

Л.Ф. КОСЯНЧУК,¹ Н.В. КОЗАК,¹ Т.В. БЕЗРОДНА,² О.І. АНТОНЕНКО,¹
В.І. БЕЗРОДНИЙ,² А.М. НЕГРІЙКО,² І.В. МАЦНЄВ,² Н.А. БУСЬКО¹

¹ Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України

(Харківське шосе, 48, Київ 02160)

² Інститут фізики НАН України

(Просп. Науки, 46, Київ 03028; e-mail: tomaalone@yahoo.com)

ВПЛИВ БАРВНИКІВ РОДАМІН 6Ж І РОДАМІН Б НА ФОТО- ТА ТЕРМОСТАБІЛЬНІСТЬ ПОЛІУРЕТАНІВ В ЯКОСТІ АКТИВНОГО СЕРЕДОВИЩА ДЛЯ ЛАЗЕРІВ

УДК 539

Поліуретанові матеріали, чисті та леговані ксантеновими барвниками родаміну 6Ж та родаміну Б, були піддані інтенсивному опроміненню та досліджені за допомогою ІЧ-спектроскопії. Було показано сенсibiлізаційний вплив барвників на фотодеструктивні процеси в полімерах, який був більш вираженим у випадку родаміну 6Ж. Згідно з результатами термогравіметричного аналізу, введені барвники спричиняли незначні зміни термічної стабільності поліуретану. Було доведено, що триплексна конструкція зразків є ефективним захистом полімерних плівок від дії кисню повітря.

Ключові слова: ІЧ-спектроскопія, термогравіметричний аналіз, поліуретан, родамін 6Ж, родамін Б.

1. Вступ

Поліуретани (ПУ) відомі як полімери, що використовуються в різних галузях завдяки широкому спектру їх властивостей, які можна цілеспрямовано змінювати, модифікуючи їх хімічну природу, структуру та склад [1]. Однією з областей застосування ПУ є лазерна технологія, зокрема, як матриці твердотільних активних елементів у лазерах на органічних барвниках та пасивних модуляторах добротності [2–5].

Поліуретанові матриці мають переваги легкого введення барвника й однорідності матеріалу, що особливо важливо для отримання високоякісної генерації сигналу з вузькою спектральною шириною. Тривалий термін служби й ефективність генерації згаданих лазерних елементів значною мірою визначаються фізико-хімічними властивостями обраних полімерних матриць, зокрема їх стійкістю до опромінення.

Цитування: Косянчук Л.Ф., Козак Н.В., Безродна Т.В., Антоненко О.І., Безродний В.І., Негрійко А.М., Мацнєв І.В., Бусько Н.А. Вплив барвників родамін 6Ж і родамін Б на фото- та термостабільність поліуретанів в якості активного середовища для лазерів. *Укр. фіз. журн.* **71**, № 4, 300 (2026).

© Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

300

У низці робіт розглядалися фотоокиснювальні та фотохімічні процеси в ПУ, які визначають стабільність цих матеріалів (див., наприклад, [6–13]). Коли молекули введених барвників збуджуються під дією опромінення, частина цієї енергії не випромінюється, а перетворюється на тепло, і цей ефект сприяє деградації барвника. Однак, наявність барвника може бути додатковим джерелом розкладання полімеру, про що свідчить монографія [12], де наведено дані про сенсibiлізацію фотоокиснювальної деструкції полімерів різними барвниками. Слід зазначити, що в області локального нагрівання в лазерних матеріалах фотодеструкція як барвників, так і полімерів також супроводжується термодеструктивними та термоокиснювальними процесами. Тому ми вважали важливим дослідити вплив введених барвників на стійкість до опромінення та термодеструктивні процеси поліуретану, легованого ксантеновими барвниками родаміну 6Ж (Р6Ж) та родаміну Б (РБ), які широко використовуються в лазерній техніці.

2. Експериментальна частина

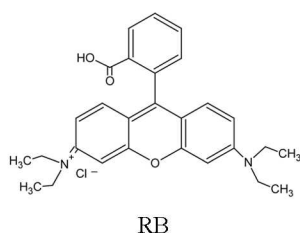
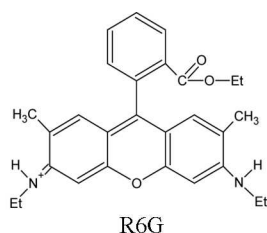
2.1. Матеріали та об'єкти дослідження

Для дослідження були вибрані наступні матеріали:

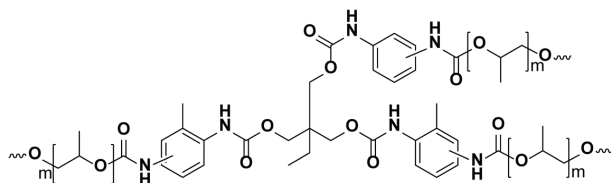
- поліоксипропіленгліколь (ППГ) з молекулярною масою 1000 (Rakita, Польща), висушений у

вакуумі при температурі $t = 70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тиску $P = 5\text{--}6$ мм рт. ст. протягом 5–6 год та збережений в атмосфері сухого азоту;

- 2,4-толуолдіізоціанат (ТДІ) (81,4%, Merck) без додаткового очищення;
- триметилпропан (ТМП) (99,9%, Merck), висушений у вакуумі при $t = 48\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 60 год;
- два ксантенові барвники: родамін 6Ж (Р6Ж) та родамін Б (РБ) ($> 99,5\%$, Exciton, Inc.) без додаткового очищення;



Об'єктами дослідження були чисті та леговані барвниками Р6Ж та РБ поліуретани на основі ППГ, ТДІ та ТМП:



Синтез вихідного (ПУ₀) та легованого (ПУ_{Р6Ж} та ПУ_{РБ}) поліуретану проводився згідно з роботою [14]. Концентрація барвників становила $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

2.2. Методи дослідження

Фотохімічні експерименти проводилися з використанням інтегрованого ультрафіолетового та видимого випромінювання ртутної дугової лампи надвисокого тиску DRK-120. Дослідження фотостабільності ПУ плівок проводилися шляхом опромінення ділянки зразка світлом зазначеної лампи з дозою опромінення $1,5 \text{ кДж/см}^2$ (плівки контактували з повітрям). Вибір дози опромінення був обумовлений відомим ступенем деградації Р6Ж у поліуретан-акрилатній (ПУА) матриці, детально досліджених раніше [15].

ІЧ-спектри вихідної та опромінених плівок були отримані за допомогою Фур'є-спектрометра

Tensor-37 (Bruker, Німеччина) у середньому ІЧ-діапазоні з роздільною здатністю 4 см^{-1} . Дані реєструвалися з поверхні плівки за допомогою приставки багаторазового порушеного повного внутрішнього відбиття.

Для вивчення процесів деградації полімерів з одночасним контролем маси полімеру та швидкості її зміни використовувався термогравіметричний аналіз (ТГА). Експерименти проводилися на дериватографі Q-1500D системи Ф. Пауліка, Й. Пауліка, Л. Ердея в діапазоні температур $20\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в атмосфері повітря з безперервним видаленням газоподібних продуктів деградації. Швидкість нагрівання становила $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$. Вага зразка становила 50 мг. Матеріали попередньо подрібнювали в умовах, що обмежують механічну деградацію. Температурні інтервали стадій розкладання оцінювали за диференціальними кривими втрати маси (ДТГ) з урахуванням пропорційної кореляції між площею піка кривої ДТГ та втратою маси (ДГ) на відповідній стадії. Якість розділення стадій на кривих ДТГ значно перевищувала можливості інтегральних кривих ДГ.

3. Результати та обговорення

Поліуретан, обраний для дослідження, є ефективним лазерним середовищем [15–18]. Завдяки наявності карбоксильної групи в молекулі використаний ксантеновий барвник РБ може бути ковалентно зв'язаний з полімерним ланцюгом, як показано в роботі [20]. Це було доведено ІЧ спектральними дослідженнями продукту взаємодії між РБ та ТДІ [20].

3.1. Вплив барвників Р6Ж та РБ на фото- та фотоокиснювальну деградацію ПУ

Незважаючи на численні дані про фотоокиснювальну деградацію ПУ, інтерпретація результатів виявилася досить складною. На рис. 1 представлені ІЧ-спектри зразка вихідного ПУ та зразків опроміненого ПУ (чистого, легованого РБ та легованого Р6Ж). Наведені спектри є типовими для ПУ.

Для вивчення змін, що спостерігаються під час опромінення зразків, було проаналізовано деякі фрагменти їх ІЧ-спектрів. На рис. 2 показано спектральні області ПУ з широкою безструктурною смугою поглинання з максимумом при 3295 см^{-1} ,

Таблиця 1. Графічний розклад смуги валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ в чистому та легovanому барвником РБ поліуретанах до та після опромінення

Зразки	Положення піка ν_1 , cm^{-1}		Відносна інтенсивність ν_1 , %		Положення піка ν_2 , cm^{-1}		Відносна інтенсивність ν_2 , %		Відношення I_{ν_1/ν_2}	
	до	після	до	після	до	після	до	після	до	після
ПУ ₀	1705	1709	44	72	1728	1731	56	28	0,79	2,57
ПУ _{РБ}	1711	1711	83	78	1731	1731	17	22	4,88	3,55

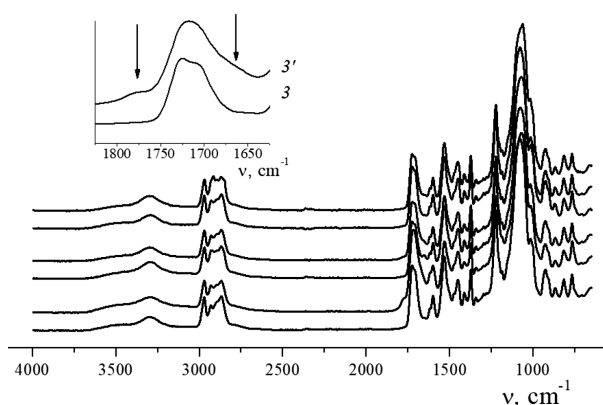


Рис. 1. ІЧ-спектри вихідного (1) та опроміненого (1') ПУ₀, вихідного (2) й опроміненого (2') ПУ_{РБ}, та вихідного (3) й опроміненого (3') ПУ_{РБЖ}. На вставці показано спектральний фрагмент коливань СОС для вихідного (3) й опроміненого (3') полімера ПУ_{РБЖ}

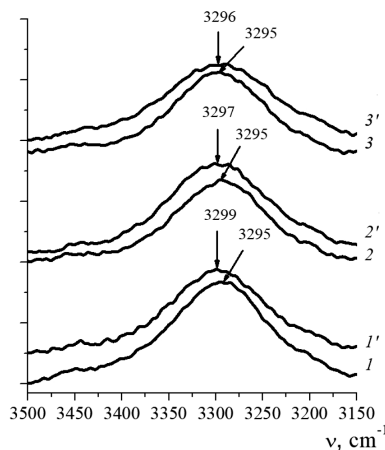


Рис. 2. Фрагменти ІЧ-спектрів в області валентних коливань NH-групи для вихідного (1) й опроміненого (1') чистого ПУ₀, вихідного (2) й опроміненого (2') ПУ_{РБ}, та вихідного (3) й опроміненого (3') ПУ_{РБЖ}

що відповідає валентним коливанням груп NH, $\nu(\text{NH}) = (3500\text{--}3100) \text{ cm}^{-1}$. Введення барвників у вихідний ПУ₀ не впливає на положення піка погли-

Таблиця 2. Графічний розклад смуги валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ в легovanому барвником РБЖ поліуретані до та після опромінення

Положення піків ν_1 та ν_2 , cm^{-1}		Відносна інтегральна інтенсивність ν_1 та ν_2 , %		Відношення I_{ν_1/ν_2}	
до	після	до	після	до	після
1709	1674	82	15	4,56	0,62
1731	1700	18	31		
	1725		50		
	1774		4		

нання, але викликає незначне звуження контуру (на $\approx(7\text{--}9) \text{ cm}^{-1}$). Після опромінення напівширина смуги поглинання збільшується на $\approx(12\text{--}18) \text{ cm}^{-1}$, і в результаті спектральний контур стає ширшим порівняно з вихідними зразками. Ці зміни більш виражені в опроміненому матеріалі ПУ, легovanому барвником РБЖ.

Деяке спектральне розширення також спостерігалось раніше при опроміненні вихідного ПУ₀ [21]. Згадані ефекти пояснюються можливим перерозподілом мережі водневих зв'язків, накопиченням додаткових гідроксильних груп під час процесу окиснення та утворенням нових воднево-зв'язаних асоціатів як з нижчими, так і вищими енергіями взаємодії.

Аналіз змін фрагментів ІЧ-спектру з контурами поглинання, характерними для валентних коливань карбонільної групи, $\nu(\text{C}=\text{O}) \approx 1700 \text{ cm}^{-1}$, дає можливість пояснити фотоокиснювальні процеси в ПУ під час опромінення. На рис. 3 показані смуги $\text{C}=\text{O}$ коливань опроміненних чистого та легovanого ПУ з їх графічним розкладом на компоненти (гауссівський розподіл) та їх порівняння зі спектрами вихідних неопроміненних зразків. У табл. 1 наведені значення відносної інтегральної

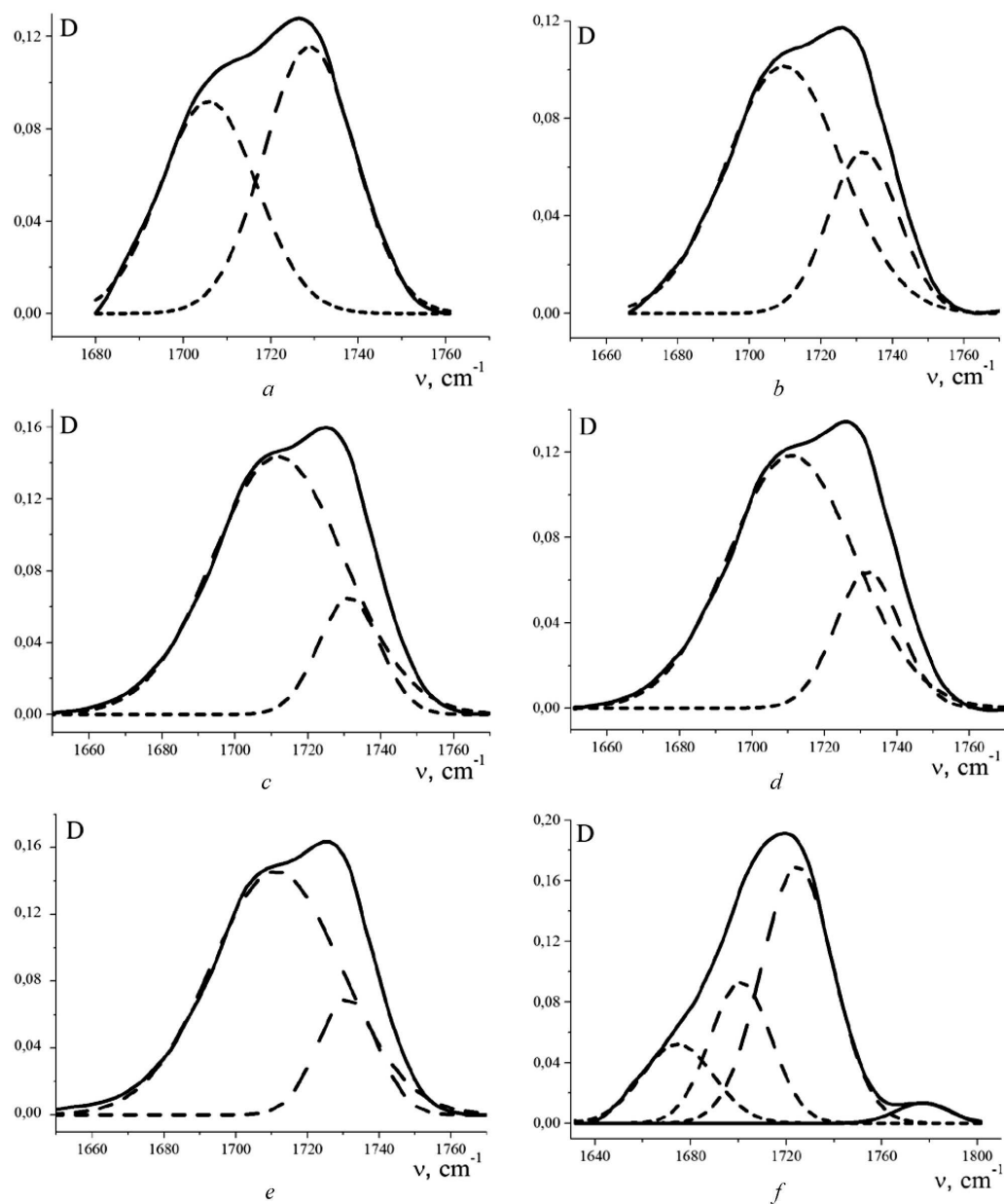


Рис. 3. Фрагменти ІЧ-спектрів в області валентних коливань групи $\text{C}=\text{O}$ для вихідного (а) й опроміненого (б) чистого PU_0 , легованого барвником вихідного (с) й опроміненого (д) $\text{PU}_{\text{РБ}}$, та легованого барвником вихідного (е) й опроміненого (ф) $\text{PU}_{\text{Р6Ж}}$, а також їх розклад на гауссівські компоненти

інтенсивності для розділених низько- (ν_1) та високочастотних (ν_2) піків та їх відношення для вихідного та опроміненого, чистого та легованого РБ, ПУ. У табл. 2 представлені ті ж дані для зразків ПУ у випадку барвника Р6Ж.

Відомо, що структура ПУ, синтезованого з ППГ та ТДІ, містить гнучкі та жорсткі сегменти, що спричиняє їх термодинамічну несумісність та мікрофазове розділення з утворенням доменів [22]. ІЧ-спектроскопічні експерименти дозволяють де-

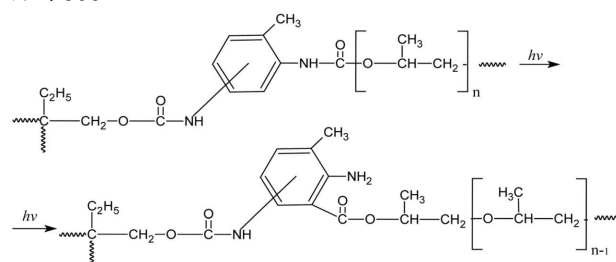
тально описати міжмолекулярні взаємодії між цими компонентами [22]. У сегрегованому ПУ смуга $\nu(\text{C}=\text{O})$ валентних коливань зв'язку $\text{C}=\text{O}$ в уретановій групі Amide I набуває складної форми та розщеплюється на два спектральні піки, що відповідають різним типам взаємодій [22]. Положення цієї смуги чутливе до оточення та взаємодій уретанової групи [22, 23]. Остання може бути розташована або всередині жорсткого блоку, де реалізуються переважно водневі зв'язки уретан-уретан (низькочастотна складова, ν_1), або в поліетерному оточенні з уретан-кисневими взаємодіями етерної групи [23], або ж вона належить до вільних груп $\text{C}=\text{O}$ (високочастотна складова, ν_2) [6, 8] (рис. 3, а).

Аналіз цих спектральних фрагментів для чистого та легovanого барвником ПУ, зроблений у роботі [24], показав відносний перерозподіл інтенсивності низько- та високочастотних піків поглинання коли барвник вводиться в полімер. Це свідчить про те, що за наявності барвників переважає самоасоціація уретанових груп у жорстких сегментах, а взаємодія між уретановими групами й гнучкими частинами олігоетеру зменшується. Водночас, більш стеричне обмеження у випадку ПУ з ковалентно зв'язаним РБ приводить до більшого відношення I_{ν_1/ν_2} інтенсивностей низько- та високочастотних спектральних компонентів (табл. 1 та 2).

Після опромінення чистого ПУ₀ [25], смуга комплексних валентних коливань груп $\text{C}=\text{O}$ (Amide I) зберігає свою двокомпонентну структуру (Рис. 3, б), але також спостерігається деякий перерозподіл інтенсивності між піками ν_1 та ν_2 зі зміщенням останнього в синю сторону (табл. 1). Збільшене значення I_{ν_1/ν_2} після опромінення свідчить про те, що значна частина відповідних груп $\text{C}=\text{O}$ розташована всередині жорстких доменів, а також можливі фотоокиснювальні процеси відбуваються в блоках олігоєфірів [25].

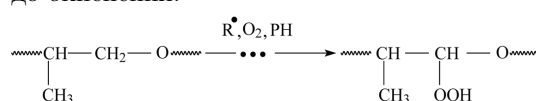
В опроміненому зразку ПУ_{РБ} контур смуги валентних коливань залишається практично незмінним порівняно з вихідним зразком, але спостерігається зменшення відношення I_{ν_1/ν_2} (рис. 3, с та 3, d; табл. 1). Це вказує на те, що значна частина відповідних груп $\text{C}=\text{O}$ розташована всередині жорстких доменів. Однак такі зміни відносної інтенсивності можуть бути також спричинені численними фотоокиснювальними радикальними реакціями під час опромінення з утворенням різних

продуктів окиснення [11]. Ртутна лампа надвисокого тиску, що використовувалася для опромінення зразків, характеризувалася широким спектром (поліхроматичне світло), тому під час опромінення не виключалась ймовірність перетворення (перегрупування) Фріса, яке зазвичай відбувається при $\lambda < 300$ нм:

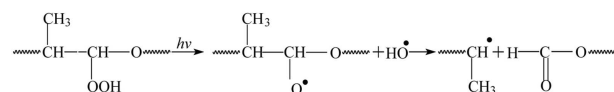


Через таке перегрупування з'являються аміно- та етерні групи, які також можуть впливати на ІЧ-спектри опромінених плівок.

Згідно з роботою [8], поглинання світла ароматичними хромофорами може спричинити окиснення поліетерних фрагментів, а олігоетерні фрагменти ПУ мають достатньо високу реакційну здатність до окиснення:



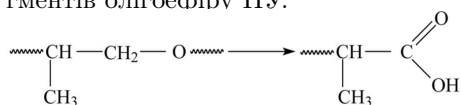
Автори роботи [11] показують, що основним шляхом розкладання вторинних пероксидів є утворення форміатів:



Форміатна група з цієї реакції також може впливати на ІЧ-спектральну область комплексної карбонільної смуги.

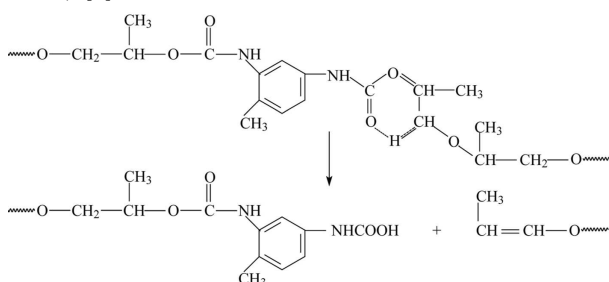
В опроміненому ПУ_{РБЖ} поглинання валентними коливаннями $\text{C}=\text{O}$ спостерігається як більш протяжний контур з появою слабкої смуги ліворуч і вираженого плеча праворуч (рис. 1, вставка). Його графічне розкладання представлено на рис. 3. На ньому можна розрізнити чотири спектральні компоненти, а саме 1674, 1700, 1725 та 1774 cm^{-1} . Відносна інтенсивність цих піків наведена в табл. 2. Згідно з роботою [8], поява максимуму коливань у випадку 1774 cm^{-1} зумовлена утворенням наси-

чених карбонових кислот під час окиснення фрагментів олігоефіру ПУ:



Присутність там таких карбонових кислот була підтверджена ІЧ-спектральним аналізом обробленої SF_4 та опроміненої плівки ПУ на основі дифенілметандіізоціанату та політетраметилгліколю.

Компоненту коливань у випадку 1674 см^{-1} можна віднести до утворення сполук з ненасиченими подвійними зв'язками $\text{C}=\text{C}$ (реакція Норріша типу II) [6]:



Значні спектральні зміни в опроміненому зразку ПУ_{Р6Ж} відображаються у відношенні інтенсивностей смуг поглинання у випадку ≈ 1700 та 1725 см^{-1} . Положення піків ν_1 та ν_2 зміщені в бік низьких частот відносно неопроміненого вихідного зразка ПУ_{Р6Ж} та майже збігаються з максимумами відповідних смуг у неопроміненому чистому зразку ПУ₀ (табл. 1 та 2). Тут також спостерігається перерозподіл інтенсивності між піками ν_1 та ν_2 (рис. 3, *e* та 3, *f*; табл. 2), що свідчить про значне зменшення частини асоційованих груп $\text{C}=\text{O}$, розташованих всередині жорстких доменів. Більшу інтенсивність має спектральний пік ν_2 , який є характерним для взаємодій між уретаном та киснем ефіру або групами $\text{C}=\text{O}$ різних сполук, що утворюються під час процесів окиснення, найімовірніше, фотоокиснення (реакції Фріса, Норріша, реакції фотоокиснення в поліетерному блоці) [8].

Наведений вище ІЧ-спектральний аналіз показує, що в ПУ_{Р6Ж} відбуваються більш інтенсивні деструктивні процеси. Це може бути пов'язано з наявністю ковалентних зв'язків між ланцюгами барвника РБ та поліуретану. Тому під час опромінення, коли молекули барвника збуджуються, частина невидпроміненої енергії передається полімеру через такі хімічні зв'язки. Можна припустити,

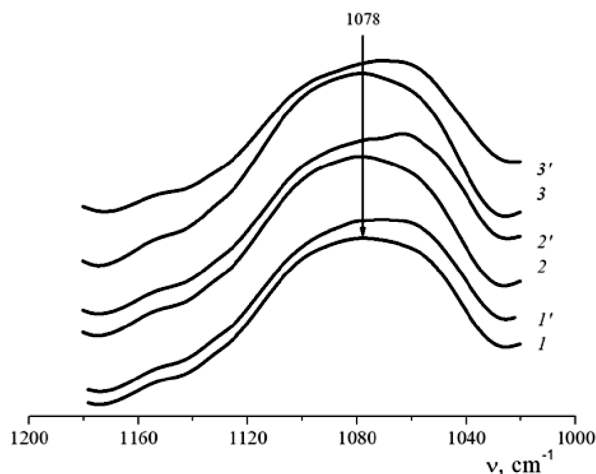
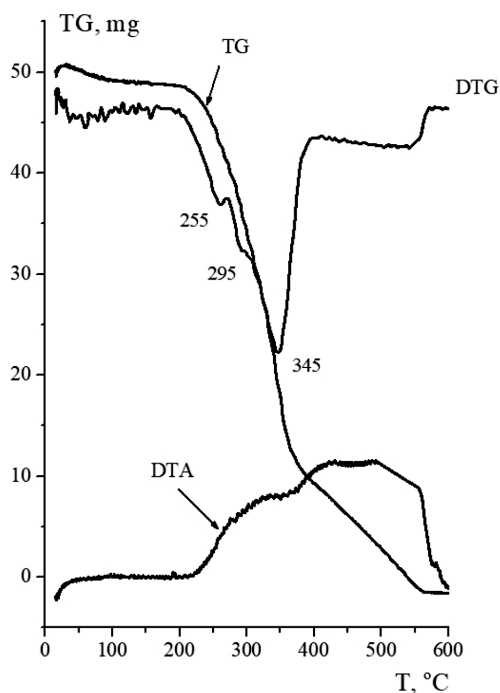


Рис. 4. Фрагменти ІЧ-спектрів в області асиметричних валентних коливань $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ для вихідного (1) й опроміненого (1') чистого ПУ₀, вихідного (2) й опроміненого (2') ПУ_{РБ}, та вихідного (3) й опроміненого (3') ПУ_{Р6Ж}

що ця енергія розподіляється більш-менш рівномірно вздовж ланцюгів полімеру та частково розсіюється. Молекули барвника Р6Ж не закріплені на поліуретані та під час опромінення можуть розташовуватися в його більш рухомих частинах (поліетерних сегментах), випадково передаючи свою невидпромінену енергію та викликаючи там різні фотоокиснювальні та фоторадикальні процеси.

Смуга поглинання $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ симетричних та асиметричних валентних коливань, яка також характеризує фотоокиснювальні процеси, є досить вузькою та інтенсивною у всіх досліджених зразках (рис. 1). Було проведено її детальний аналіз у спектральному діапазоні $1020-1180\text{ см}^{-1}$ (рис. 4).

Значний перерозподіл інтенсивності спостерігається в спектральному діапазоні $1030-1100\text{ см}^{-1}$ (рис. 4). Інтенсивна смуга у випадку 1078 см^{-1} в неопромінені чистому та легovanому барвником ПУ пояснюється асиметричними валентними коливаннями ефірних зв'язків $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. В опромінені зразках її контур стає більш протяжним, а її максимум зміщується в бік нижчих частот. Такі спектральні зміни можуть бути пов'язані з появою під час опромінення гідропероксидних ($\text{CO}-\text{OH}$) або спиртових (COH) груп, коливання $\text{C}-\text{O}$ яких поглинають в діапазоні $1030-1050\text{ см}^{-1}$ [22, 23]. Фрагменти пероксиду та гідропероксиду досить легко розкладаються на вільні радикали та активують окиснення полімеру.

Рис. 5. ТГА криві для вихідного полімеру ПУ₀

Таблиця 3. Параметри термоокиснювальної деструкції чистого та легованих барвниками ПУ

Зразки	Температура максимальної швидкості втрати ваги $T_{\max}$, °C	Втрата ваги при $T_{\max}$, %	Втрата ваги при вказаних температурах (°C), %		
			250	400	500
ПУ ₀	345	56	10	82	95
ПУ _{Р6Ж}	355	50	8	76	88
ПУ _{РБ}	360	42	6	78	92

Таким чином, ІЧ-спектральний аналіз опроміненних чистих та легованих барвником полімерних плівок вказує на виникнення глибших деструктивних процесів у легованих барвником поліуретанових матеріалах, що узгоджується з результатами роботи [12], де представлені дані про сенсibiлізацію барвником фотоокиснювальної деструкції полімеру.

3.2. Вплив барвників Р6Ж й РБ на термічну та термоокиснювальну деструкцію ПУ

Термічні властивості чистих і легованих барвником поліуретанових матриць досліджували за до-

помогою термогравіметричного аналізу (ТГА). На рис. 5 показано криві ТГА для вихідного ПУ, а саме криві ТГ та ДТГ (інтегральна та диференціальна втрата ваги відповідно), а також криві диференціального термічного аналізу (ДТА). Згідно з цими даними, втрата ваги в діапазоні температур 100–220 °C не супроводжується помітним виділенням тепла та відповідає термічному розпаду полімеру. Первинними продуктами такого розкладу є вихідні діізоціанати й діоли, які при подальшому нагріванні беруть участь в окиснювальних процесах і вторинних реакціях [11, 13, 26].

Втрата маси в діапазоні температур 250–400 °C відбувається з інтенсивним виділенням тепла й відповідає термоокиснювальним процесам руйнування ПУ. Зокрема, швидкість втрати маси за характерної температури 255 °C відповідає вигоранню вторинних продуктів реакції в рідкому стані, а максимальна швидкість розкладу за характерної температури 345 °C відповідає вигоранню газоподібних продуктів. Температури вище 500 °C відомі як область, де вигорає вуглецевий скелет.

Криві ТГА і ДТГ зразків полімерів, легованих барвниками (рис. 6), вказують на вплив барвників на стійкість ПУ до термоокиснювального розпаду. Для порівняння було обрано три температурні точки: 250 °C (приблизно початок термоокиснювального розкладу), 400 °C (кінець швидкого термоокиснювального руйнування) і 500 °C (область вигорання вуглецевого скелета). Відповідні дані щодо втрати ваги, а також температури максимальної швидкості втрати ваги та втрата ваги в момент досягнення цієї температури наведено в табл. 3.

Рис. 6 і табл. 3 показують, що введення барвників суттєво не впливає на стадію термічного розкладу полімеру. Однак, в температурній області термоокиснювального руйнування спостерігається помітне покращення термічної стабільності легованих барвниками поліуретанових матеріалів. Хоча термоокиснювальне руйнування поліуретану починається майже за однакової температури для всіх трьох зразків, в області інтенсивного вигорання втрата ваги менша в легованих барвниками поліуретанових матеріалах (табл. 3). Характеристики кривих ТГ у діапазоні температур 250–350 °C майже однакові для ПУ_{РБ} та ПУ_{Р6Ж} (рис. 6, а) з дещо меншими втратами ваги у випадку барвника РБ. Наявність хімічного зв'язку між барвником та

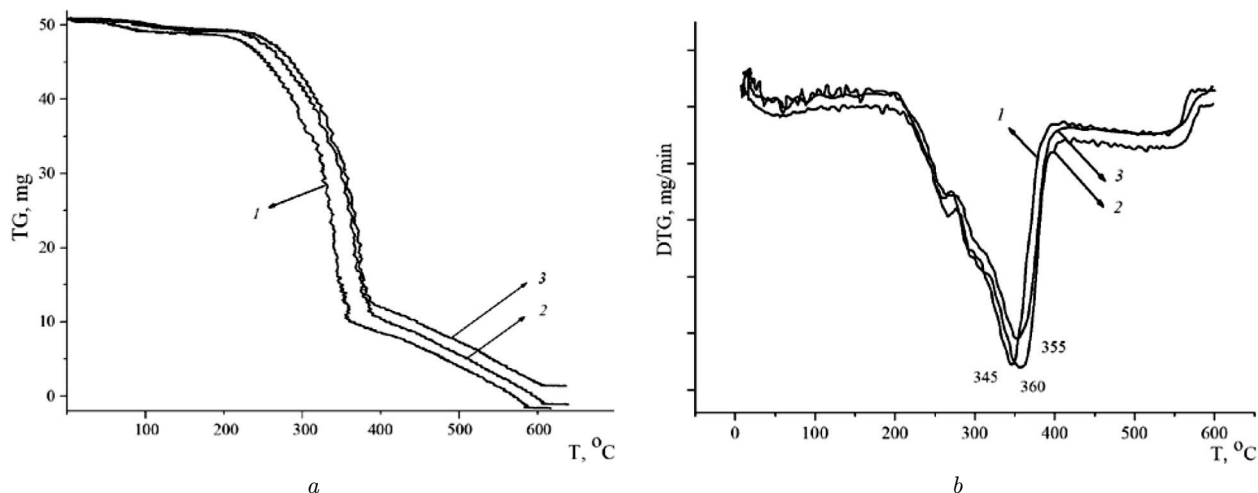


Рис. 6. Температурні залежності втрати ваги ТГА (а) і ДТГ (б) для ПУ₀ (1), ПУ_{РВ} (2) та ПУ_{Р6Ж} (3)

полімерними ланцюгами має незначний вплив на термоокиснювальне руйнування системи, виходячи з досліджуваного ПУ.

Слід також зазначити, що температура максимальної швидкості розкладання легованого барвником ПУ на стадії інтенсивного вигорання зміщується до вищих значень (табл. 3; рис. 6, б). Це вказує на сповільнення руйнування полімеру в цьому діапазоні температур за наявності барвників. За температур від 400 °С та вище 500 °С, коли вуглецевий скелет вигорає, у зразка ПУ_{РВ} спостерігається інтенсивніше вигорання, тоді як чистий ПУ₀ та ПУ_{Р6Ж} мають майже однакові швидкості вигорання. Однак, втрата ваги в легованих барвниками зразках ПУ дещо менша навіть у цьому випадку.

Таким чином, на основі результатів термогравіметричного аналізу можна зробити висновок, що наявність ксантенових барвників Р6Ж та РВ у складі ПУ, незалежно від утворення ковалентного зв'язку з полімерним ланцюгом, дещо покращує стійкість полімеру до термічного окиснення, на відміну від його фотоокиснювальних властивостей.

Для зменшення впливу атмосферного кисню на стабільність полімеру використовується триплексна [27] або мультиплексна [28] структура, де легований барвником полімерний шар обмежується скляними підкладками. Крім того, в таких конструкціях лазерних елементів покращується відведення тепла від активної зони завдяки вищій те-

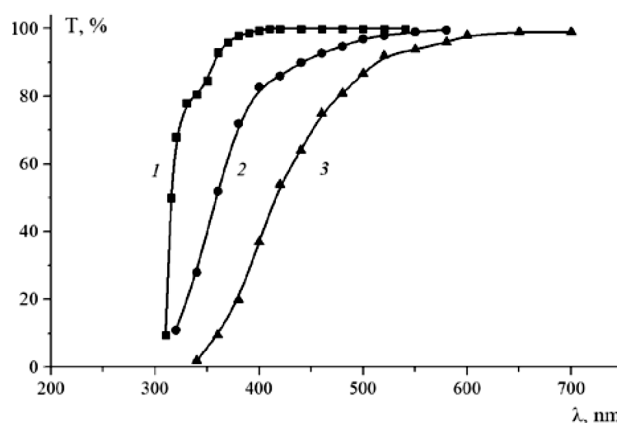


Рис. 7. Спектри пропускання шару чистого ПУ між кварцовими підкладками до (1) і після (2) опромінення та опроміненої незахищеної плівки ПУ (3)

плопровідності скла порівняно з полімером. Використання таких структур є одним з ефективних способів захисту ПУ плівок. На рис. 7 показані електронні спектри пропускання захищених та незахищених ПУ плівок. Незначні зміни після опромінення в спектрах захищеної ПУ плівки відносно спектра незахищеної свідчать про ефективність захисту полімеру в триплексній конструкції.

4. Висновки

ІЧ-дослідження опромінених чистих та легованих барвниками Р6Ж та РВ поліуретанових матеріалів показують, що введення барвника в полімерну

матрицю сенсibiliзує фотоокиснювальні та фотодеструктивні процеси в порівнянні з вихідним ПУ. Водночас ці процеси відбуваються інтенсивніше в ПУ, легovanому барвником Р6Ж.

Згідно з результатами термогравіметричного аналізу (ТГА), наявність ксантенових барвників дещо покращує термічну стабільність ПУ, а утворення або відсутність ковалентного зв'язку між барвником та полімерними ланцюгами не впливає на термічне руйнування ПУ.

Ефективним способом захисту легованих барвником полімерних плівок як активних лазерних середовищ від дії атмосферного кисню та забезпечення кращої тепловіддачі в цих матеріалах є використання триплексної конструкції.

1. M.F. Sonnenchein. *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends* (John Wiley and Sons, 2015).
2. A.A. Ishchenko, G.P. Grabchuk. Physicochemical problems of creating photostable light energy converters based on colored polymers. *Theor. Exper. Chem.* **45** (3), 133 (2009) (in Russian).
3. J. Brannon, C. Snyder. Pulsed 532 nm laser wirestripping: Removal of dye-doped polyurethane insulation. *J. Appl. Phys. A* **59**, 73 (1994).
4. V.I. Bezrodnyi, A.A. Ishchenko. High efficiency lasing of a dye-doped polymer laser with 1.06 μm pumping. *Appl. Phys. B* **73**, 283 (2002).
5. S.V. Nikolaev, V.V. Pozhar, M.I. Dzyubenko. Generation of microsecond laser pulses in polyurethane matrices doped with dyes. *Quant. Electron.* **36**, 758 (2006).
6. E. Fugimoto, K. Nakamura. Analysis of the photodecomposition mechanism of polyurethane by FT-IR-ATR and DMA. *Jpn. J. Polym. Sci. Technol.* **51**, 612 (1994) (in Japanese).
7. B.P. Thaplyal, R. Chandra. Advances in Photodegradation and stabilization of polyurethanes. *Prog. Polym. Sci.* **15**, 735 (1990).
8. C. Wilhelm, A. Rivaton, J.-L. Gardette. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes. 3. Aromatic diisocyanate based polymers. *Polymer* **39**, 1223 (1998).
9. C. Wilhelm, J.-L. Gardette. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: Aliphatic poly(ether-urethane)s. *Polymer* **39**, 5973 (1998).
10. C. Wilhelm, J.-L. Gardette. Infrared analysis of the photochemical behaviour of segmented polyurethanes: 1. Aliphatic poly(ester-urethane). *Polymer* **38**, 4019 (1997).
11. F. Xiea, T. Zhanga, P. Bryant, V. Kurusingal, J.M. Colwell, B. Laycocka. Degradation and stabilization of polyurethane elastomers. *Prog. Polym. Sci.* **90**, 211 (2019).
12. B. Ranby, J.F. Rabek. *Photodegradation, Polyoxidation and Photostabilization of Polymers* (John Wiley and Sons, 1977).

13. N. Grassie, G. Scott. *Polymer Degradation and Stabilization* (Cambridge University Press, 1988).
14. L.F. Kosyanchuk, N.V. Kozak, N.V. Babkina, O.I. Antonenko, V.I. Bezrodnyi, T.V. Bezrodna. Spectral analysis and dynamic properties of polyurethanes dyed with Rhodamine 6G and Phodamine B as matrices of a solid-state laser element. *Polym. J.* **46**, 37 (2024) (in Ukrainian).
15. V.I. Bezrodnyi, A.M. Negryko, G.V. Klishevich, M.S. Stratilat, L.F. Kosyanchuk, T.T. Todosiichuk. Investigations of photophysical and generation properties of active elements based on dyes in aliphatic polyurethane matrix. *J. Polym. Res.* **20**, 246 (2013).
16. B.R. Anderson, R. Gunawidjaja, H. Eilers. Photodegradation and self-healing in a Rhodamine 6G dye and Y_2O_3 nanoparticle-doped polyurethane random laser. *Appl. Phys. B* **120**, 1 (2015).
17. V.I. Bezrodnyi, N.A. Derevyanko, A.A. Ishchenko, L.V. Karabanova. A dye laser with a polyurethane matrix. *Tech. Phys.* **46**, 858 (2001).
18. V.I. Bezrodnyi, A.A. Ishchenko, Yu.P. Kovtun, Ya.A. Prostota. Spectral and generation properties of a nonsubstituted analog of Rhodamine 101 in a polyurethane matrix. *J. Appl. Spectrosc.* **71**, 68 (2004).
19. L. Kosyanchuk, T. Bezrodna, O. Antonenko, V. Bezrodnyi, A. Negriyko, O. Brovko. Interaction peculiarities of the Rhodamine B dye with polyurethane diisocyanates of different chemical type. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **747**, 120 (2022).
20. F. Kosyanchuk, N.V. Kozak, N.V. Babkina, T.V. Bezrodna, O.M. Roshchin, V.I. Bezrodnyi, O.I. Antonenko, O.O. Brovko. Irradiation effects and beam strength in polyurethane materials for laser elements. *Opt. Mater.* **85**, 408 (2018).
21. V.N. Vatuliev, S.V. Laptij, Yu.Yu. Kercha. *Infrared Spectra and Structure of Polyurethanes* (Naukova dumka, 1987) (in Russian).
22. I. Dechant, R. Danz, W. Kimmer, R. Schmolke. *Infrared Spectroscopy of Polymers* (Khimiya, 1976) (in Russian).
23. L. Kosyanchuk, N. Kozak, N. Babkina, V. Bezrodnyy, M. Stratilat. The dynamic characteristics of polyurethane matrix of dye laser solid-state active elements. *Fr.-Ukr. J. Chem.* **42**, N 2, 40 (2016).
24. T. Bezrodna, L. Kosyanchuk N. Babkina, O. Antonenko, V. Bezrodnyi, A. Negriyko. Irradiation effects and photostability of aerosil-filled polyurethane as a matrix for laser solid-state elements. *Res. Opt.* **12**, 100451 (2023).
25. K. Pielichowski, J. Njuguna. *Thermal Degradation of Polymeric Materials* (Rapra Technology Limited, 2005).
26. V.I. Bezrodnyi, A.A. Ishchenko. High efficiency lasing of a dye-doped polymer laser with 1.06 μm pumping. *Appl. Phys. B* **73**, 283 (2001).
27. V.I. Bezrodnyi, E.O. Tikhonov, M.T. Shpak. Laser medium for the active element and passive Q-switch. *Author's certificate USSR* **1263162**, 03/11/1984 (in Ukrainian).

Одержано 29.11.25.

Переклад на українську мову О. Войтенка

*L.F. Kosyanchuk, N.V. Kozak,
T.V. Bezrodna, O.I. Antonenko, V.I. Bezrodnyi,
A.M. Negriyko, I.V. Matsnev, N.A. Busko*

EFFECTS OF THE RHODAMINE
6G AND RHODAMINE B DYES
ON PHOTO- AND THERMOSTABILITY
OF POLYURETHANES AS LASER ACTIVE MEDIA

Pure and doped with xanthene dyes Rhodamine 6G and Rhodamine B polyurethane materials were exposed to intense radiation and tested by means of IR spectroscopy. The sensitizing

effect of the dyes on photodestructive processes in the polymers was shown, and it was more pronounced in the case of Rhodamine 6G. According to the results of thermogravimetric analysis, the incorporated dyes caused insignificant changes in the thermal stability of polyurethane. The triplex construction of samples was proved to be an effective protection of the polymer films from the action of atmospheric oxygen.

Keywords: IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, polyurethane, Rhodamine 6G, Rhodamine B.