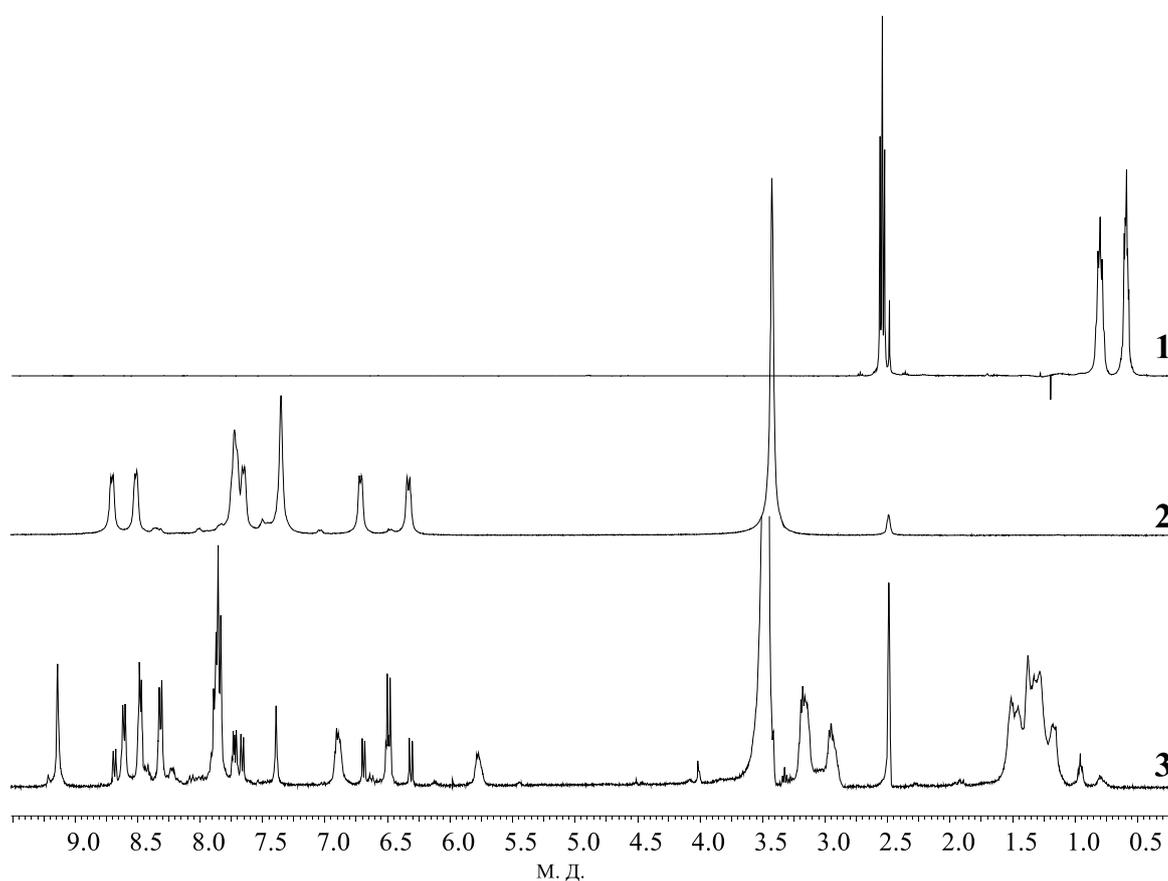


Рис. 5.9. ЯМР ¹H-спектры ГМДИ (1), Ph160 (2), продукта реакции (3).

С учетом числа лабильных и нелабильных протонов в молекуле и наблюдаемой картины сверхтонких взаимодействий между ними можно утверждать, что структурно-функциональный состав молекулы красителя

отвечает приведенной формуле: содержит сольватируемую молекулами ДМСО амино-группу ($\delta=7,37$ м.д.).

В спектре ЯМР¹H раствора ГМДИ (рис. 5.9, спектр 1) наблюдаются линии с $\delta_1=2,56$ (триплет), $\delta_2=0,81$ (триплет) и $\delta_3=0,60$ (мультиплет) м.д. и соотношением интегральных интенсивностей, равным 1:1:1, что позволяет идентифицировать сигналы протонов метиленовых групп следующим образом: $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{NCO}$ (2), $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-\text{NCO}$ (3), $-\text{CH}_2-\underline{\text{CH}_2}-\text{CH}_2-$ (4). Поскольку молекула ГМДИ симметрична, число наблюдаемых сигналов протонсодержащих групп в молекуле в два раза меньше их реального количества:

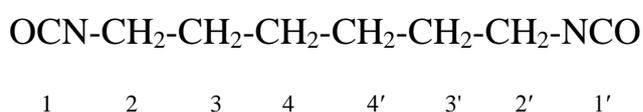


Таблица 5.1

Значения химического сдвига и соотношения интегральных интенсивностей сигналов ЯМР¹H продукта реакции в характеристичной для ГМДИ области

Тип CH ₂ - групп	' δ , м.д	" δ , м.д.	I _I / I _{II}
2, '2	1,18	1,32	1:2
3, '3	1,52	1,35	~2:1
4, '4	2,92	3,2	~1:2

Спектр ЯМР¹H раствора продукта реакции (рис. 5.9, спектр 3) осложнен, по-видимому, из-за существования набора разных конформаций, переход между которыми заторможен. Сигналы, принадлежащие ГМДИ, преобразуются, что свидетельствует о полном

расходе этого реагента в ходе реакции. Положение новых линий с сопоставимой интенсивностью при δ и δ' (табл. 5.1) указывает на существенное перераспределение электронной плотности в цепи, обусловленное преобразованием молекул по схеме (5.1).

Разделение этих сигналов (табл. 5.1) свидетельствует о возможности различного участия цепочки метиленовых групп в организации структуры исследуемого соединения, обусловленной разными конформациями молекулы продукта реакции.

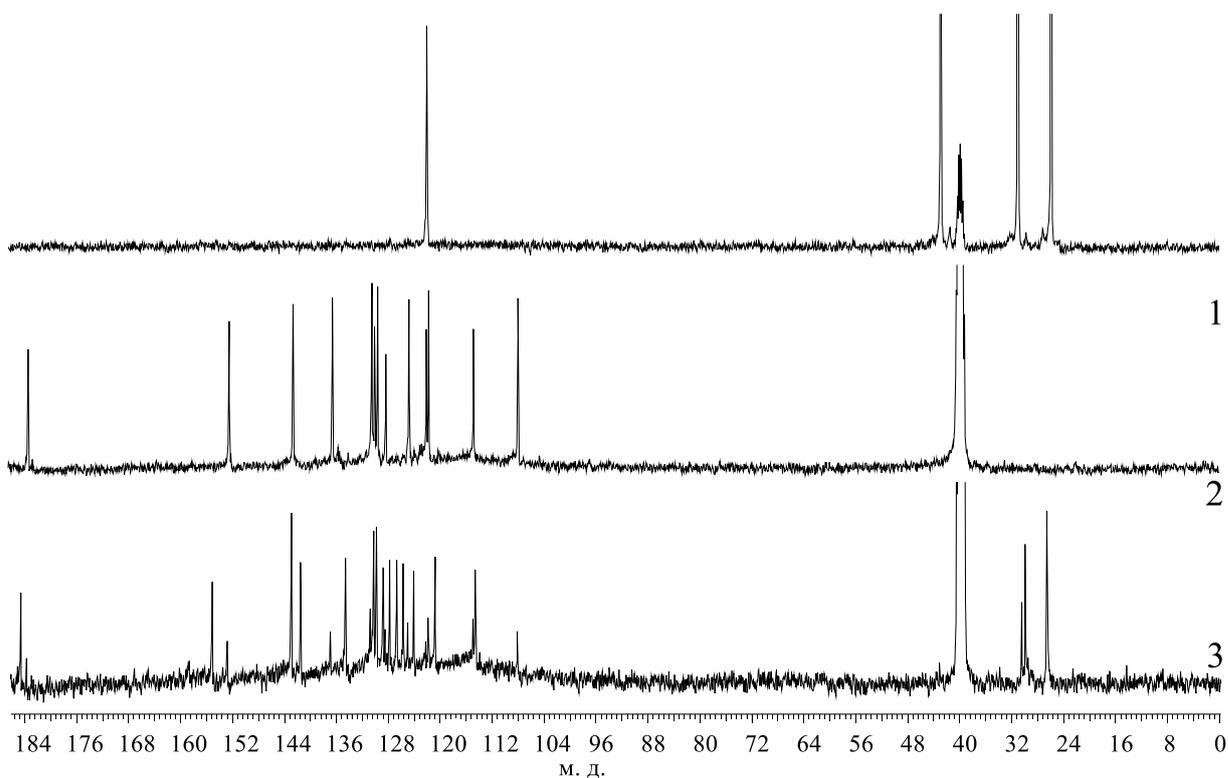


Рис. 5.10. ЯМР ^{13}C -спектры ГМДИ (1), Ph160(2), продукта реакции (3).

В спектре ЯМР ^1H продукта реакции (область сигналов красителя) (рис. 5.9, спектр 3) видны три группы сигналов разной интенсивности: одна из них (доминирующая) (с δ 5,79; 6,91; 7,86; 8,33; 8,49; 8,62; 9,16; 7,39 и 7,87 м.д.) содержит наряду с сигналами протонов образующихся мочевиновых групп ($\delta_1 = 7,39$ и $\delta_2 = 7,87$ м.д.), сигналы ароматического фрагмента красителя с перераспределенной вследствие функционального преобразования электронной плотностью; другая (с $\alpha \sim 0,25$ и δ 6,33; 6,56;

6,71; 7,68; 7,28; 8,69; 8,50; 7,88; 7,91 м.д.) и третья (с $\alpha \sim 0,04$ и δ 547; 6,15; 6,52; 6,65; 8,44; 8,63; 9,23; 7,93; 7,88 м.д.) – возможно, отвечают ассоциатам образующегося соединения и его молекулам в разных конформационных состояниях.

В спектре ЯМР¹³С раствора Ph160 (рис. 5.10, спектр 2), снятого в режиме со спиновой развязкой от протонов, наблюдается 13 линий с соизмеримой интенсивностью, принципиальная идентификация которых приведена в таблице 5.2.

Таблица 5.2

Параметры ЯМР¹³С спектра раствора Ph160 в ДМСО

Номер С-атома	δ , м.д.	J_{CH} , Гц	J_{C-CH} , Гц	J_{C-NH} , Гц	J_{C-C-CH} , Гц
3	183,31	—	9,76		3,43
7	152,36	—	8,78		3,50
	142,44	157,61	5,20		
	136,41	158,16	3,91		
	130,30	92,95	7,67		
10	129,88	—	5,94		4,44
	129,47	90,40	7,65		
11	129,15	—	6,94		
	124,61	163,27	—	—	—
12	121,90	—	—		
	121,49	162,35	—	—	—
13	114,69	—	7,71		
	107,82	160,30	5,1		

Сопоставление экспериментально наблюдаемого спектра и спектров функционально аналогичных соединений (кетонов и аминов) [172] дает

основание подтвердить соответствие структуры молекул красителя приведенной выше формуле.

В спектре ЯМР¹³C раствора ГМДИ в ДМСО (рис. 5.10, спектр1), снятом со спиновой развязкой от протонов и без нее, наблюдаются сигналы с параметрами, приведенными в таблице 5.3.

В спектре ЯМР¹³C продукта реакции (рис. 5.10, спектр 3) в области, характерной для сигнала кетогруппы, наблюдаются линии с $\delta=184,27$; 183,39 и 183,27 м.д., изменение значений δ которых в сравнении с $\delta=183,31$ м.д. для исходного 6-аминофенолена также указывает на полное вовлечение молекул красителя в процесс формирования нового соединения. Соотношение интегральных интенсивностей названных линий коррелирует с данными ЯМР¹H о возможных конформациях и ассоциации молекул продукта реакции.

Таблица 5.3

Параметры ЯМР¹³C атомов углерода (C_x) ГМДИ в растворе ДМСО

Индекс x	δ , м.д.	J _{C-H} , Гц	J _{C-NH} , Гц
2, 2'	25,78	124,48	3,84
3, 3'	30,58	124,88	3,06
4, 4'	42,49	143,98	3,65
1, 1'	121,73	—	—

Об образовании фрагмента, функционально соответствующего мочевиной группе в образующемся соединении, свидетельствует появление в спектре ЯМР¹³C сигнала с $\delta=154,81$ м.д.

Таким образом, результаты ЯМР-исследования по совокупности наблюдаемых эффектов: появление мочевиного фрагмента -HN-C(O)-NH- (¹³C); появление сигналов -HN-C(O)-NH- вместо-NH₂ (¹H); перераспределение состояний (-CH₂-) (¹³C); исчезновение сигнала -N=C=O(¹³C); существование нескольких типов ароматических «ядер» (¹³C)

– однозначно указывают на прохождение реакции с образованием димочевины,

Образование димочевины подтверждено и данными ИК-спектроскопии (рис. 5.11). Как видно, в спектре исходного Ph160 присутствует ряд характеристических полос поглощения, относящихся к колебаниям атомов в ароматическом кольце: 767, 1300, 1509, 1562 см^{-1} . Полоса при 1666 см^{-1} обусловлена валентными $\nu(\text{C}=\text{O})$, а при 1633 см^{-1} – деформационными колебаниями $\delta(\text{NH}_2)$ -групп. В то же время полосы при 3325, 3206 см^{-1} характеризуют валентные колебания $\nu(\text{NH}_2)$ (рис.5.9, спектр 2) [173].

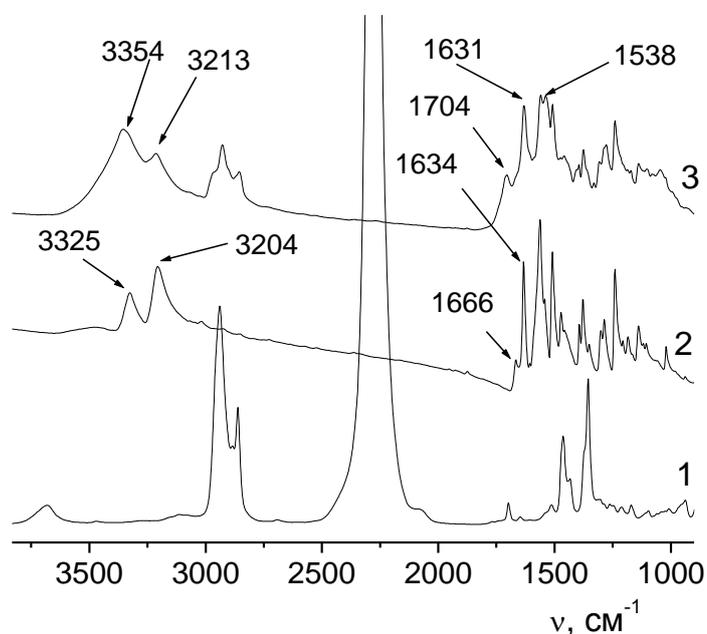


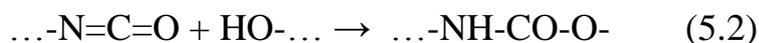
Рис. 5.11. ИК-спектры ГМДИ (1), 6-аминофеноленона (2), продукта реакции (3).

Тестом на завершение реакции Ph160 с ГМДИ в системе служат следующие признаки: отсутствие очень интенсивной полосы $\nu(\text{NCO})$ при 2275 см^{-1} в спектре ГМДИ (спектр 1), а также полос $\nu(\text{NH}_2)$ при 3325, 3204 см^{-1} и $\delta(\text{NH}_2)$ при 1634 см^{-1} (спектр 2). Одновременно в ИК-спектре продукта реакции идентифицируются две интенсивные полосы $\nu(\text{NH})$ при 3213 и 3354 см^{-1} , полосы $\nu(\text{C}=\text{O})$ при 1631 см^{-1} и $\delta(\text{NH})$ при 1538 см^{-1}

мочевинной группы. Следует отметить, что полоса поглощения при 1666 см⁻¹, относящаяся к колебаниям $\nu(\text{C}=\text{O})$ кетогруппы, расположенной у ароматического кольца Ph160 (спектр 2), в спектре продукта реакции смещена в длинноволновую область (до 1704 см⁻¹) (спектр 3). Такое смещение, по-видимому, связано с ослаблением межмолекулярной Н-связи в димере красителя в процессе его взаимодействия с ГМДИ.

Поскольку в результате проведенных исследований была четко установлена идентификация продукта модельной реакции как димочевина, а при экстракции полимерного образца, содержащего краситель Ph160, значительная его часть осталась в ПУ, то экстракцию приняли как тест на химическое связывание красителя с полимером.

Краситель Ph510 благодаря гидроксильной группе -ОН также может ковалентно связываться с полимерной цепью с образованием уретановой группы:



Результаты экстракции пленки ПУ-1, содержащей краситель Ph510 в этаноле показали, что пленка не изменила цвет, а в электронном спектре этанола после экстракции отсутствовали полосы поглощения красителя.

В отличие от Ph510 экстракция ПУ, содержащего Ph439, приводит к полному обесцвечиванию пленок и интенсивному окрашиванию этанола, что свидетельствует об отсутствии химического связывания этого красителя с ПУ-матрицей в данных условиях полимеризации.

Таким образом, выбранные феналеноновые красители близки по своему строению, но содержащие разные ауксохромы с функциональными группами, способные как связываться ковалентно с ПУ-цепями, так и только растворяться в матрице. Данные красители могут по-разному проявлять свои оптические, фотофизические свойства в исследуемых ПУ-матрицах и по-разному влиять на формирования и свойства

полиуретановых композиций. Особенности такого взаимодействия целесообразно было исследовать.

5.2. Кинетика формирования ПУ-композиций с реакционноспособными красителями феноленового класса

Введение каких либо веществ в формирующуюся полимерную матрицу может влиять как на процесс ее формирования, так и на ее свойства. В литературе достаточно детально исследовано значительное влияние красителей на процесс полимеризации ПММА-матриц [124-134], которые и до настоящего времени часто используются в лазерной технике. В связи с этим мы сочли целесообразным исследовать влияние введения выбранных красителей на кинетику образования всех исследуемых ПУ-матриц и охарактеризовать образующиеся конечные материалы.

Для исследования особенностей формирования ПУ в присутствии феноленовых красителей, не связанных и связанных с ПУ-цепями, была изучена кинетика ряда полиуретанов в присутствии разных феноленовых красителей.

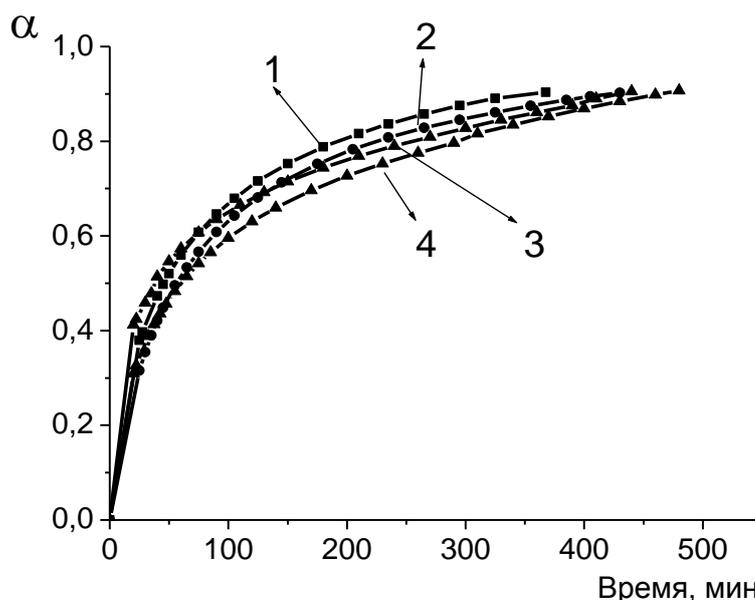


Рис. 5.12. Кинетические кривые образования исходного ПУ-2 (1) и ПУ-2, содержащих Ph160 (2), Ph 510 (3), Ph 439 (4).

Поскольку изменение хода кинетических кривых под влиянием красителей в разных ПУ-матрицах оказались похожи, рис. 5.12 иллюстрирует типичный ход таких кривых на примере кинетики образования ПУ-2 с и без красителя.

Проведенные кинетические исследования показали, что введение красителей на стадии формирования полиуретанов незначительно сказывается на кинетике образования последних, поэтому можно говорить только о тенденции наблюдаемых изменений. Однако оказалось, что влияние одних и тех же красителей на формирование разных ПУ-матриц различно, поэтому эти изменения целесообразно было проанализировать.

На рис. 5.13 приведены анаморфозы реакции второго порядка образования ПУ-2 без и в присутствии разных феноленонов. Практически все анаморфозы кинетических кривых реакции ПУ-образования имеют излом с увеличением угла наклона, что подтверждает хорошо известный факт [174] об автокаталитическом характере реакции уретанообразования.

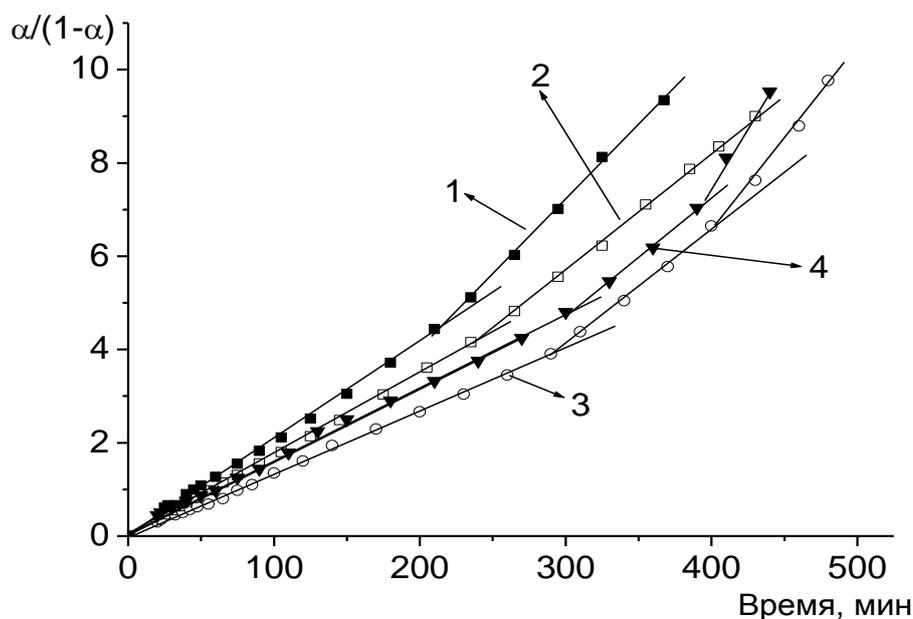


Рис. 5.13. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования исходного ПУ-2 (1) и ПУ-2, содержащих Ph160 (2), Ph510 (3), Ph439 (4).

Как видно из рис. 5.13, при введении красителей в ПУ-2 прослеживается тенденция к снижению скорости реакции образования ПУ и снижению констант скорости (табл. 5.4). Наблюдаемые изменения могут быть связаны со стерическими эффектами как результат введения объемных молекул красителей в формирующуюся густосшитую структуру.

Таблица 5.4

Кинетические параметры реакции образования ПУ в отсутствии и присутствии красителей

Красители	Константа скорости реакции $k \times 10^{-4}$, л/моль ⁻¹ с ⁻¹			
	Типы матриц			
	ПУ-1	ПУ-2	ПУ-3	ПУ-4
—	2.28	2.47	0.69	1,01
	3.07	3.78		1,37
Ph160	2.79	2.12	0.67	0.96
	4.12	2.9	0.84	
Ph510	2.35	1.61	0.51	0.89
	3.32	2.93	0.73	1.23
	5.09	4.72		
Ph439	2.84	1.98	0.5	1.1
	3.17	3.09		
		6.02		

При этом замедление реакции имеет место в большей степени в присутствии красителей Ph439 и Ph510 в отличие от Ph160. С помощью моделирования пространственного строения молекул красителей, проводящегося в рамках полуэмпирического метода РМЗ с оптимизацией геометрии, показано, что молекулы красителей Ph439 и Ph510 имеют заместители, значительно выходящие из плоскости конденсированных

колец (рис. 5.14), в отличие от молекулы красителя Ph160, которая лежит в одной плоскости, что может оказывать большие стерические затруднения.

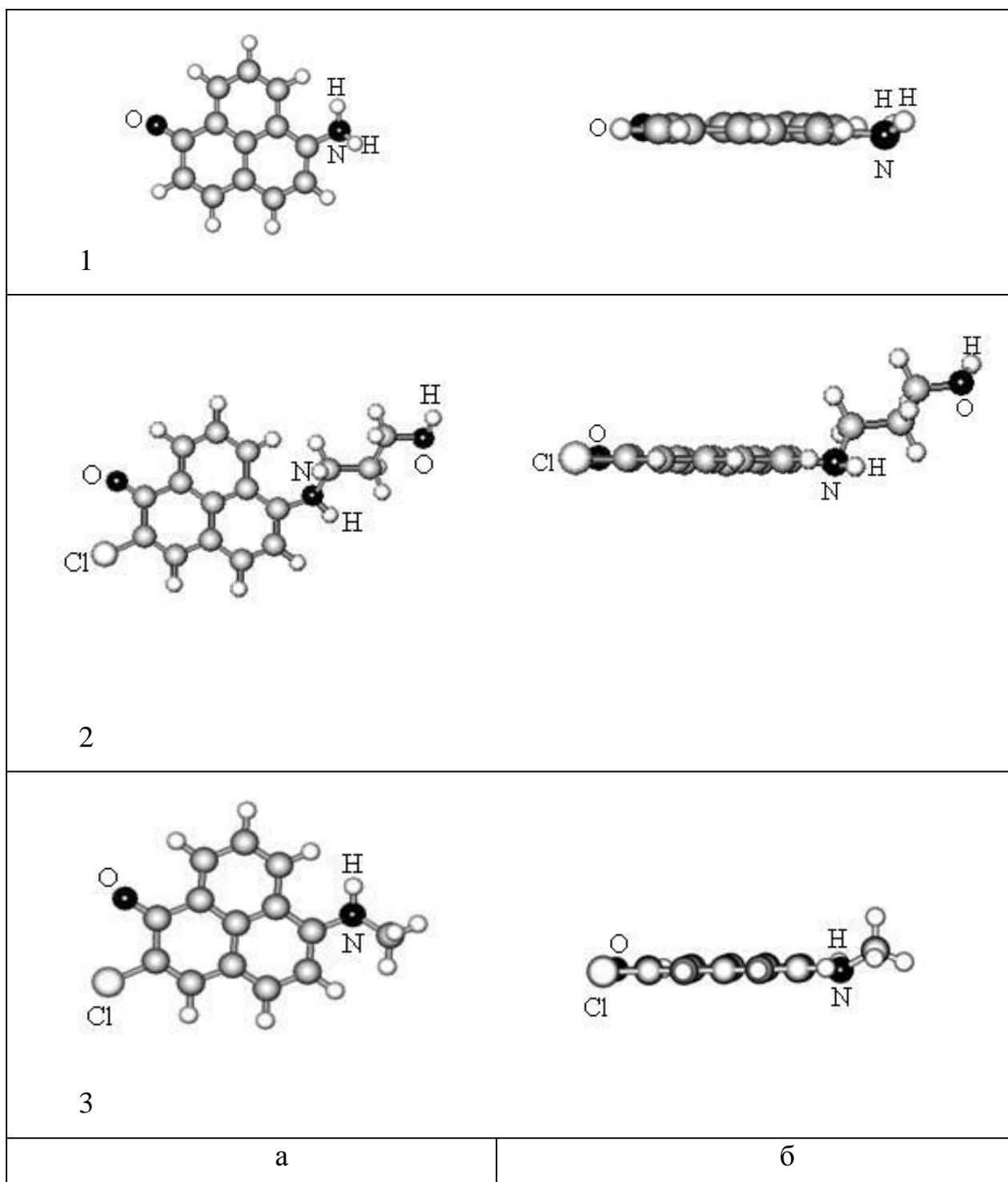


Рис 5.14. Пространственное строение молекул красителей: Ph160 (1), Ph510 (2), Ph439 (3): а – проекция молекулы в плоскости конденсированных колец; б – проекция молекулы в плоскости перпендикулярной плоскости конденсированных колец.

Из приведенных на рис. 5.14 моделей видно, что максимальное искажение плоскостного строения наблюдается для Ph510. Введение этого красителя наиболее замедляет реакцию. Кроме того, Ph510 еще и химически связан с формирующейся полимерной цепью, что способствует еще большему замедлению реакции.

Из табл. 5.4 следует, что большая константа скорости реакции образования ПУ-2 в присутствии красителя Ph160, при взаимодействии которого с макродиизоцианатом возникают мочевинные группы, по сравнению с Ph 510, образующего уретановые группы, согласуется с данными сравнения сокаталитической способности мочевины и уретана в реакции уретанообразования [175].

На рис. 5.15 приведены анаморфозы кинетических кривых, демонстрирующих влияние красителей на кинетику образования ПУ-3 на основе ОПГ большей молекулярной массы и меньшей функциональности.

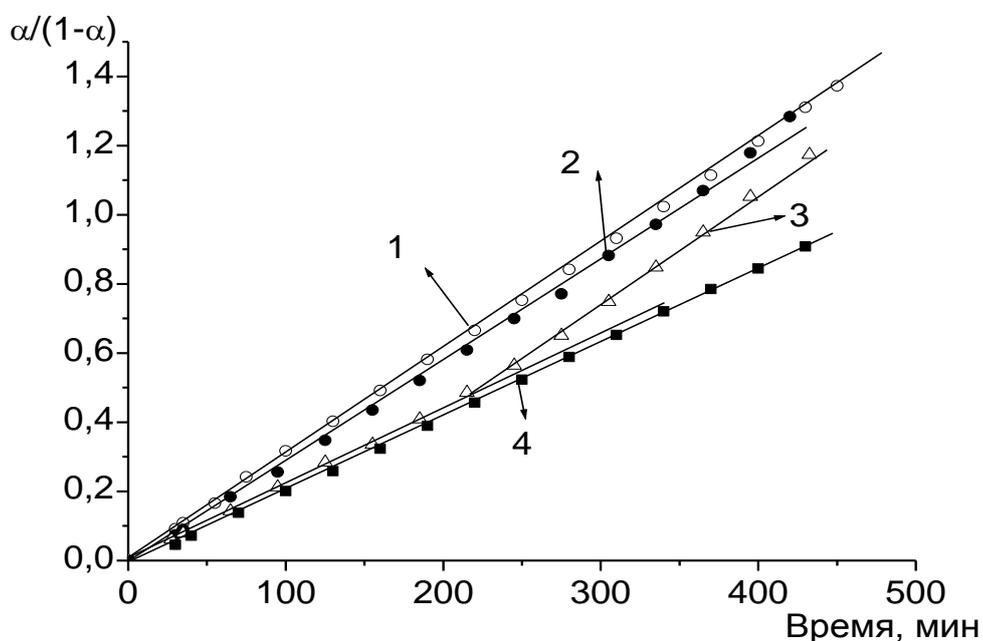


Рис. 5.15. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования исходного ПУ-3 (1) и ПУ-3, содержащих Ph160 (2), Ph510 (3), Ph439 (4).

Следует отметить, что для этих систем скорость уретанообразования почти в 3 раза меньше, чем для систем на основе простого олигоэфиртриола, что обусловлено более низкой ее реакционной способностью. Однако влияние красителей разного строения на формирование этого ПУ-3 подобно описанному выше и также характеризуется незначительным снижением константы скорости реакции (табл. 5.4, рис 5.15). При этом введение Ph160 практически не оказывает влияния на кинетику образования, а Ph510 при степени превращения $\approx 30\%$ начинает несколько ускорять формирование ПУ.

Логично предположить, что и в этой системе большая скорость реакции в присутствии красителя Ph160, образующего мочевиные группы, связана с катализом.

На рис. 5.16 приведены анаморфозы реакции 2-го порядка при образовании ПУ-4 с фрагментами ТДИ, а кинетические параметры реакции – в таблице 5.4.

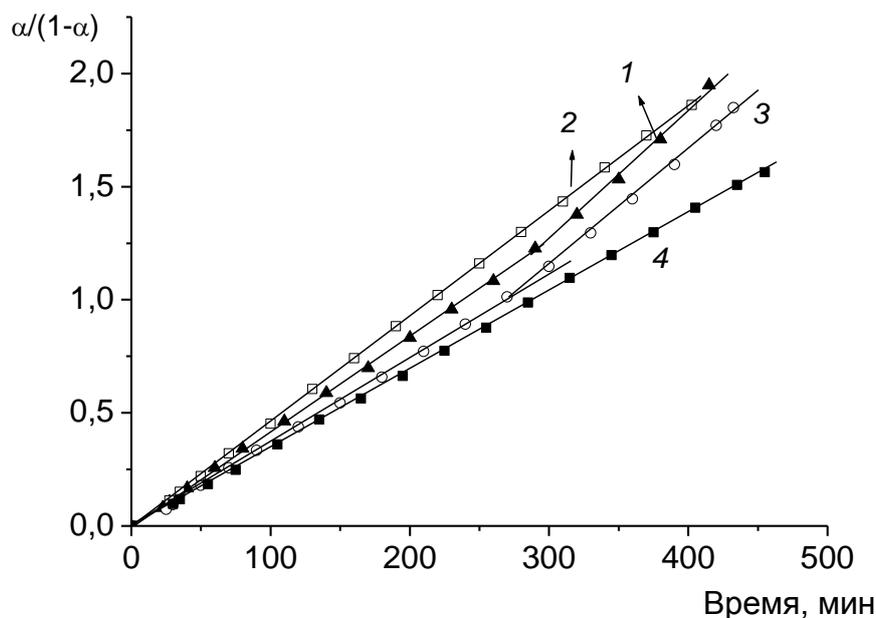


Рис. 5.16. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования исходного ПУ-4 (1) и ПУ-4, содержащих Ph160 (2), Ph510 (3), Ph439 (4).

Как можно видеть из рис. 5.16 и табл. 5.4, введение красителей Ph160 и Ph510 сказывается на кинетике исследуемого ПУ-4 следующим образом: красители в основном снижают константу скорости ПУ-образования. В противоположность им введение Ph439 незначительно ускоряет образование ПУ-4.

При изменении природы диизоцианатной компоненты с алифатической на ароматическую помимо стерических факторов необходимо учитывать влияние π - π взаимодействия красителей с ТДИ. Это нековалентное взаимодействие, вызываемое межмолекулярным перекрыванием р-орбиталей в системах с ароматическим кольцом ПУ-4 и сопряженными кольцами красителя, проявляется наиболее сильно.

Молекулы красителя Ph160 имеют плоское строение (рис. 5.14), вследствие чего этот краситель может подойти к бензольному кольцу макродиизоцианата на расстояние, оптимальное для реализации π - π взаимодействия при параллельном расположении ароматических колец. Исследования показывают, что такое расположение ароматических колец (т.н. параллельный стэкинг) существенно повышает стабильность молекулярной структуры [176]. Подобное взаимодействие может привести к снижению подвижности макродиизоцианата и в результате наблюдается снижение скорости ПУ-образования.

В системах, содержащих объемные неплоские молекул Ph439 и Ph510, из-за стерических факторов такие взаимодействия будут, по-видимому, затруднены, что и приведет к меньшему влиянию этих красителей на скорость реакции. Косвенным подтверждением сделанного предположения может служить отличие электронного спектра красителя Ph160 в толуоле – растворителе, моделирующим ароматические фрагменты ПУ-4, (рис. 5.17) от электронных спектров Ph439 и Ph510.

Из рис. 5.17 видно, что электронные спектры поглощения всех рассмотренных красителей характеризуются широкой несимметричной полосой с максимумом в области от 465 до 515 нм. Для Ph160 наблюдается

значительный гипсохромный сдвиг полосы поглощения в синюю область в толуоле, тогда как положения полос поглощения Ph439 и Ph510 в этом растворителе близки и находятся в более длинноволновой области.

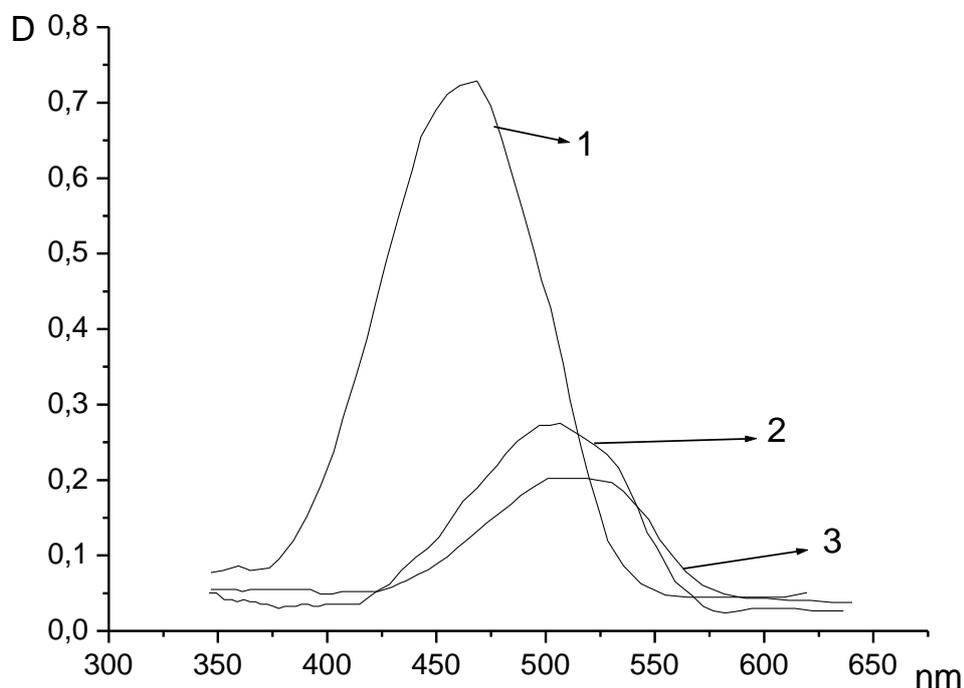


Рис. 5.17. Электронные спектры поглощения $0,5 \times 10^{-4}$ моль/л растворов Ph160 (1), Ph439 (2), Ph510 (3).

В отличие от систем, содержащих простые олигоэфирные блоки, при формировании сшитого ПУ-1 на основе сложного олигоэфира незначительный каталитический эффект наблюдается при введении Ph160 и Ph439. При введении красителя Ph510 кинетические кривые образования ПУ-1 практически совпадают с образованием чистого ПУ примерно до 70% превращения, а далее в присутствии красителя константа скорости реакции растет (рис. 5.18, табл. 5.4).

Особенностью системы со сложноэфирной гликолевой компонентой является возрастание константы скорости реакции в присутствии красителя Ph -160 (рис. 5.18, табл. 5.4). Для выяснения особенности взаимодействия этого красителя с функциональными группами реакционной смеси были записаны электронные спектры в видимой области его растворов в различных растворителях, моделирующих разные функциональные группы реакционной смеси: ДМФА (-NC(O)H)

изопропанол (ОН-), моноэтиловый эфир этиленгликоля (-С-О-С-,ОН-), этилацетат (-С(О)О-).

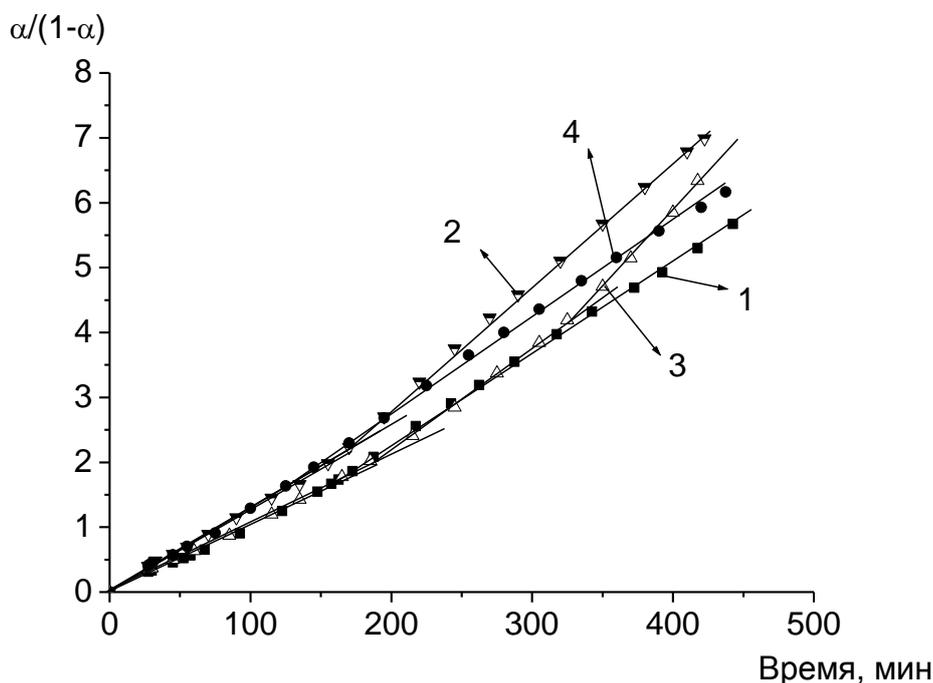


Рис. 5.18. Анаморфозы кинетических кривых реакции образования исходного ПУ-и ПУ-1, содержащих Ph -160 (2), Ph -510 (3), Ph -439 (4).

Как видно из рис. 5.19, спектры поглощения всех растворов характеризуются интенсивной несимметричной полосой с максимумом в области от 515 до 530 нм. Изменение положения максимума и формы полосы поглощения молекулы красителя Ph160 в различных средах указывает на различный характер его взаимодействия с молекулами растворителей. Форма полосы поглощения незначительно отличается для растворов 1-3. Наиболее существенное искажение формы полосы поглощения (уширение и проявление «плеча» на низкочастотном склоне) наблюдается в случае присутствия в растворе сложноэфирных групп (рис. 5.19, спектр 4). Гипсохромный сдвиг максимума поглощения при 480 нм соответствует меньшей энергии связывания Ph160 со сложноэфирной группой. Таким взаимодействием можно объяснить отличие систем, содержащих сложноэфирные группы, от ранее описанных.

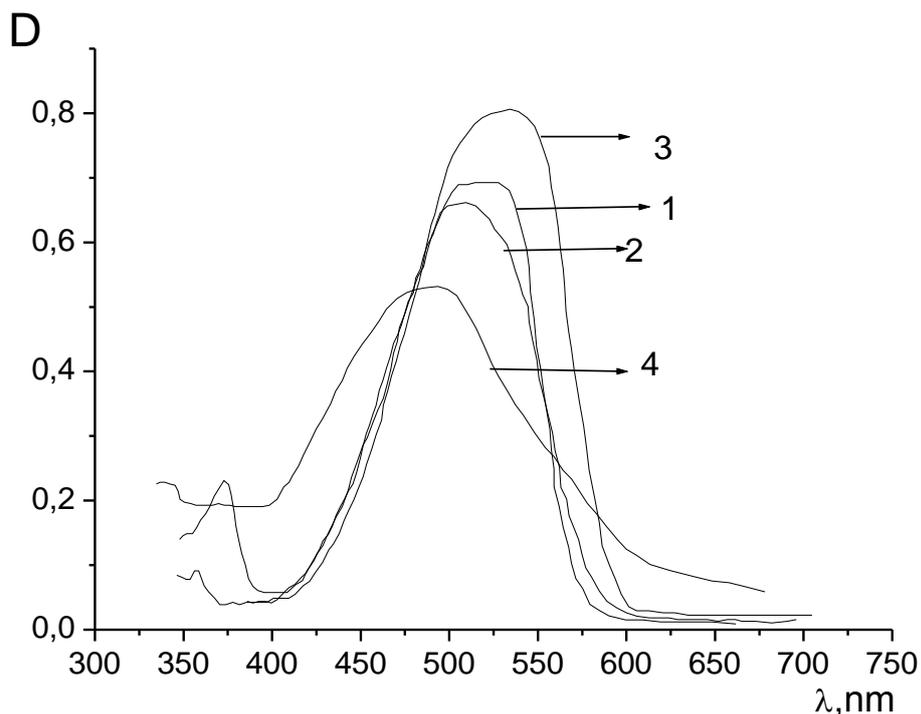


Рис. 5.19. Электронные спектры поглощения $0,5 \times 10^{-4}$ моль/л растворов Ph160 в моноэтиловом эфире этиленгликоля (1), диметилформамиде (2), изопропанол (3), этилацетате (4).

Поскольку сложноэфирная группа присутствует только в данной матрице, а уретановые, гидроксильные и простые эфирные связи – во всех полиуретановых системах, можно предположить, что особенности протекания реакции в системе зависят от характера взаимодействия Ph160 со сложноэфирной олигосоставляющей ПУ. Детальный анализ такого влияния пока еще не выполнен.

Таким образом, проведенные исследования показали, что, несмотря на различное влияние красителей на формирование ПУ-композиций, оно незначительно и имеет характер тенденции. Следовательно, можно констатировать, что условия получения лазерного активного элемента будут определяться условиями формирования исходного полиуретана

5.3. Влияние красителей феноленонового класса на динамические характеристики ПУ.

Поскольку лучевая прочность ПУ связана с подвижностью цепей, была исследована вращательная динамика матриц с использованием стабильного радикала ТЕМПО в качестве парамагнитного зонда (пмз), введенного в ПУ-композиции с феноленоновыми красителями.

На рис 5.20 приведены ЭПР-спектры пмз в ПУ-композициях с феноленоновыми красителями, и исходных ПУ. Из рис. 5.20 видно, что данные спектры подобны.

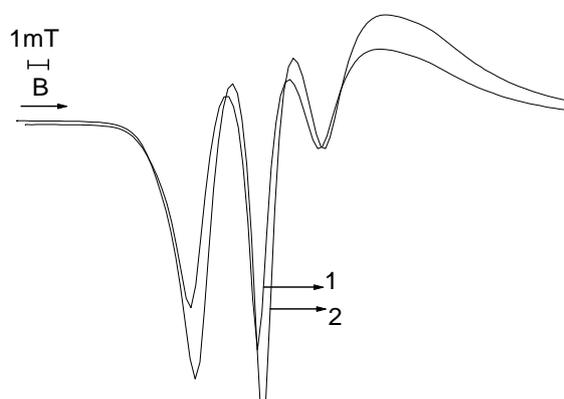


Рис 5.20. Спектры ЭПР ТЕМПО в ПУ-1: исходный ПУ-1 (1) и ПУ-1, содержащий Ph160 (2).

В табл.5.5 сведены рассчитанные значения времени корреляции и относительной интегральной интенсивности (за единицу берется исходная матрица) спектров и приведены плотности окрашенных и исходных полимеров и значения модуля упругости. Для всех ПУ, содержащих разные красители, величина τ меняется незначительно в отличие от относительной проницаемости. Данные таблицы позволяют говорить о тенденции к увеличению модуля упругости в ПУ-композициях с феноленоновыми красителями по сравнению с исходными ПУ. Влияние

красителей на характеристики вращательной диффузии пмз зависит от характера взаимодействия красителя с макроцепью.

Таблица 5.5

**Параметры вращательной динамики пмз и величины модуля
упругости в полиуретанах**

Образец	Краситель	Интенсивность, отн.ед.	$\tau \times 10^{-9}$, с	E' , при 25°C, МПа
ПУ-1	-	1,00	5,1	5,4
ПУ-1	Ph160	1,27	5,6	5,5
ПУ-1	Ph510	1,49	4,7	5,6
ПУ-1	Ph439	0,93	4,3	5,4
ПУ-2	-	1,00	20,5	39,0
ПУ-2	Ph160	0,99	56,7	49,3
ПУ-2	Ph510	1,32	40,6	43,0
ПУ-2	Ph439	1,31	40,4	45,1
ПУ-3	-	1,00	2,2	0,4
ПУ-3	Ph160	2,47	2,6	1,2
ПУ-3	Ph510	1,39	2,8	0,8
ПУ-3	Ph439	1,68	2,7	1,1
ПУ-4	-	1	1,7	2,7
ПУ-4	Ph160	0.69	1,1	3,1
ПУ-4	Ph510	0.65	1,4	3,0
ПУ-4	Ph439	1.09	1,3	4,1

Рассмотрим каждую матрицу отдельно.

ПУ-1

На рис 5.21 показано, как изменяется интегральная интенсивность спектров пмз при введении в ПУ различных красителей.

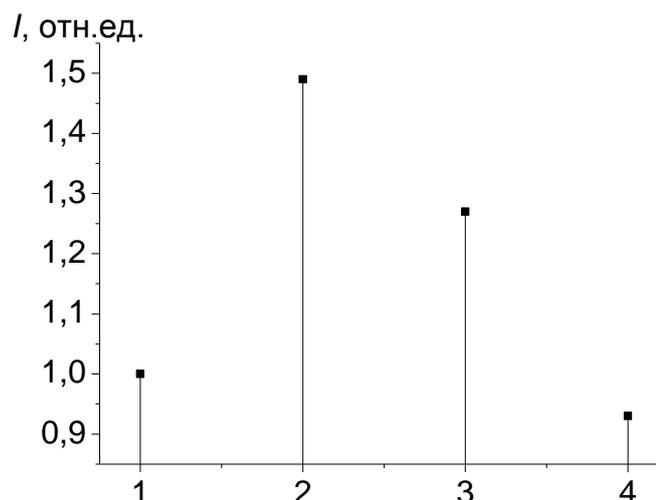


Рис 5.21. Изменение интегральной интенсивности спектров пмз в исходном ПУ-1 (1) и в ПУ-1, содержащем красители Ph 510 (2), Ph160 (3), Ph 439(4).

Согласно данным по вращательной динамике пмз тенденция к разрыхлению полимера сохраняется в образцах, содержащих реакционноспособные красители Ph160 и Ph510 (рис. 5.21). Однако в ПУ, содержащем Ph439, диффузия паров пмз несколько снижается по сравнению с исходным ПУ-1.

При этом значение τ , характеризующее заторможенность вращения пмз, в присутствии красителя Ph439 наименьшее в рассмотренном ряду ПУ-1. Это является свидетельством наибольшего увеличения подвижности макроцепей.

Учитывая, что температура записи спектра ЭПР (25°C) намного превышает температуру стеклования гликолевой компоненты ПУ, наблюдаемый эффект можно связать с возрастанием ее подвижности. Присутствие в красителе Ph439 значительного количества гетероатомов с неподеленными электронными парами (кислород, хлор, азот) должно приводить к предпочтительному взаимодействию молекул Ph-439 с

уретановыми группами изоцианатных фрагментов этого ПУ и экранированию их водородного связывания с гликолевой компонентой. При этом подвижность последней растет.

В присутствии красителя Ph510 наблюдается наибольшее возрастание интегральной интенсивности спектра пмз. Возрастание количества продифундировавших молекул ТЕМПО может быть вызвано: во-первых, химической связью красителя с цепью (обрывая цепь, он способствует формированию более дефектной сетки); во-вторых, заместитель в положении 6, значительно выступающий из плоскости конденсированных колец Ph510, также способствует пространственному разрыхлению матрицы, а химически несвязанные с цепями ПУ-1 молекулы Ph439 по-видимому сохраняют достаточную подвижность, чтобы занять в системе положения, более благоприятные как для межмолекулярных взаимодействий, так и для более плотной упаковки.

Из данных таблицы видно, что в присутствии красителя Ph510 подвижность макроцепей растет по сравнению с исходным ПУ, хотя и несколько меньше, чем в ПУ, содержащем краситель Ph439. Можно предположить, что подобно Ph439 краситель Ph510 также образует донорно-акцепторные связи преимущественно с уретановыми группами «жесткого» блока и экранирует его от образования водородных связей с олигоэфиром.

В пользу сходства характера комплексообразования Ph439 и Ph510 с уретановой компонентой ПУ говорит подобие электронных спектров поглощения в видимой области этих красителей, снятых в диметилформамиде – растворителе, моделирующий уретановые группы (рис. 5.22).

Введение в ПУ Ph160 приводит к заметному снижению подвижности цепей и значительному росту возможности молекул ТЕМПО к диффузии в ПУ-1 матрицу. Этот краситель химически связан с цепью с образованием мочевиновых групп. Химическое связывание красителя приводит к

дефектности ПУ-1 сетки, и как результат – к ее разрыхлению и облегчению диффузии пмз. Образующиеся мочевиные группы, имеющие две N-H-связи, усиливают водородное связывание олигоэфирной компоненты ПУ, что приводит к снижению подвижности гибкого блока.

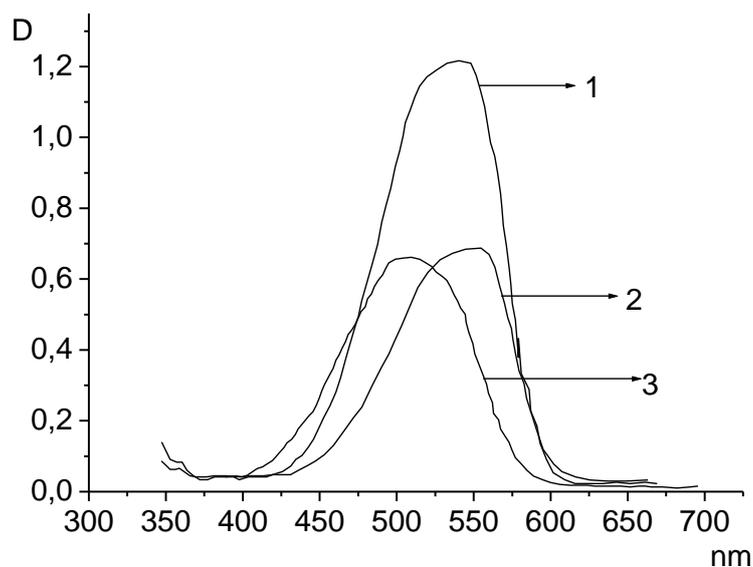


Рис. 5.22. Электронные спектры поглощения красителей Ph-439 (1), Ph-510 (2), Ph-160 (3) в ДМФА.

При сравнении электронных спектров поглощения красителей в модельных растворителях - ДМФА (содержит C(O)NH) и этилацетате (содержит сложноэфирные группы) (рис 5.22 и 5.23, соответственно) – видно подобие положения полос поглощения красителей Ph439 и Ph510 при взаимодействии как с уретаном, так и со сложным эфиром.

Из рис. 6.11 и рис. 6.12 видно, что максимумы полос поглощения Ph160 отличаются от положения максимумов полос в спектрах Ph439 и Ph510. Кроме того, в ЭА при некоторой тенденции к батохромному смещению максимума поглощения Ph160 наблюдается и наибольшее уширение полосы по сравнению со спектрами Ph439 и Ph510.

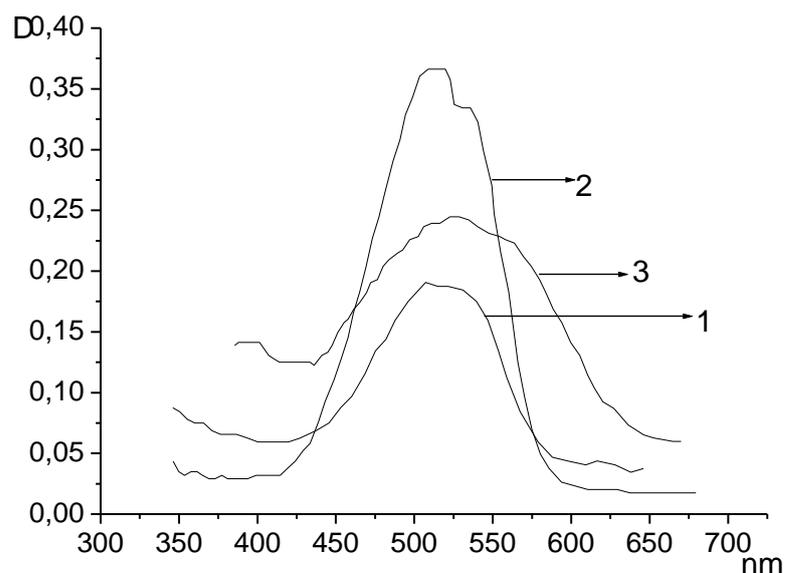


Рис. 5.23. Электронные спектры поглощения красителей Ph-439 (1), Ph-510 (2), Ph-160 (3) в ЭА

ПУ-2

ПУ-2 на основе 3-х функционального олигоэфира характеризуется наибольшей плотностью шивки. Как следует из табл. 5.5 и рис. 5.24, введение в ПУ-2 объемных красителей (Ph439 и Ph510) независимо от того, связаны они химически или нет, облегчает диффузию в них ТЕМПО по сравнению с исходным ПУ-2.

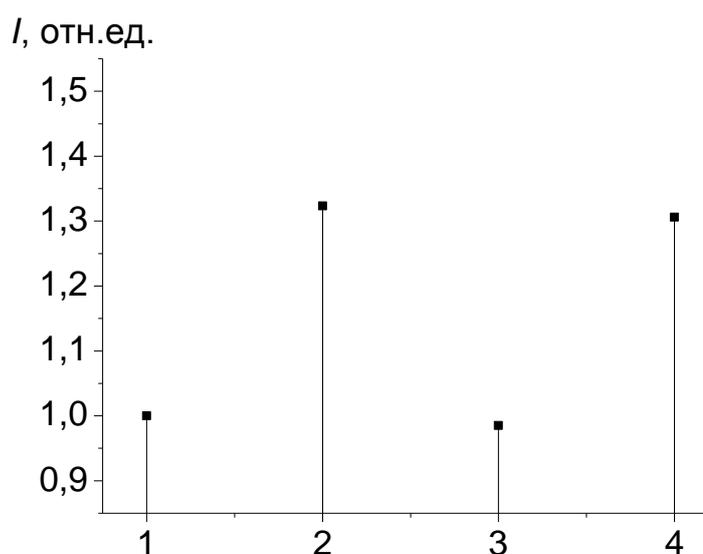


Рис. 5.24. Изменение интегральной интенсивности спектров пмз в исходном ПУ-2 (1) и в ПУ-2, содержащих Ph 510(2), Ph160 (3), Ph 439(4).

На рис 5.24 показано, как изменяется интегральная интенсивность спектров пмз при введении в ПУ различных красителей. Основной причиной этого, как и в случае ПУ-1, могут быть стерические факторы, обусловленные заместителями в 6 положении обоих красителей и приводящие к формированию более дефектной сетки. Введение в ПУ-2 красителя Ph160, молекулы которого более компактны и имеют плоское строение в отличие от Ph439 и Ph510, практически не влияет на диффузию в них стабильных радикалов по сравнению с исходным ПУ-2.

Во всех окрашенных ПУ значительное увеличение (от 2 до 4 раз) времени корреляции свидетельствует о подавлении подвижности цепей в присутствии красителя. Наибольшая заторможенность вращательной диффузии пмз в ПУ-2, содержащем Ph160, как и в случае с ПУ-1, может быть связана с усилением водородного связывания олигоэфирной компоненты образующимися в системе мочевиными группами.

ПУ -3

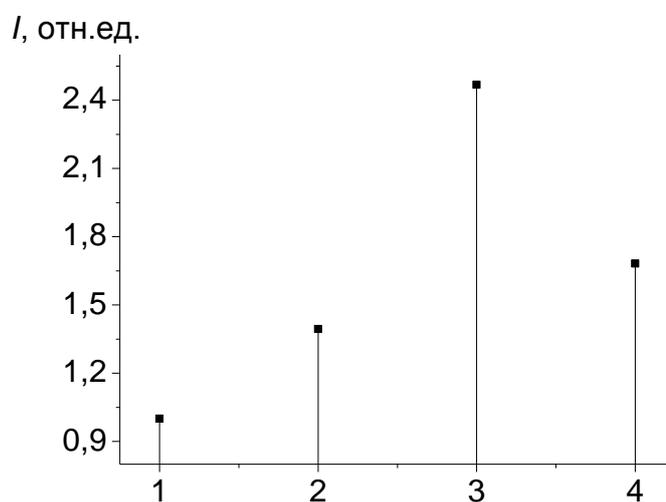


Рис. 5.25. Изменение интегральной интенсивности спектров пмз в исходном ПУ-3(1) и в ПУ-3, содержащих Ph 510 (2), Ph160 (3), Ph 439 (4).

Из табл. 5.5 видно, что введение всех красителей в ПУ-3 способствует увеличению подвижности гибкого блока и возрастанию способности пмз к

диффузии в полимер, что указывает на его разрыхление в присутствии объемных молекул красителей, препятствующих более плотной упаковке цепей (рис. 5.25).

Наблюдающееся при этом увеличение подвижности полимерных цепей ПУ можно связать с экранированием уретановых групп молекулами красителей и ослаблением водородного связывания гликолевой компоненты.

Разрыхление матрицы ПУ-3 в присутствии красителей может быть обусловлено тем, что большие, объемные молекулы красителей препятствуют более плотной упаковке цепей.

ПУ- 4

Как видно из табл. 5.5 и рис 5.26, при введении красителей в ПУ-4 наблюдается снижение интегральной интенсивности спектра пмз, т.е. при введении красителей, диффузия пмз ПУ-4 затруднена, исключением является краситель Ph 439, введение которого сопровождается незначительным разрыхлением окрашенного ПУ-4 по сравнению с исходным (рис. 5.26).

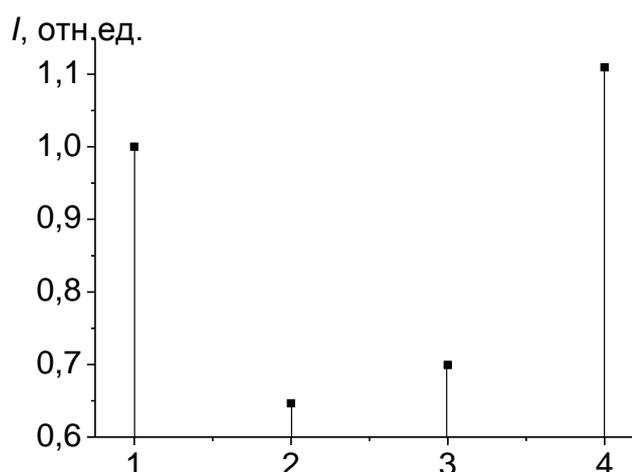


Рис. 5. 26. Изменение интегральной интенсивности спектров пмз в исходном ПУ-4(1) и в ПУ-4, содержащих Ph510 (2), Ph160 (3), Ph439 (4).

Снижение подвижности макроцепей в ПУ-4 в присутствии красителей может быть связано с усилением π - π взаимодействия конденсированных колец красителей с ароматическими кольцами диизоцианатной компоненты при параллельном расположении колец, что существенно стабилизирует молекулярную структуру [177], снижая ее подвижность. При этом химическое связывание с ПУ-4 красителей Ph160 и Ph510 приводит к уплотнению матрицы и снижению ее проницаемости для пмз в отличие от химически несвязанного красителя Ph439, в присутствии которого способность к диффузии зонда примерно такая же, как и у исходного ПУ-4 (табл. 5.5, рис. 5.26).

Таким образом, проведенные исследования позволяют заключить, что формирование и изменения динамических характеристик рассмотренных ПУ при введении феналеноновых красителей имеют в большинстве случаев характер тенденции и обусловлены как стерическими факторами, так и возможностью химического взаимодействия красителя с ПУ, а также образованием групп, способных к дополнительному водородному связыванию макроцепей.

* * *

Проведенные исследования по изучению формирования ПУ-композиций с феналеноновыми красителями и их динамических характеристик позволяют заключить, что формирование активного лазерного элемента и его лучевая прочность будут определяться химическим строением исходного полиуретана.

РАЗДЕЛ 6

ИЗУЧЕНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ФОТОСТОЙКОСТИ ПУ-КОМПОЗИЦИЙ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ ФЕНАЛЕНОВОГО КЛАССА

Фотохимические процессы в красителях зависят от свойств среды, в которой они растворены. Наиболее важным в этом отношении является полярность среды, которая может изменять положение полосы поглощения или испускания молекулы красителя по сольватирующему механизму, а также влиять не только на его фотофизические свойства, но и на фотостойкость и генерационные параметры лазера.

В связи с этим важным было провести исследования по влиянию выбранных ПУ-матриц на поведение в них феналеновых красителей.

6.1. Влияние ПУ на оптические свойства феналеновых красителей.

При исследовании оптических свойства ПУ-композиций с красителями феналенового класса были изучены электронные спектры поглощения и люминесценции последних. Спектральные параметры красителей во всех матрицах приведены в табл. 6.1.

Поскольку вид спектров во всех ПУ-матрицах подобен относительно матрицы сравнения ПУА, мы все наблюдаемые изменения в спектрах проиллюстрировали на одной из ПУ-матриц, а именно на ПУ-1.

На рис. 6.1 приведены электронные спектры поглощения и люминесценции феналеновых красителей Ph160, Ph510 и Ph439. Из рисунка 6.1 видно, что электронные спектры поглощения красителей характеризуются интенсивным максимумом основного поглощения в областях: 400-500 нм для красителя Ph-160 (рис. 6.1 а, спектр 3) 500-600 нм для красителей Ph-510 и Ph439 (рис. 6.1 в,с, спектр 3).

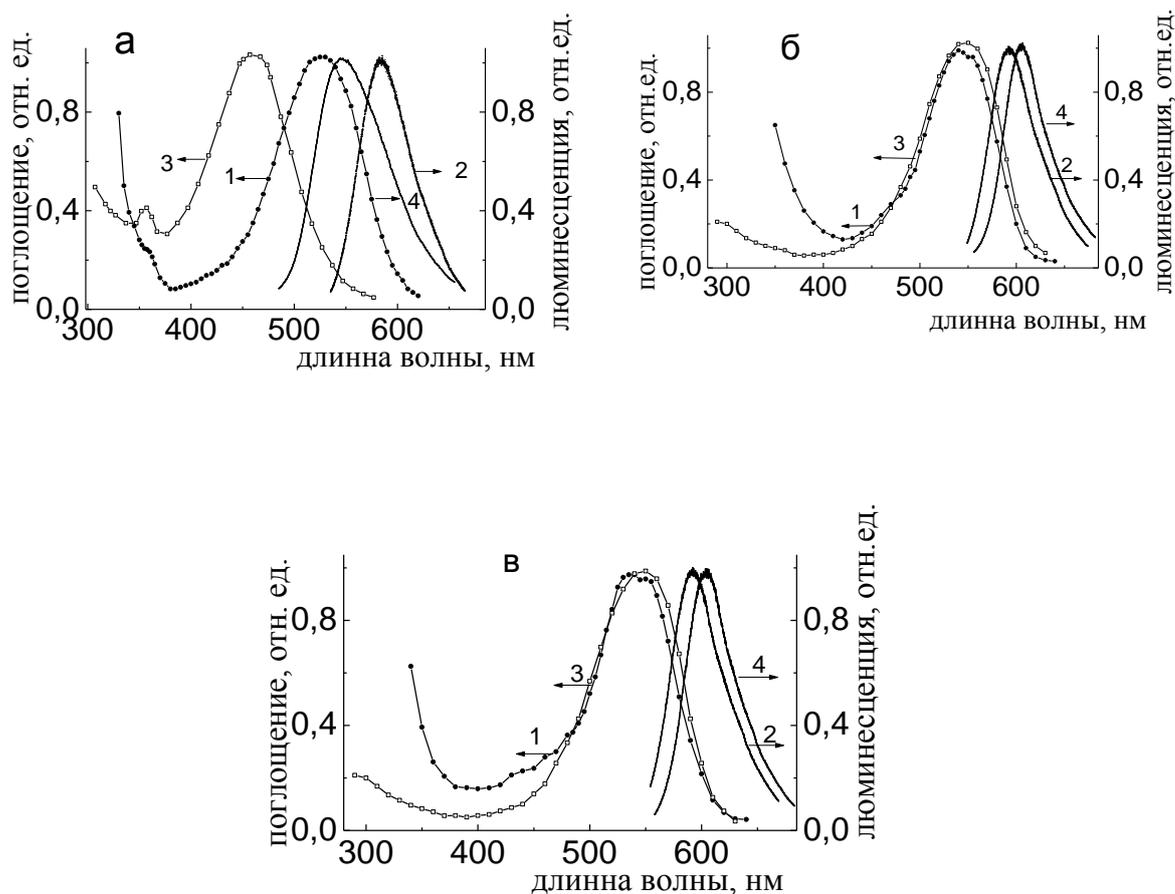


Рис. 6.1. Спектры поглощения (1,3), люминесценции (2,4) в ПУА (1,2) и ПУ-1 (3,4) феналеноновых красителей (а - Ph160, б - Ph439, в -Ph510).

Также следует учесть, что максимумы основного поглощения красителей Ph-510 и 439 в ПУ-1 и в ПУА практически совпадают, а у Ph-160 максимум поглощения в ПУ-1 претерпевает гипсохромный сдвиг относительно максимума поглощения в ПУА. Причина такого сдвига была уже ранее проанализирована, и она связана с изменением электронного распределения в молекуле красителя и величины ее статического дипольного момента.

В молекуле Ph510 ОН- группа значительно удалена от хромофора и ее химическое связывание с ПУ-1 не сказывается заметно на электронном распределении в молекуле красителя, в результате чего гипсохромный сдвиг отсутствует.

Ковалентное связывание хромофора красителя с полимерной цепью ограничивает его мобильность и, таким образом, препятствует внутренним микродвижениям возбужденных групп в молекуле и нефлуоресцентной дезактивации, тем самым увеличивая ее квантовый выход излучения, что в итоге повысит эффективность генерации в лазере с данным красителем.

Что касается красителя Ph439, то его молекулы, как было показано, не связываются химически с ПУ-матрицей, поэтому и не происходит смещений электронных спектров поглощения.

Из табл. 6.1 и 4.2 и рис. 6.1 видно, что с увеличением полярности полимерной матрицы, полоса флуоресценции подвергается линейно батохромному сдвигу (красное смещение), что подтверждает наличие $\pi \rightarrow \pi^*$ перехода, ответственного за электронные спектры. Сдвиг полосы флуоресценции в длинноволновую область вызвано различием между возбужденным состоянием и основным вследствие распределения заряда в хромофоре как результате более сильного внутримолекулярного взаимодействия в возбужденном состоянии с полярным окружением полимерной среды.

Важной характеристикой красителей является Стоксов сдвиг, который определяется интервалом между максимумом излучения и максимумом поглощения. Максимумы волновых чисел электронных спектров поглощения и люминесценции приведены в табл. 6.1.

Используя полученные спектроскопические параметры, получили линейные зависимости величин Стоксового сдвига ($\nu_a - \nu_f$) феноленонов от функции полярности $F_1(\epsilon, n)$ (рис.6.2). Линейные зависимости ($\nu_a - \nu_f$) от соответствующей функции полярности указывают на существование общего типа взаимодействия красителей, растворенных в полимерах, где Стоксов сдвиг зависит от диэлектрической постоянной и показателя преломления. Из рис. 6.2 видно, что с увеличением полярности исследуемой матрицы происходит увеличение Стоксового сдвига. С его увеличением уменьшается область перекрывания электронных спектров

поглощения и люминесценции и уменьшается гашение люминесценции, а следовательно растет эффективность генерации в лазере.

Таблица 6.1

Спектроскопические параметры феналеновых красителей в полимерных матрицах

Краситель/ полимер	ν_a (см^{-1})	ν_f (см^{-1})	$(\nu_a - \nu_f)$ (см^{-1})	$1/2 (\nu_a + \nu_f)$ (см^{-1})
Ph160 /ПУ-1	21763	18323	3440	20043
/ПУ-2	21608	18142	3466	19875
/ ПУ-3	21782	18356	3426	20069
/ ПУ-4	21867	18529	3338	20198
/ ПУА	19047	17295	1752	18171
Ph439 / ПУ-1	18231	16523	1709	17377
/ ПУ-2	18171	16375	1751	17273
/ ПУ-3	18258	16592	1666	17425
/ ПУ-4	18321	16710	1611	17515
/ ПУА	18426	16883	1543	17655
Ph510 / ПУ-1	18245	16573	1672	17409
/ ПУ-2	18192	16450	1742	17321
/ ПУ-3	18275	16633	1642	17454
/ ПУ-2	18328	16714	1614	17521
/ ПУА	18457	16917	1540	17687

Анализ Стоксова сдвига $\nu_a - \nu_f$ красителей (табл. 6.1 и рис. 6.2) показывает, что он систематически больше в ПУ более высокой полярности и значительно превышает для ПУА с самой низкой полярностью. Из данных величин $(\nu_a - \nu_f)$ (табл. 6.1) с увеличением полярности полимера батохромный сдвиг увеличивается (происходит снижение энергии возбужденного состояния).

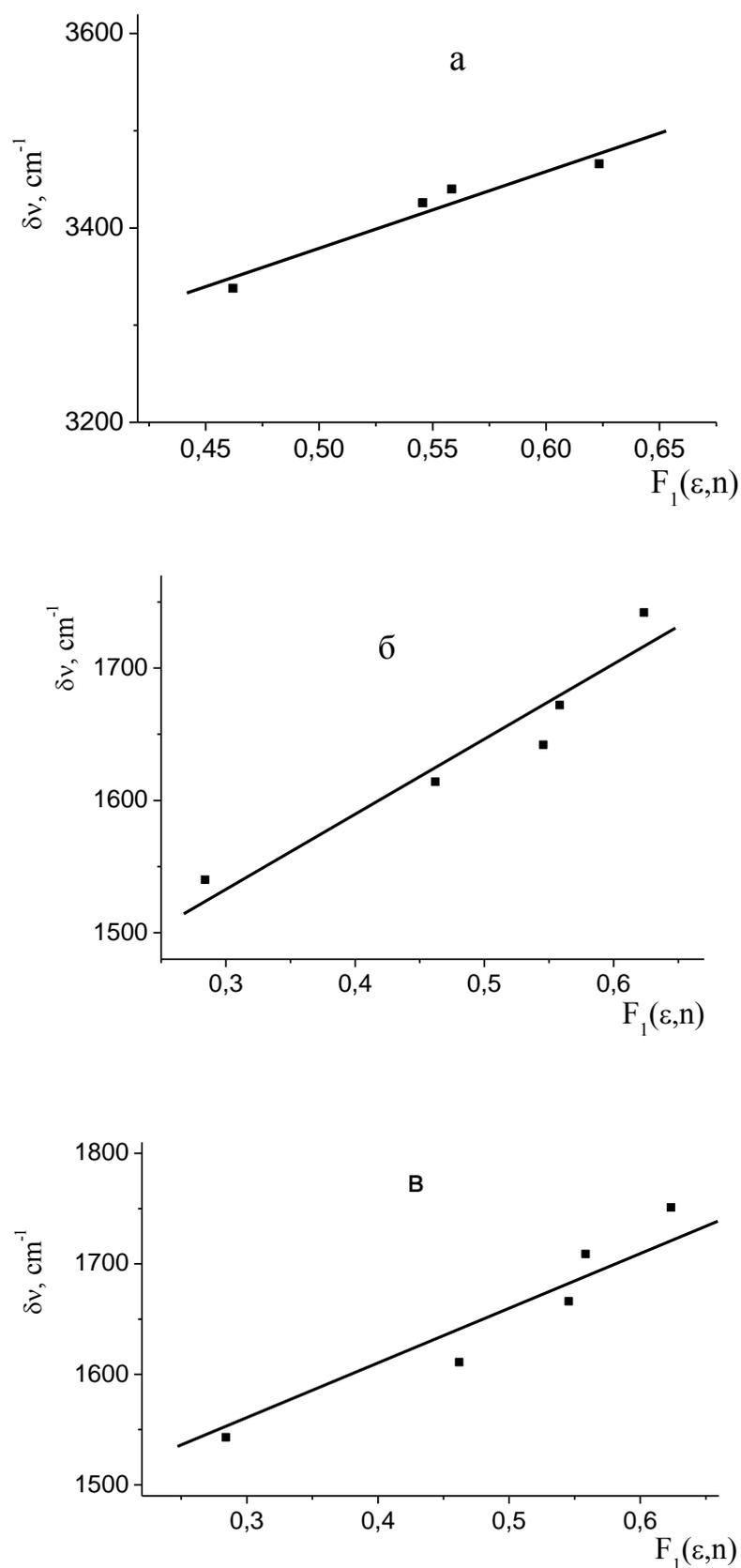


Рис. 6.2. Зависимость величины Стоксового сдвига Ph160 (а), Ph510 (б), Ph439 (в) от функции полярности $F_1(\epsilon, \eta)$ полимеров.

Таким образом, имеет место положительная сольватохромия. Высокая полярность полимера, зависящая от диэлектрической постоянной и коэффициента преломления (уравнения 4.1 и 4.2), и является причиной изменения Стоксового сдвига. Большая величина сдвига Стокса указывает, что геометрия возбужденного состояния может отличаться от основного. В результате синглетное состояние будет энергетически стабилизировано по сравнению с основным состоянием, что подтверждается наблюдаемым красным смещением флуоресценции (значения $(\nu_a - \nu_f)$).

6.2. Оценка дипольных моментов в основном и возбужденном состоянии.

Для получения информации об электронной и геометрической структуре и использовании ее при проектировании нелинейных оптических материалов твердотельного исполнения, а также исследования механизма фотохимического превращения знание спектроскопических параметров, а также дипольных моментов молекул красителя представляют значительный интерес. Изменение дипольного момента молекулы в возбужденном состоянии по отношению к основному состоянию может определяться с помощью метода, основанного на внутреннем электрическом поле (сольватохромии).

Для оценки дипольных моментов в основном и возбужденном состоянии красителей была использована упрощенная квантово-механическая теория возмущений второго порядка для поглощения (ν_a), флуоресценции (ν_f) и соответственного им Стоксового сдвига ($\nu_a - \nu_f$) в жидких растворителях различной диэлектрической проницаемости и показателя преломления. Пользуясь теоретическими представлениями Бакшиева и Кавски - Чамма-Виаллета, для трех феналеноновых лазерных красителей, растворенных в исследованных полимерах, мы использовали следующие уравнения:

$$(v_a - v_f) = m_1 F_1(\varepsilon, n) + const \quad (6.1)$$

$$\frac{1}{2}(v_a + v_f) = m_2 F_2(\varepsilon, n) + const \quad (6.2)$$

где, F_1 и F_2 – функции полярности.

Параметры m_1 и m_2 из уравнений (6.1) и (6.2) связаны с дипольными моментами красителя через выражения:

$$m_1 = \frac{2(\mu_e - \mu_g)^2}{hca^3} \quad (6.3)$$

$$m_2 = \frac{2(\mu_e^2 - \mu_g^2)}{hca^3} \quad (6.4)$$

где,

h - постоянная Планка,

c - скорость света в вакууме.

μ_g и μ_e – дипольные моменты в основном и возбужденном состоянии.

a – радиус Онгазера.

Параметры m_1 и m_2 могут быть определены из полос поглощения и флуоресценции с использованием уравнения (4.1) и (4.2). Предполагая, что основное и возбужденное состояния параллельны, выражения для дипольных моментов будут следующие:

$$\mu_g = \frac{m_2 - m_1}{2} \left[\frac{hca^3}{2m_1} \right]^{1/2} \quad (6.5)$$

$$\mu_e = \frac{m_1 + m_2}{2} \left[\frac{hca^3}{2m_1} \right]^{1/2} \quad (6.7)$$

Отношение дипольных моментов в возбужденном и основном состоянии можно свести к:

$$\mu_e = \frac{m_1 + m_2}{m_2 - m_1} \mu_g; \quad m_2 > m_1 \quad (6.8)$$

Величина "а" - радиус Онзагера молекулы растворенного вещества, может быть оценена с помощью уравнения Суппана:

$$a = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi\rho N}} \quad (6.9)$$

где, **M** представляет собой молекулярную массу красителя ;
ρ –плотность красителя, предполагается как 1,0 г/см³,
N - число Авогадро.

Необходимо подчеркнуть, что справедливость уравнений (6.5) и (6.6) основана на предположении, что дипольные моменты молекул красителей коллинеарны или почти коллинеарны.

Для определения параметров m_1 и m_2 графическим способом из уравнений (4.1) и (4.2) были дополнительно к зависимостям $\Delta(v_a - v_f) = f(F_1)$ построены линейные зависимости $\frac{1}{2}(v_a + v_f) = f(F_1)$ красителей от функции полярности ПУ-матриц. Величины m_1 и m_2 были определены из углов наклонов линейных зависимостей (рис.6.2 и 6.3).

Значения параметров m_1 и m_2 , а также Радиус Онзагера молекул феноленоновых красителей согласно формуле 6.99 приведены в таблице 6.2. Значения этих параметров использованы в уравнениях (6.5) и (6.7) для вычисления дипольных моментов в основном и возбужденном состоянии молекул всех трех красителей.

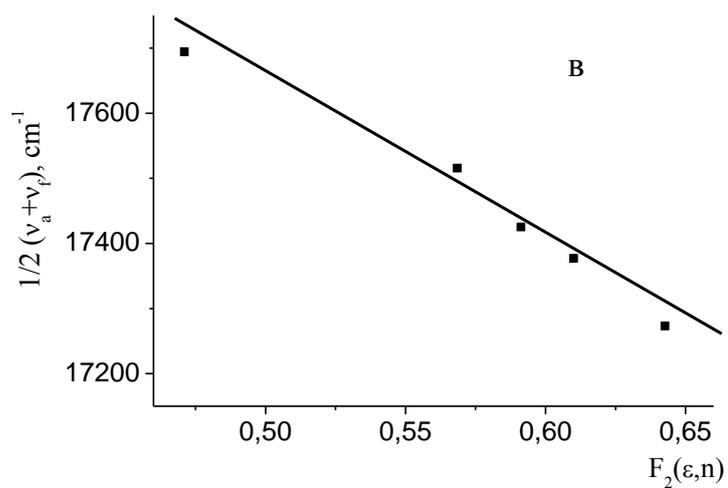
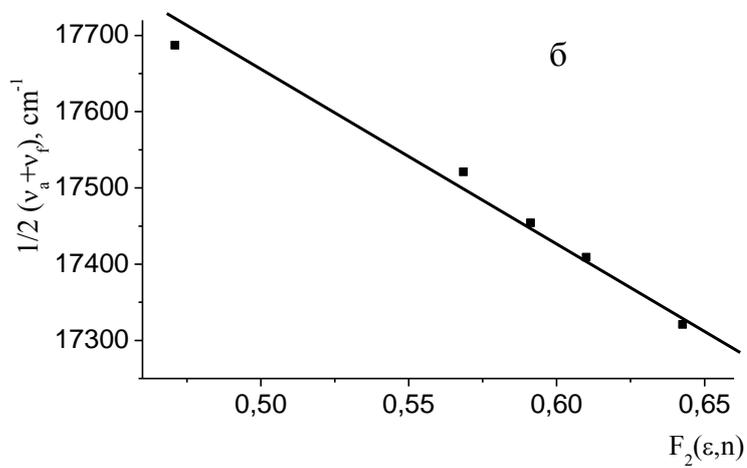
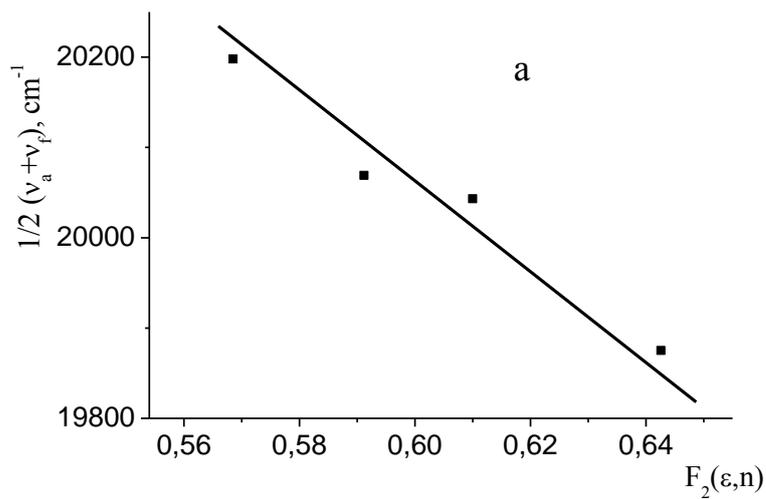


Рис. 6.3. Зависимость $\frac{1}{2}(v_a + v_f)$ сдвига Ph160 (а), Ph510 (б), Ph439 (в) от функции полярности $F_2(\epsilon, n)$ для полиуретановых матриц.

Величины μ_e и μ_g зависят не только от параметров m_1 и m_2 , но и от радиуса Онзагера (уравнения 6.5 и 6.7). Как видно из табл. 6.2, исследованные красители в возбужденном состоянии имеют больший дипольный момент, чем в основном, следовательно, увеличение полярности полимерной матрицы будет сильнее их стабилизировать при переходе к более низкой энергии (случай $\mu_e > \mu_g$).

Таблица 6.2

Данные по красителям (радиус Онзагера , параметры m_1 и m_2 и дипольные моменты)

Краситель	Радиус Онзагера, a (Å)	m_1 (см ⁻¹)	m_2 (см ⁻¹)	μ_g (D)	$\mu_e, (D)$	μ_e / μ_g
Ph160	3,38	984,8	4333	3,31	5,26	1,59
Ph439	3,75	495,7	1952	2,37	3,99	1,68
Ph510	3,97	497,8	1658	2,05	3,82	1,86

6.3. Анализ влияния полярности полиуретанов на фотофизические свойства

Как уже указывалось, очень важным параметром в лазерных элементах являются фотостабильность красителя, на которую в значительной степени будет влиять среда, в которой он растворен. Об этом влиянии можно судить по изменению оптической плотности в зависимости от дозы облучения.

Фотофизические свойства красителей в ПУА и ПУ исследовали, используя источник света: ртутную лампу сверхвысокого давления ДРК-120, при облучении которой происходит переход $S_0 \rightarrow S_1, S_2$. В таблице 6.3 представлены результаты, отражающие уменьшение в два раза исходной

(измеренной в максимуме полосы поглощения) оптической плотности D_0 от интегральной энергетической дозы ртутной лампы.

Таблица 6.3

Фотостойкость красителей в полимерных матрицах

Краситель	Доза облучения лампой ДРК-120, при которой D_0 уменьшается 2 раза, kJ / cm^2				
	Краситель в ПУ-1	Краситель в ПУ-2	Краситель в ПУ-3	Краситель в ПУ-4 ТДИ	Краситель в 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

Из таблицы следует, что чем больше полярность матрицы, тем выше фотостойкость введенного в нее красителя. По фотостабильности каждого красителя относительно ПУ матриц последние можно расположить в ряд ПУ-2 > ПУ-1 > ПУ-3 > ПУ-4.

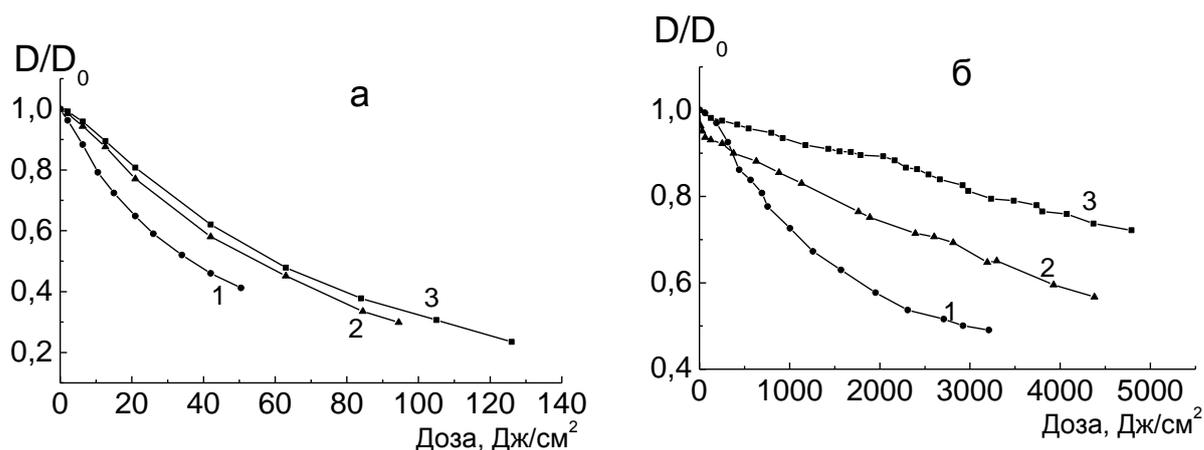


Рис. 6.4. Кинетические кривые обесцвечивания феналеноновых красителей при облучении ртутной лампой в ПУА – а и в ПУ-1– б (1 - Ph160, 2 - Ph439, и 3 - Ph510).

Как видно из табл. 6.3, в случае облучения в переходы $S_0 \rightarrow S_1$, S_2 имеет место многократное (на два порядка) увеличение фотостойкости феноленоновых красителей во всех ПУ в сравнении с образцами, полученными на основе ПУА. Эти результаты хорошо иллюстрируются на рис. 6.4, где приведены зависимости оптической плотности от дозы облучения ртутной лампой $D(E)$ красителей в ПУ-матрице.

Увеличение фотостойкости красителя в ПУ матрицах наблюдалось при облучении образцов непрерывным излучением второй гармоники (532нм) неодимового лазера только в основной электронный переход ($S_0 \rightarrow S_1$). Результаты представлены на рисунке 6.5.

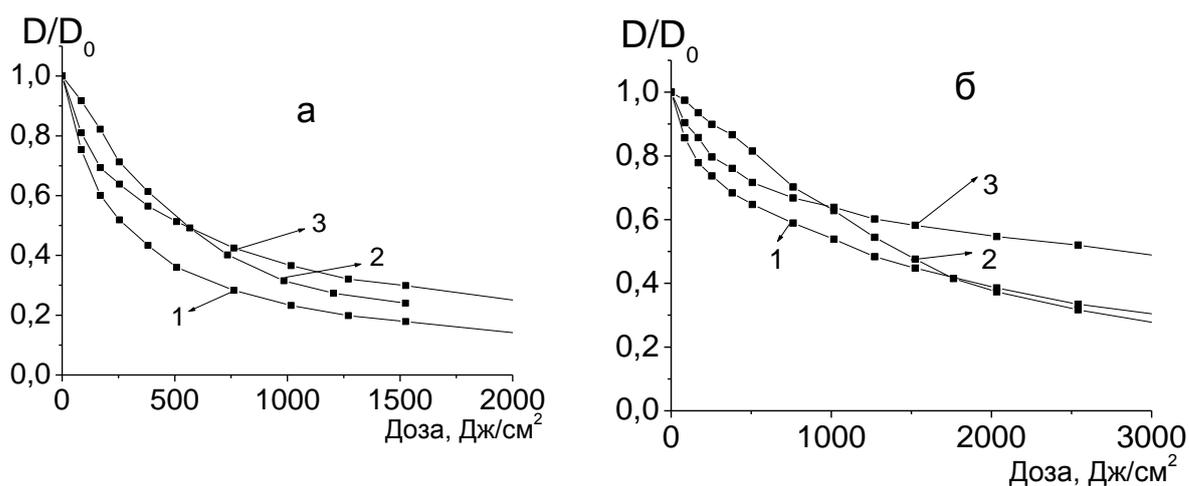


Рис. 6.5. Кинетические кривые фотообесцвечивания феноленонов (1 - Ph160, 2 - Ph439 и 3 - Ph510) в матрицах ПУА(а) и ПУ-1(б) при облучении лазером с длиной волны 532нм.

Одной из причин многократного увеличения фотостойкости феноленоновых красителей в ПУ-матрице по сравнению с ПУА связано с отсутствием в ПУ-радикалов, которые имеют место в ПУА. Свободные радикалы, что формируются от непрореагировавших молекул инициатора

полимеризации или которые образуются в процессе формирования ПУА, способствуют дальнейшей активации радикальных реакций при взаимодействии со светом, что и вызывает деструкцию молекул красителя. Преимущества ПУ обусловлены не только в способе его получения, но и в высокой его полярности. Из сравнения фотостойкости феналенонов в полиуретанах следует, что большая полярность алифатической ПУ относительно ароматической способствует большей сольватации красителя в ней и, следовательно, препятствует образованию ассоциатов, способствующих разложению красителей

Чтобы оценить влияние ковалентного связывания феналеноновых красителей на их фотостойкость, была оценена фотостойкость каждого красителя в ПУ-1 (рис. 6.4 (б), 6.5 (б)) при облучении ртутной лампой и лазером. Ph510 имеет самую большую фотостойкость, обусловленную сольватным окружением и ковалентной связью с полимерной цепью. Несмотря на химическое взаимодействие Ph160 с ПУ, этот краситель уступает по фотостойкости даже не пришитому Ph439. Сравнивая красители ковалентно связанные с полиуретаном видно, что большую фотостойкость имеет Ph510, за счет наличия в его молекуле спейсера, который отдаляет функциональную группу от хромофора. В отличие от Ph510, краситель Ph160 имеет функциональную группу непосредственно связанную с хромофором, что приводит к изменениям в его электронном строении и снижению фотостойкости.

Еще меньшая фотостойкость красителя Ph160 при облучении ртутной лампой связана с интенсивным поглощением в области 400-500, 300-360нм, что совпадает с интенсивными линиями излучения ртутной лампы 312, 404 и 436нм. Из этого следует, что в фотохимической деструкции Ph160 главную роль играют электронные переходы в синглетных уровнях $S_0 \rightarrow S_2, S_3$ при облучении УФ излучением. Поэтому ковалентно пришитый Ph160 при облучении ртутной лампой имеет меньшую фотостойкость в сравнении с химически связанным Ph510. Красители Ph439 и Ph510 в ПУ-

матрицах имеют незначительное поглощение в спектральной области 300-400нм, на которое мало влияет коротковолновое крыло излучения ртутной лампы и по фотостойкости превосходят Ph160.

* * *

Таким образом, проведенные исследования показали, что:

- полярность среды является доминирующим фактором, определяющим оптические и фотофизические свойства красителей в твердотельном лазерном элементе;
- с возрастанием полярности ПУ на основе алифатического диизоцианата происходит увеличение Стокового сдвига и фотостойкости феноленоновых красителей по сравнению с ароматическими ПУ и многократное увеличение по сравнению с ПУА;
- фотостойкость красителя в ПУ зависит не только от полярности матрицы, но и от расположения в молекуле красителя функциональных групп, способных взаимодействовать с компонентами ПУ-смеси.

ВЫВОДЫ

Анализ литературных данных показал, что всестороннее исследование свойств полиуретанов в качестве активных сред для твердотельных лазерных элементов до сих пор не проводилось. Поэтому исследование оптических свойств, полярности и лучевой прочности ПУ-матриц в зависимости от природы и строения ее составляющих является очень актуальным. Также важным является исследование закономерностей формирования и свойств полиуретановых композиций с инкорпорированными красителями феноленонового класса. Полученные в работе результаты позволяют сделать следующие основные выводы:

1. Разработанный способ синтеза сшитых оптически прозрачных полиуретанов на основе гидроксилсодержащих олигомеров различной функциональности, природы, молекулярной массы и различной природы изоцианатов с красителями феноленонового класса позволяет создавать активные твердотельные лазерные элементы на органических красителях.
2. Показано, что в зависимости от строения феноленовых красителей и их реакционной способности формируются две полиуретановые композиции, а именно композиция, где краситель ковалентно связан с полимером и несвязан, но равномерно распределен в полимере.
3. Определена функция полярности для исходных полиуретановых матриц в зависимости от природы и строения гидроксилсодержащих олигомеров и диизоцианатов. Показано, что для полиуретанов на основе алифатических диизоцианатов полярность в 1,3-2 раза выше по сравнению с ароматическими.
4. Показано, что структура исходных ПУ, которая определяется химическим строением их составляющих, отражается в изменении модуля упругости и подвижности полимерных цепей и является основным фактором при оценке лучевой прочности ПУ и полученных ПУ-композиций. Установлено, что значение лучевой

прочности для ПУ на основе алифатического диизоцианата выше (ПУ-1-18 Дж/см², ПУ-3-20 Дж/см²), чем для ПУ на основе ароматического диизоцианата (ПУ-4-13,5 Дж/см²).

5. Установлено, что введение феноленоновых красителей в ПУ-композицию незначительно сказывается на ее формировании и лучевой стойкости, за счет чего условия создания твердотельных лазерных элементов на их основе будут определяться исключительно химическим строением исходных ПУ.
6. Исследовано, что оптические свойства и фотостойкость полиуретановой композиции с красителями феноленового класса определяются функцией полярности исходного полиуретана. При переходе от ПУ на основе ароматического диизоцианата к ПУ на основе алифатического диизоцианата, происходит увеличение полярности, которая способствует увеличению Стоксового сдвига и снижению тушения люминесценции, а также повышению фотостойкости активного лазерного элемента.
7. Показано, что фотостойкость полиуретановой композиции с реакционноспособными феноленовыми красителями определяется характером их химического связывания с полимером. Ковалентное связывание хромофора красителя Rh510 с полимером через гибкий спейсер способствует увеличению его фотостойкости.
8. Установлено, что в исследуемом ряду полиуретанов оптимальные характеристики прозрачности (260-2200 нм), функции полярности ($F=0,5584$) и лучевой стойкости (18 Дж/см²), имеет ПУ на основе сложного олигоэфира с ММ 800 и ГМДИ, что дает перспективу его эффективного использования в лазерной технике.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Кричевский Г.Е. Роль химии в производстве текстиля. Эволюция и революции в текстильной химии / Г.Е. Кричевский // Российский химический журнал. – 2002. – Т.46, №1. – С. 5-8.
2. Павлов И.С. Неинструментальный иммуноанализ на основе окрашенных полиакрилонейновых латексов. Определение группоспецифического полисахарида / И.С. Павлов, Ю.В. Лукин, В.А. Коваленко, Д.Н. Авдеев, В.А. Кульшин, В.П. Зубов // Биоорганическая химия. – 1994. – Т.20, №7. – С. 731-739.
3. Марков А.В. Светостойкость и цветоустойчивость сайдингов из окрашенных ПВХ композиций / А.В. Марков, И.Д. Симонов-Емельянов, Н.И. Прокопов, Э.Ш. Ганиев, Н.И. Мунькин, В.С. Аншин // Пластические массы. – 2013. – №4. – С.52-55.
4. Сохина С.И. Декоративные и защитные свойства покрытий, содержащих структурноокрашенные полимеры / С.И. Сохина, О.Н. Шевченко // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2013. – Т. 99, №1. – С.43-47.
5. Reda S.M. Stability and photodegradation of phthalocyanines and hematoporphyrin doped PMMA as solar concentrators / S.M. Reda // Solar Energy. – 2007. – V. 81, №6. – P. 755–760.
6. Дюмаев К.М. Модифицированные полимеры и перспективы их применения в лазерной оптике / К.М. Дюмаев, А.А., Маненков, А.П. Маслюков, Г.А. Матюшин, В.С. Нечитайло, А.М. Прохоров // Известия Академии наук СССР. – 1987. – Сер.физ. Т. 51.– С. 1387-1389.
7. Безродный В.И. Высокостабильные полимерные затворы на основе полиметиновых красителей для пассивной синхронизации мод неодимовых лазеров / В.И. Безродный, А.А. Ищенко, Л.В. Карабанова,

- Ю.Л. Сломинский // Квантовая электроника. – 1995.– Т. 22, №8. – С. 849-852.
8. Sorokin P.P. Laser-pumped Stimulated Emission from Organic Dyes: Experimental Studies and Analytical Comparisons // P.P. Sorokin, J.R. Lankard, E.C. Hammond, V.L. Moruzzi // IBM Journal of Research and Development. – 1967. –V.11, №2. – P.130-148.
 9. Ewart P. A novel, widely tunable, single mode pulsed dye laser / P. Ewart D.R. Meacher // Optics Communications. – 1989. – V.71, №3-4. – P. 197-201.
 10. Балтаков Ф.Н. Импульсный ОКГ на растворе родамина 6Ж в этиловом спирте с энергией генерации излучения 110 Дж / Ф.Н. Балтаков, Б.А. Барихин, В.Г. Корнилов, С.А. Михнов, А.Н. Рубинов, Л.В. Суханов // Журнал технической физики. – 1972. – № 42. – С. 1459–1461.
 11. Дзюбенко М.И. Эффективная генерация в зеленой области на растворах красителей нового класса / М.И. Дзюбенко, В.В. Маслов, И.Г. Науменко, В.П. Пелипенко // Оптика и спектроскопия. – 1980. – №49. – С. 764–767.
 12. Гончаров В.К. Особенности воздействия излучения родаминового лазера на поглощающие материалы / В.К. Гончаров, Л.Я. Минько, С.А. Михнов, В.С. Стрижнев // Квантовая электроника. – 1971. – №5. – С. 112–116.
 13. Maslov V.V. Spectral characteristics of active medium for tunable dye laser / V.V. Maslov. // Functional Materials. – 2012. – V. 19, № 2. – P. 226–232.
 14. Бондарев С.Л. Флуоресценция и электронная структура лазерного красителя DCM в растворах и полиметилметакрилате / С.Л. Бондарев, В.Н. Кнюкшто, В.И. Степура // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71, № 2. – С. 179–186.
 15. Endoa K. Spectra analysis of XPS valence energy levels of polymers by the semi-empirical MO method—I. Polyvinylalcohol, polyethyleneoxide

and polyvinylchloride / K. Endoa, N. Kobayashia, M. Aidaa, C. AndInouea // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1993. – V.54, № 8. – P. 887 – 894.

16. Король Н.А. Спектры электронного поглощения красителей ксантенового ряда в поливиниловом спирте / Н.А. Король, Е.В. Полетаева, Л.А. Трофимова // *Международный оптический конгресс «Оптика – XXI век»: Сборник трудов. Т.1 «Фундаментальные проблемы оптики – 2008». Т.2. «Всероссийский семинар по терагерцовой оптике и спектроскопии»*. – С. 168–169.
17. Wang B. Preparation and fluorescent properties of poly(vinyl alcohol) bearing coumarin / B. Wang, X. Guan, Y. Hu, Z. Su // *Polymers for Advanced Technologies*. – 2007. – V. 18, № 7. – P. 529 – 534.
18. da Silva E. E. Conjugated polymers encapsulated with microspheres of polyvinyl alcohol / E. E. da Silva, L. A. Cury, L. O. Ladeira, N. B. Viana, O. N. Mesquita, L. G. Guimaraes // *Synthetic Metals*. – 2005. – V. 153, №1-3. – P. 45 – 48.
19. Кузнецова Н.А. Фотодеструкция родамина 6Ж в апротонных средах / Н.А. Кузнецова, Л.К. Сливка, О.Л. Каляя // *Журнал общей химии*. – 1992. – № 62. – С. 1141–1147.
20. Князев Б.А. Фотохимические эффекты в мощном лазере на растворе родамина 6Ж в изопропиловом спирте с накачкой импульсными лампами/ Б.А. Князев, С.В. Лебедев, Е.П. Фокин // *Квантовая электроника*. – 1979. – Т. 6, № 9. – С. 2028–2031.
21. Весничева Г.А. Эффективный режим работы жидкостного лазера с перестраиваемой частотой / Г.А. Весничева, А.Ю Иванов // *Журнал технической физики*. – 1994.– Т. 64, № 1. – С. 201 – 205.
22. Стрижнев В.С. Квантовый генератор на растворах органических соединений с накачкой импульсными лампами типа ИФП-40000 / В.С. Стрижнев // *Квантовая электроника*. – 1975. – Т. 2, № 1. – С. 191 –193.

23. Drake G.M. Operating characteristics of a linear flash lamp-pumped dye laser using a coaxial dye cell / G.M. Drake, R.J. Morse // *Optics Communications*. – 1974 – V. 12. – P. 132.
24. Коробов А.М. Кольцевая кювета мощного жидкостного лазера с поперечной прокачкой активного элемента / А.М. Коробов, С.В. Николаев // *Приборы и техника эксперимента*. – 1983. – № 6. – С. 143-149.
25. Коробов А.М. Пространственно-угловые характеристики излучения мощных лазеров на растворах органических соединений с активными элементами в виде полых цилиндров / А.М. Коробов, С.В. Николаев // *Квантовая электроника*. – 1989. – Т. 16, № 8. – С. 1571-1578.
26. Земский В.И. Физика и техника импульсных лазеров на красителях / В.И. Земский, Ю.Л. Колесников, И.К. Мешковский. – СПб.: СПбГУ ИТМО. – 2005. –176 с.
27. Reisfeld R. Lasers Based on Sol-Gel Technology / R. Reisfeld // *Structure and Bonding*. – 1996. – V. 85. – P. 215-233.
28. Безродный В.И. Лазер на красителях на основе полиуретановой матрицы / В.И. Безродный, Н.А. Дервянко, А.А. Ищенко, Л.В. Карабанова // *Журнал технической физики*. – 2001. –Т. 71, № 7. – С. 72-78.
29. Земский В.И. Твердотельный перестраиваемый лазер на микрокомпозиционном матричном материале / В.И. Земский, Г.Н. Дульнев, И.К. Мешковский, А.М. Прохоров // *Письма в ЖТФ* – 1978. – Т. 4, № 7. – С. 1041–1042.
30. Земский В.И. Свойства твердотельной активной среды с генерационными красителями / В.И. Земский, Ю.Л.Колесников, И.К. Мешковский // *Письма в ЖТФ*. – 1986. – Т. 12, №. 6. – С. 331–335.
31. Альтшулер Г.Б. Фототропные затворы на основе микропористого стекла, активированного молекулами красителей / Е.Г. Дульнева, А.В.

- Ерофеев, И.К. Мешковский, А.В. Окишев // Квантовая электроника. – 1985. – Т. 12, № 6. – С. 1094–1096.
32. Costela A. Solid state dye lasers: new materials based on silicon / A. Costela, I. García-Moreno, D. del Agua, O. García, R. Sastre // Optics Journal. – 2007. – V. 1. – P. 1–6.
33. Kopylova T. N. Solidstate active media of tunable organic-compound lasers pumped with a laser. I. An XeCl laser / T.N. Kopylova, G.V. Mayer, A.V. Reznichenko et al. // Applied Physics B (Lasers and Optics). – 2001. – V. 73, № 1. – P. 25–29.
34. Kopylova T. N. Solid-state active media of tunable organic-compound lasers pumped with a laser. II. A copper vapor laser / T.N. Kopylova, V.B. Sukhanov, G. V. Mayer, A.V. Reznichenko, M.S. Dolotov, A.A. Shaposhnikov // Applied Physics B (Lasers and Optics). – 2002. – V. 74, № 6. – P. 545–547.
35. Costela A. Highly photostable solid-state dye lasers based on silicon-modified organic matrices / A. Costel, I. Garcia-Moreno del, D. Agua, O. García, R. Sastre // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 101, № 7. – P. 731–742.
36. Russell J. A. Laser threshold and efficiency measurements of solid-state dye lasers operation in the near-infrared under microsecond pumping / D.P. Pacheco, W.H. Russell et al. // Proc. SPIE Solid State Lasers XI. – 2002. – V. 4630. – P. 24–33.
37. Беличенко А.С. Медицинский полимерный лазер на красителях с высокой энергией излучения и меняющейся длиной волны / А.С. Беличенко, Г.А. Матюшин, В.С. Матюши и др. // Лазерная медицина. – 2000. – Т. 4, № 1. – С. 25 – 29.
38. Алдэг Г. Р. Композит микропористый стеклополимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. / Г.Р. Алдэг, С.В. Долотов, Н.Ф. Колдунов и др. // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30, № 12. – С. 1055 – 1059.

39. Безродный В.И. Полимерные активные и пассивные лазерные элементы на основе органических красителей / В.И. Безродный, О.В. Пржонская, Е. А. Тихонов, М.В. Бондар, М.Т. Шпак // Квантовая электроника. – 1982.– Т. 9, № 12. – С. 2455–2464.
40. Дюмаев К.М. Прозрачные полимеры – новый класс оптических материалов для лазеров / К.М. Дюмаев, А.А. Маненков, А.П. Маслюков, Г.А. Матюшин, В.С. Нечитайло, А.М. Прохоров // Квантовая электроника. – 1983. – Т. 10, № 4. – С. 810–818.
41. Бондар М.В. Влияние полимерной матрицы на эффективность генерации лазерных красителей / М.В. Бондар, О.В. Пржонская, Е.С. Тихонов, Н.М. Федоткина // Журнал прикладной спектроскопии. – 1990. – Т. 52, № 4. – С. 554-558.
42. Громов Д.А. Активные полимерные элементы для лазеров на красителях / Д.А. Громов, К.М. Дюмаев, А.А. Маненков и др. // Известия АН СССР. – 1982. – Сер. физ. Т. 46. – С. 1956-1958.
43. Шефер Ф.П. Лазеры на красителях / Ф.П. Шефер. – М.: Мир, 1976.– 330 с.
44. Катаркевич В.М. Перестраиваемый твердотельный РОС-лазер с повышенной стабильностью длины волны генерации / В.М. Катаркевич, А.Н.Рубинов, С.А.Рыжечкин, Т.Ш. Эфендиев // Квантовая электроника. –1996. – Т. 23, № 10. – С. 916 – 918.
45. Guang S. He Optical limiting effect in a two-photon absorption dye doped solid matrix / S. He Guang, D. B. Jayant, F. Z. Chan, N. P. Paras // Applied Physics Letters. – 1995. – V. 67, № 17. – P. 2433-2436.
46. A. Al-ghamdi1 A. Dye-Doped Polymer Laser Prepared by a Novel Laser Polymerization Method / A. Al-ghamdi1, E.M. Mahrous // International Journal of Electrochemical Science. – 2011. – V. 6. – P. 5510-5520.
47. Barashkov N.N. Spectral-luminescent, photochemical and lasing properties of laser dye-modified polymethylmethacrylate and epoxy polymers. / N.N. Barashkov, V.T. Yaroslavtsev, T.M. Murav'eva,

- Т.В. Vermas. //Journal of Applied Spectroscopy. – 1993. – V. 58, №. 3- 4. – P. 386-393.
48. Бермас Т.Б. Лазеры на основе эпоксиопо-лимеров, активированных красителями / Т.Б. Бермас, Ю.С. Зайцев, Ю.В. Костенич, М.К. Пактяр, Ю.М. Парамонов, А.Н. Рубинов, А.К. Смирнов, Т.Ш. Эффендиев // Журнал прикладной спектроскопии. – 1987. – Т. 47, № 4. – С. 569-573.
49. Борткевич А.В. Твердотельные активные среды на основе эпоксиополимерных матриц, активированных красителями / А.В. Борткевич, С.А. Гейдур, О.О. Карапетян, А.Р. Кузнецов, С.М. Ланькова, А.Т. Морозов, В.Е. Поляков, В.П. Сидякова // Журнал прикладной спектроскопии. – 1989. – Т. 50, № 2. – С. 210.
50. Cazeca M. J. Epoxy matrix for solid-state dye laser applications / M.J. Cazeca, X. Jiang, J. Kumar, S. K. Tripathy // Applied Optics. – 1997 – V. 36, № 21. – P. 4965-4968.
51. Безродный В.И. Активные лазерные среды на основе окрашенного полиуретана / В.И. Безродный, А.А. Ищенко // Квантовая электроника. – 2000. – Т. 30, № 12. – С. 1043 - 1048.
52. Безродный В.И. Спектральные и генерационные свойства незамещенного аналога родамина 101 в полиуретановой матрице/ В.И. Безродный, А.А. Ищенко, Ю.П. Ковтун, Я.А. Простота. // Журнал прикладной спектроскопии. – 2004. – Т. 71, № 1. – С. 61-65.
53. Бондар М.В. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства пиррометинового красителя РМ-567 в этаноле и полимерной матрице / М.В. Бондар, О.В. Пржонская // Квантовая электроника. – 1998. – Т. 25, № 9. – С. 775-778.
54. Безродный В.И. Полимерные среды, активированные красителями, для лазеров с перестройкой частоты генерации / В.И. Безродный, М.В. Бондар, Г.Ю. Козак, О.В. Пржонская, Е.А. Тихонов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1989. – Т. 50, № 5. – С. 711-727.

55. Singha S. Solid-state polymeric dye lasers / S. Singha, V.R. Kanetkarb, G. Sridhara, V. Muthuswamyb, K. Rajab // *Journal of Luminescence*. – 2003. –V. 101, № 4. – С. 285-291.
56. Callewaerta K. Excimer laser induced patterning of polymeric surfaces / K. Callewaerta, Y. Marteléa, L. Brebana, K. Naessensb, P. Vandaeleb, R. Baetsb, G. Geuskensc, E. Schacht // *Applied Surface Science*. – 2003. – V. 208–209. – P. 218-225.
57. Денисов Л.К. Ресурс работы полимерных активных элементов лазеров на красителях при различных плотностях энергии и мощностях накачки / Л.К. Денисов, И.Г. Кытина, В.Г. Кытин, С.А. Цагоева, Л.Г. Сапрыкин, Б.А. Константинов // *Квантовая электроника*. – 1997. – Т. 24, № 2. – С. 119 - 122.
58. Кравченко Я.В. Высокоэффективные полимерные лазеры на красителях ксантенового ряда / Я.В. Кравченко, А.А. Маненков, Г.А. Матюшин // *Квантовая электроника*. – 1996. – Т. 23, №. 12.– С. 1075 - 1076.
59. Николаев С.В. Исследование новых твердотельных активных сред на основе промышленных полиуретановых компаундов, активированных красителями / С.В. Николаев, В.В. Пожар, М.И. Дзюбенко // *Радиофизика и электроника*. – 2012. – Т.3 (17) №2. – С. 80 - 86.
60. Деулин Б.И. Активный лазерный элемент на эпоксиполимере / Б.И. Деулин, В.В. Филиппов // *Агротехника и энергообеспечение*. –2015. – Т. 7, № 3. – С. 66-69.
61. Бутенин А.В. О механизме оптического пробоя прозрачных диэлектриков / А.В. Бутенин, Б.Я. Коган // *Квантовая электроника*. – 1971. – № 5. – С. 143-144.
62. Бутенин А.В. Механизм разрушения прозрачных полимерных материалов при многократном воздействии импульсного лазерного излучения / А.В. Бутенин, Б.Я. Коган // *Квантовая электроника*. – 1976. – Т. 3, № 5. – С. 1136 - 1139.

63. Дудкин В.С. Влияние сверхлюминесценции на усиление в активном элементе на основе органических соединений / В.С. Дудкин, Б.Я. Коган, Ю.В. Иванов, В.А. Подъячева // Квантовая электроника. – 1990. – Т.17, № 9. – С. 1170-1175.
64. Бутенин А.В. Механизм лазерного разрушения полимерных материалов / А.В. Бутенин, Б.Я. Коган // Квантовая электроника. – 1986. – Т. 13, № 10. – С 2149-2151.
65. Dyumaev K. M. Dyes in modified polymers:, problems of photostability and conversion efficiency at high intensities / К.М. Dyumaev, А.А. Manenkov, А.Р. Maslyukov, G.A. Matyushin, V.S. Nechitailo, А.М. Prokhorov // Journal of the Optical Society of America B. – 1992.– V. 9, № 1. – P. 143-151.
66. . Дюмаев К. М. Взаимодействие лазерного излучения с оптическими полимерами / К.М. Дюмаев, А.А. Маненков, А.П. Маслюков, Г.А. Матюшин, В.С. Нечитайло, А.М. Прохоров – М.: Наука, 1991. – 143 с. – (Институт общей физики АН. Труды; т. 33).
67. Maslyukov A. Solid-state dye laser with modified poly(methylmethacrylate) - doped active elements /A. Maslyukov, S. Sokolov, M. Kaivola, S. Popov // Applied Optics.– 1995.– V. 34, № 9. – P. 1516-1518.
68. Липатов Ю.С. Структура и свойства полиуретанов / Ю.С. Липатов, Ю.Ю. Керча, Л. М. Сергеева – . К.: Наук, думка, 1970. – 288 с.
69. Райт П. Полиуретановые эластомеры / П. Райт, Л. Камминг – Л.: Химия, 1973. – 304 с.
70. Композиционные материалы на основе полиуретанов / Под ред. Дж. М. Бьюиста. – М.: Химия, 1982. – 50 с.
71. Kim Ed. S.-H. Functional dyes / Ed. S.-H. Kim. — Amsterdam: Elsevier.– 2006. – 272 p.

72. Ищенко А.А. Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей / Ищенко А.А. – К.: Наук, думка, 1994. – 232 с.
73. Ishchenko A. Photo-Converters Based on Dye-Doped Polymers Specialty polymers. Materials and applications / Ed. Faiz Mohammad. — New Delhi; Bangalore; Mumbai : I. K. Int. publ. House Pvt. Ltd. – 2007.–P. 301-356.
74. Ishchenko A.A. Photonics and molecular design of dye-doped polymers for modern light-sensitive materials / A.A. Ishchenko // Pure and Applied Chemistry. – 2008. – V. 80, № 7. – P. 1525-1538.
75. Колдунов М. Ф. Термоупругий и абляционный механизмы лазерного повреждения поверхности прозрачных твердых тел / М.Ф. Колдунов, А.А. Маленков, И.Ф. Покотило // Квантовая электроника. – 1998. –Т. 25, № 3. – С. 277-281.
76. Popov S. Dye photodestruction in a solid-state dye laser with a polymeric gain medium / S. Popov // Applied Optics A. – 1998. – V. 37, № 27. – P. 6449-6455.
77. Arnold N. Model for laser-induced thermal degradation and ablation of polymers / N. Arnold, N. Bitywin // Applied Physics A. – 1999. – V. 68, № 6.–P. 615–625.
78. Воропай Е.С. Влияние энергии фотонов на процессы необратимых фотопревращений полиметиновых красителей / Е.С. Воропай, М.П. Самцов // Журнал прикладной спектроскопии. – 1995. – Т. 65, № 2. – С. 218-228.
79. Tunable *lasers* // Ed. by F. J. Duarte. – New York: Academic press. – 1995. – 476 p.
80. Bezrodnyi V.I. High-energy single pulse and multi-spike operation with a passive polymer Q-switch / V.I. Bezrodnyi, A.A. Ishchenko // Optics and Laser Technology. – 2002. – V. 34, № 1. – P. 7-13.

81. Bezrodnyi V.I. High efficiency lasing of a dye-doped polymer laser with 1.06 μm pumping / V.I. Bezrodnyi, A.A. Ishchenko // *Applied Phys B*. – 2001. – V. 73, № 3. – P. 283-285.
82. Безродный В.И. Полимерный пассивный модулятор добротности / В.И. Безродный, Е.А. Тихонов // *Квантовая электроника*. – 1986. – Т. 13, № 12. – С. 2486-2490.
83. Пилипович В.А. Оптические квантовые генераторы с просветляющимися фильтрами / В.А. Пилипович, А.А. Ковалев. – Минск: Наука и техника, 1975. – 216 с.
84. Рэнби Б. Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров / Б. Рэнби, Я. Рабек – М.: Мир, 1978. – 676 с.
85. Ищенко А. А. Фотоиндуцированный перенос электрона в ионных парах индотрикарбоцианиновых красителей / А.А. Ищенко, И.А. Деревянко, А.М. Виноградов // *Общая химии*. – 1997. – Т. 67, № 7. – С. 1191-1194.
86. Безродный В.И. Высокоэффективные пассивные модуляторы добротности для неодимового лазера на основе тиопирилотрикарбоцианиновых красителей / В.И. Безродный, Н.А. Деревянко, А.А. Ищенко, АВ. Кропачев // *Квант, электроника*. – 2009. – Т. 39, № 1. – С. 79-83.
87. Schweitzer C. Physical Mechanisms of Generation and Deactivation of Singlet Oxygen / C. Schweitzer R. Schmidt // *Chemical Reviews* – 2003. – V. 103, № 5. – P. 1685-1757.
88. Krasnovsky A.A. Solvent dependence of the steady-state rate of $^{1}O_2$ generation upon excitation of dissolved oxygen by cw 1267 nm laser radiation in air-saturated solutions: Estimates of the absorbance and molar absorption coefficients of oxygen at the excitation wavelength / A.A. Krasnovsky Jr., Ya.V. Roubal, A.V. Ivanov, R.V. Ambartzumian // *Chemical Physics Letters*. – 2006. – V. 430, № 4-6. – P. 260-264.

89. Кухто А.В. Электролюминесценция тонких пленок органических соединений / А.В. Кухто // Журнал прикладной спектроскопии. – 2003. – Т. 70, № 2. – С. 151-176.
90. Mitschke U. The electroluminescence of organic materials / U. Mitschke, P. Batterie // Journal of Materials Chemistry. – 2000. – V. 10, № 7. – P. 1471-1507.
91. Lipatov Y.S. UV-induced cross-linking of polyvinylmethoxymethacrylamide films containing transition metal β -diketonates / Y.S. Lipatov, N.V. Kozak, Y.N. Nizelskii, V.A. Kravchuk, Y.A. Kukura // Mendeleev Communications. – 1996. – № 4. – P. 148-150.
92. Каталог активных лазерных сред на основе растворов органических красителей и родственных соединений. // Под ред. Б.И. Степанова. – Минск: Институт физики АН БССР, 1977. – 239 с.
93. Каприлов А.И. Введение в электронную теорию органических соединений / И.А. Каприлов. – Киев: Наукова думка, 1975. – 190с.
94. Тетерин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных соединений / А.Н. Тетерин. – Ленинград: Наука, 1967. – 616 с.
95. Николаев С. В. Эффективная генерация красителя оксазин 1 в твердой полимерной матрице / С.В. Николаев, В.В. Пожар, М.И. Дзюбенко // Радиотехника: науч.-техн. сб. / Харьков. гос. ун-т. – 2006. – № 147. – С. 376-380.
96. Тарковский В.В. Аномальная зависимость генерационных характеристик растворов красителей от спектрального состава возбуждающего излучения при микросекундной когерентной накачке / В.В. Тарковский, В.Ю. Курстак, С.С. Ануфрик // Квантовая электроника. –2011. – Т. 33, № 10. – С. 869-875.
97. Ибраева Н.Х. Вынужденное излучение пленок анодного оксида алюминия, допированных родамином 6Ж / Н.Х. Ибраева, А.К. Зейниденова, А.К. Аймуханова, К.С. Напольский// Квантовая электроника. –2015. – Т. 45, № 7. – С. 663-667.

98. Николаев С.В. Лазерные свойства активной среды на основе сульфородамина 101, внедренного в промышленный полиуретановый компаунд / С.В. Николаев, В.В. Пожар, М.И. Дзюбенко // Квантовая электроника – 2010. – Т. 40, № 12. – С. 1112-1115.
99. Ящука В.П. Вынужденное комбинационное рассеяние на смеси лазерных красителей, растворенных в многократно рассеивающих средах / В.П. Ящука, А.О. Комышана, Е.А. Тихонов, Л.А. Ольховикс // Квантовая электроника – 2014. – Т. 44, № 10. – С. 921-927.
100. Parkhomenko Yu.N. A new approach to the development of multifrequency lasers / Yu.N. Parkhomenko, E.I. Kapinus, V.B. Andrienko // Technical physics letters. – 2000. – V. 26, №11. – P. 1010-1012.
101. Buffet N. Soluble and Columnar Liquid Crystalline Peropyrenequinones by Coupling of Phenalenones in Caesium Hydroxide / N. Buffet, E.Greleta, H. Bock. // Chemistry a European Journal. – 2010. – V. 16, № 19. – P. 5549- 5553.
102. Anufrik S.S. Lasing efficiency of dyes incorporated into a nanoporous glass-polymer composite. S.S. Anufrik, M.F. Koldunov, A.A. Manenkov, V.V. Tarkovskii // Journal of Applied Spectroscopy. – 2008. – V. 75, № 5. – P. 714-722.
103. Okutsu T. Nature of excited singlet and non-phosphorescent triplet states of perinaphthenone / T. Okutsu , S. Noda, S. Tanaka, A. Kawa, K. Obi, H. Hiratsuka..// Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. – 2008. – V. 132, № 1-2. – P. 37-41.
104. Тихонов Е.А. Нелинейные оптические явления в органических соединениях / Е.А. Тихонов, М.Т. Шпак. – Киев: Наук. Думка, 1979. – 388 с.
105. Малыш В.И. Применение полимерных красителей в квантовой электронике / В.И. Малыш // Успехи науч. фотографии.– 1984.– № 22. – С. 177- 192.

106. Ищенко А.А. Полиметиновые красители в квантовой электронике / А.А. Ищенко, Ю.Л. Сломинский, А.И. Толмачев // Украинский химический журнал. – 1989. – Т. 55, № 9. – С. 979- 992.
107. Херман Й. Лазеры сверхкоротких световых импульсов / Й Херман, Б.Вильгельми – М.: Мир, 1986. – 386 с.
108. Гандельман И.Л. Влияние концентрации на КПД лазеров на красителях / И.Л. Гандельман, М.В. Мелищук, Е.А. Тихонов // Квантовая электроника – 1983. – Т. 40, № 6. – С. 1267-1270.
109. Garcia-Moreno I. Materials for a Reliable Solid-State Dye Laser at the Red Spectral Edge / I. Garcia-Moreno, A. Costela, V. Martin, M. Pintado-Sierra, R. Sastre // *Advanced Functional Materials* – 2009. – V.19, № 16. – P. 2547-2552.
110. Ishchenko A. A. Structure and association of carbocyanines of the benz[c,d]indole series in binary mixtures of solvents / A.A. Ishchenko, F.G. Kramarenko, A.G. Maydannic, S.V. Sereda, N.P. Vasilenko // *Journal of information recording materials*. – 1991. – V. 19, № 3. – P. 207-219.
111. Ibraev N. Kh. Influence of interaction of chromophores, linked by the unconjugated chain, on the luminescence properties of biscyanine dyes / N.Kh. Ibraev, A.A. Ishchenko, R.Kh. Karamysheva, I.L. Mushkalol // *Journal of Luminescence*. – 2000. – V. 90, № 3-4. – P. 81-88.
112. Slavnova T.D. Photoprocesses of Thiocarbocyanine Monomers, Dimers, and Aggregates Bound to Polyanions / T.D. Slavnova, A.K. Chibisov, H. Gorner // *The Journal of Physical Chemistry A*. –2002. – V. 106, № 46. – P. 10985-10990.
113. Чибисов А.К. Первичные процессы в фотосенсибилизированной окислительно-восстановительной реакции димеров тиокарбоцианиновых красителей / А.К. Чибисов, Т.Д. Славнова, Г.В. Захарова, Х. Гёрнер // *Химия высоких энергий*. – 2007. – Т. 41, № 5. – С. 395-401.

114. Costela A. Enhancement of laser properties of pyrromethene 567 dye incorporated into new organic–inorganic hybrid materials / A. Costela, I. García-Moreno, C. Gomez, O. Garcı, R. Sastre // *Chemical Physics Letters*. – 2003. – V. 369, № 5-6 – P. 656-661.
115. Arbeloa L. F. Photophysical and Lasing Properties of New Analogs of the Boron–dipyrromethene Laser Dye Pyrromethene 567 Incorporated into or Covalently Bounded to Solid Matrices of Poly(methyl methacrylate) / F. L. Arbeloa, J. B.Prieto, I L.Arbeloa, A. Costela, I. García-Moreno, C. Gomez, A. Amat-Guerri, M. Liras, R. Sustrе // *Photochemistry and Photobiology*. – 2003. – V. 78, № 1 – P. 30-36.
116. Álvarez M. Linear and cross-linked polymeric solid-state dye lasers based on 8-substituted alkyl analogues of pyrromethene 567 / M. Álvarez, F. Amat-Guerri, A. Costela , I. García-Moreno, C. Gómez, M. Liras, R. Sastre // *Applied Physics B*. – 2005. – V. 80, № 8. – P. 993-1006.
117. Costela A. Solid-state dye lasers based on polymers incorporating covalently bonded modified rhodamine 6G / A. Costela, I. García-Moreno, J. M. Figuera, F. Amat- Guerri, R. Sastre // *Applied Physics Letters*. – 1996. – V. 68, № 5. – P. 593-595.
118. Arbeloa L. F. Relations between photophysical and lasing properties of rhodamines in solid polymeric matrices / F. L. Arbeloa, T. L.Arbeloa, I. L. Arbeloa, A. Costela, I. García-Moreno, J.M. Figuera, F. Amat-Guerri, R. Sastre // *Applied Physics B*. – 1997. – V. 64, № 6. – P. 651-657.
119. Коробкин Ю.В. Активные среды лазеров на основе окрашенных эпоксидных и триазинсодержащих полимеров / Ю.В. Коробкин, О.И. Сидоров, В.Б. Студенов // *Журнал технической физики*. – 1997. – Т. 67, № 10. – С. 71-76.
120. Xianhaia H. Synthesis, characterization and fluorescence performance of a waterborne polyurethane-based polymeric dye / H. Xianhaia, X. Zhanga, J. Liub, J. Daia // *Journal of Luminescence*. – 2013. – V.142, № 3-4. – P. 23-27.

121. Wang H-H. Poly(urea-urethane) Polymers with multi-functional properties / H-H. Wang, M-S. Lin // Journal of Polymer Research. – 2000. – V. 7, № 2. – P. 81-90.
122. Yang S. Photostability of novel copolymers functionalized with laser dyes based on modified rhodamine 6G and 1,8-naphthalimide / S. Yang, F. Meng, H. Tian, K.Chen // European Polymer Journal. – 2002 – V. 38, № 5. – P. 911–919.
123. Сахно Т. Спектральные свойства полимерных композиций на основе поливинилового спирта / Т. Сахно, Н. Барашков, И. Короткова, И. Иргибаетова, Ю. Сахно, А. Алдонгаров, И. Дробитько // Полимерный журнал. – 2011. – Т. 33, № 2. – С. 116-121.
124. Гундер О.А. Физико-химические основы разработки составов и технологии полимерных сцинтилляционных композиций / О.А. Гундер // Сборник научных трудов «Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества». – Харьков: ВНИИ монокристаллов.– 1986. – № 16. – С. 79-98.
125. Пузин Ю.И. Полимеризация метилметакрилата и стирола в присутствии фталидов / Ю.И. Пузин, А.Е. Егоров, Е.А. Хатченко, Г.А. Кириллов, Р.Х. Кудашев, В.А. Крайкин // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – Т. 42, № 9. – С. 1461-1471.
126. Тицкая В.Д. Полимеризация полиметилметакрилата в массе в присутствии люминофоров пиразолинового ряда / В.Д. Тицкая, И.Н. Костенко, В.Т. Скрипкина // Украинский химический журнал. – 1996. – Т. 62, № 3-4. – С. 124-128.
127. Малиновская С.А. Особенности регулирования процесса полимеризации метилметакрилата производными 1,3,5-триарил-2-пиразолина с фторсодержащими заместителями / С.А. Малиновская, Е.К. Салийчук, В.Т. Скрипкина, Л.П. Ветренко, Т.И. Андрущенко, Л.Д. Корниловская, Л.П. Андреева // Сборник научных трудов

- «Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества». – Харьков: ВНИИ монокристаллов. – 1983 – № 10. – С. 136-138.
128. Гундер О.А. Изучение скорости полимеризации метилметакрилата методом ИК-спектроскопии / О.А. Гундер, В.С. Коба, В.Д. Тицкая // Высокомолекулярные соединения. – 1969.– Т. 11, № 9. – С. 670-672.
129. Тицкая В.Д. Влияние соединений с азометиновой группой на полимеризацию виниловых полимеров / В.Д. Тицкая, И.В. Костенко, В.Г. Власов// сборник научных трудов «Сцинтилляционные материалы и особо чистые вещества». – Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1988. – № 22. – С. 61- 66.
130. Родченкова В.В. Влияние полимерной матрицы на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики родамина 6Ж / В.В. Родченкова, С.Л. Цогоева, Т.М. Муравьева, Л.К.Денисов, Б.М. Ужинов // Оптика и спектроскопия. – 1986. – Т. 60, № 1. – С. 57-59.
131. Giffin S.M. Solid state dye laser based on 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate co-polymers / S.M. Giffin, I.T. McKinnie, W.J. Wadsworth, A.D. Woolhouse, G.J. Smith // Optics Communications. – 1999. – V. 161, № 1-3. – P. 163-170.
132. Колегов В.И. Анализ флуоресцирующего ПММА методом геляпроникающей хроматографии / В.И. Колегов, М.А. Когтева, Л.И. Малышева, Т.М. Муравьева // Высокомолекулярные соединения. –1993. – Т. 35, № 3. – С. 130-134.
133. Grabchuk G.P. Influence of cationic symmetric polymethine dyes on radical polymerization of methylmethacrylate in solution / G.P. Grabchuk, A.A. Ishchenko, A.Yu. Kolendo // Molecular Crystals & Liquid Crystals. – 2007. – V. 485, № 1. – P. 817-824.
134. Grabchuk G.P. Effect of polymethine dyes with various electron-donating abilities of terminal groups on termopolymerization of methylmethacrylate

- in solutions / G.P. Grabchuk, A.A. Ishchenko, A.Yu. Kolendo // *Molecular Crystals & Liquid Crystals*. – 2008. – V. 497. – P. 76/[408]–83/[415].
135. Николаев С.В. Генерационные характеристики оксазиновых красителей в твердых полиуретановых матрицах. / С.В. Николаев, В.В. Пожар, М.И. Дзюбенко // *Радиофизика и электрон.*: сб. науч. тр. / Ин-т радиофизики и электрон. НАН Украины. – Харьков, 2009. – Т. 14, № 3. – С. 358-365.
136. Пат. 107024, Україна, МПК⁵¹ C09J 175/04 C07C 31/00 C08K 13/00. Оптичний клей-компаунд та спосіб його одержання / Л.Ф. Косянчук, Т.Т. Тодосійчук, Ю.С. Ліпатов, О.І. Антоненко, В.Ф. Бабіч, Л.М. Перепелицина, О.М. Шмирьова; заявники та патентовласники: Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України. – №а200502433; заявл. 17.03.2005; опубл. 15.11.2006. бюл. №. 11.
137. Николаев С.В. Твердотельный полиуретановый лазер на красителе, излучающий в дальней красной области спектра. / С.В. Николаев, В.В. Пожар, М. И. Дзюбенко // *Квантовая электроника*. – 2009. – Т. 39, № 9. – С. 789-792.
138. Ахметшина А.И. Исследование допирования полиуретансилоксановых полимеров родамином 6G / А.И.Ахметшина, И.М. Давлетбаева, Р.И. Крикуненко, Д.М. Габдуллина // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2010. – № 12. – С. 4402-445.
139. Anderson B.R. Low-threshold and narrow line width diffusive random lasing in rhodamine 6G dye-doped polyurethane with dispersed ZrO₂ nanoparticles / B.R. Anderson, R. Gunawidjaja, H. Eilers // *Journal of the Optical Society of America B*. – V. 31, № 10. – P. 2363-2370.
140. Беккер Х. Органикум: В 2-х т. Т. 2 / Х. Беккер, Г. Домшке, Э. Фангхенель; перевод с немецкого Заборенко К.Б., Соболя В.В., Богдановой И.А – М.: Мир, 1992. – 474 с.

141. Armarego W.L.F. Purification of Organic Chemicals. C.4 / W.L.F. Armarego, C.L.L. Chai Purification of Laboratory Chemicals (6th Ed) –Elsevier, 2009 – P.88- 444.
142. Горопцева А. М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений / А.М. Горопцева, К.В. Белогородская, В.М. Бондаренко – Л.: Химия, 1972. – 415 с.
143. Гордон А. Супутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 441 с.
144. Лабораторная техника органической химии / Под ред. Кейла. – М.: Мир, 1966. – 607 с.
145. Вайсберг А. Органические растворители / А. Вайсберг, Э. Проскуаэр, Дж. Риддик, Э. Тупс; перевод с англ. Н.Н. Тихомировой, под. ред. Я.М. Варшавского. – М.: Изд-во ин. лит., 1958. – 518 с.
146. Кальве Э. Микрокалориметрия. Применение в физической химии и биологии / Э. Кальве, А. Прат; пер. с фр.: Ю. Д. Третьяков, В. А. Холлер, Н. В. Цингер ; ред.: Л.А. Николаев, К.П. Мищенко. – М.: Изд-во ин. лит., 1963. – 477 с.
147. Молчанов Ю.М. Калориметрические исследования процесса растяжения полиэтилена / Ю.М. Молчанов, Г.А. Молчанова // Механика полимеров. – 1970. – № 4. – С. 579-584.
148. Stagg H.E. Method for the determination of isocyanates. / H.E. Stagg // Analyst. – 1946. – V 71, № 849. – P. 557-559.
149. Сигиа С. Количественный анализ по функциональным группам / С. Сигиа, Д. Г. Ханна. – Москва: Химия, 1983. – 671 с.
150. Вассерман А.М., Коварский А.Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. – Москва: Наука, 1986. – 245с.
151. Pavlopoulos T.G. Scaling of dye lasers with improved laser dyes / T.G. Pavlopoulos // Progress in Quantum Electronics. – 2002. – V. 26, № 4 -5, – P. 193-224.

152. Lam S.Y. Characterisation of solid-state dyes and their use as tunable laser amplifiers / S.Y. Lam, M.J. Damzen // *Applied Physics B*. – 2003. – V. 77, № 6. – P. 577-584.
153. Oliveros E. Photochemistry of the singlet oxygen [$O_2(^1\Delta_g)$] sensitizer perinaphthenone (phenalenone) in N,N' -dimethylacetamide and 1,4-dioxane E. Oliveros, S.H. Bossmann, S. Nonell, C. Marti, G. Heit, G. Tröscher, A. Neuner, C. Martinez, A.M. Braun // *New Journal of Chemistry*. – 1999. – V. 23, № 1. – P. 85-93.
154. Husaina M.M. Photophysical properties and estimation of ground and excited state dipole moments of 7-diethylamino and 7-diethylamino-4-methyl coumarin dyes from absorption and emission spectra / M.M. Husain R. Sindhu, H.C. Tandon // *European Journal of Chemistry*. – 2012. – V. 3, № 1. – P. 87-93.
155. Suppan P. Excited-state dipole moments from absorption/fluorescence solvatochromic ratios / P. Suppan // *Chemical Physics Letters*. – 1983. – V. 94, № 3. – P. 272-275.
156. Грасси Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – М.: Мир, 1988. – 446 с.
157. Ватулев В.Н., Инфракрасные спектры и структура полиуретанов В.Н. Ватулев, С.В. Лаптий, Ю.Ю. Керча. – Киев: Наукова думка, 1987. – 188 с.
158. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке; пер. с нем. В.В. Архангельского; под ред. Э.Ф. Олейника – Москва: Химия, 1976. – 471 с.
159. Сучкова Г.Г. Молекулярная структура, колебательные спектры, водородная связь и эффекты кооперативности в уретанах по данным квантово-химических расчетов и ИК-спектроскопии: автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук: спец. 02.00.04 «Физическая химия» / Г.Г. Сучкова. – Казань, 2010. – 20 с.

160. Fugimoto E. Анализ механизма фотодеструкции полиуретана методом ИК- спектроскопии с Фурье преобразованием и динамомеханического анализа / E. Fugimoto, K. Nakamura. // *Jap. Journal of Photopolymer Science and Technology*. – 1994. – V 51, № 3. – P. 612-618.
161. Давыдов Е.Я. Фотоокисление сшитых полиуретанов / Е.Я. Давыдов, Е.В. Давыдова, М.И. Крякина, В.В. Лукьянов, А.В. Уваров // *Высокомолекулярные соединения*. – 1981. – Т. 23, № 4. – С. 854 - 858.
162. Малинин Л.Н. Атмосферостойкость термопластичных ПУ / Л.Н.Малинин, В.К. Ананьев, В.В. Страхов, В.Г. Тузов. // *Пластические массы*. – 1980. – № 11. – С. 48-49.
163. Thaplyal V.P. Advances in Photodegradation and stabilization of polyurethanes / V.P. Thaplyal, R. Chandra // *Progress in Polymer Science*– 1990. – V. 15, № 5. – P. 735-750.
164. Marcotte F.B. Photolysis of Poly (ethylene Terephthalate) / F.B. Marcotte, D. Campbel, J.A. Cleaveland, D.T. Turner. // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 1967. – V. 5, № 3. – P. 481-501.
165. Hama J. Electron spin resonance of polycarbonate irradiated by γ -rays and ultraviolet light / J. Hama, K. Shinohara. // *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*. – 1970. – V. 8, № 3. – P. 651-663.
166. Козлова Т.В. Распределение уретановых групп по типу образования ими водородных связей в линейных полиэфируретанах / Т.В. Козлова, Н.И. Наймарк, В.В. Жарков // *Высокомолекулярные соединения. Сер.А*. – 1975. – Т. 17, № 6. – С. 1277-1281.
167. Алексеев В.В. Колебательные спектры некоторых уретанов и отнесение полос , связанных с колебанием уретановой группировки / В.В. Алексеев, С.В. Владимиров, Л.И. Маклаков, В.Л. Фурер, А.Л. Фурер // *Журнал прикладной спектроскопии*. – 1978. – Т. 28, № 6. – С.1046-1052.

168. Kozak N.V. Nitroxyl spin probe method to study of metal containing polymers dynamic and heterogeneity / N.V. Kozak // *Polymer Journal*. – 2009. – V. 31, № 3. – С. 207-213.
169. Козак Н.В. Динаміка нітроксильного зонду та структурні особливості поліімідовмісних наноккомпозитів / Н.В. Козак, Т.А. Шанталій, К.С. Драган // *Полімерний журнал*. – 2011.– Т. 33, № 1. – С. 32-37.
170. Штомпель В.И. Структура линейных полиуретанов / В.И. Штомпель, Ю.Ю. Керча. – Киев: Наукова думка, 2008. – 248 с.
171. Саудерс Дж.Х. Химия полиуретанов / Дж.Х. Саудерс, К.К. Фриш. – М.: Химия, 1968. –228 с.
172. Breitmaier T. Carbon-13NMR spectroscopy: methods and application: 2ed weinheim / T. Breitmaier, W. Voelter – New York: Verlag Chemie, 1978. – 344 p.
173. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул / Л. Беллами. – М.: Мир, 1971. – 242 с.
174. Липатова Т.Э. Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. – Киев: Наук. думка, 1974. – 207 с.
175. Низельский Ю.Н. Квантовохимические расчеты каталитического взаимодействия изоцианатов с соединениями содержащими поляризованную С=С связь / Ю.Н. Низельский, Н.В. Козак, Т.Э. Липатова // *Украинский химический журнал*. – 1987. – Т. 53, № 7. – С. 772-777.
176. Luo R. The physical basis of nucleic acid base stacking in water. R. Luo, H.S. Gilson, M.J. Potter, M.K. Gilson // *Biophysical Journal*. – 2001. – V. 80, № 1.– P. 140-148.
177. 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 in Polyurethanes / Ed. F.Zafar and E. Sharmin / Croatia: InTech. – 2012, 470 p., Chapter 4. – P. 51-78.