



<https://doi.org/10.15407/polymerj.45.02.104>  
УДК 54-126:678.664:678.01

**Т.В. БЕЗРОДНА,**

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна,  
e-mail: tomaalone@yahoo.com  
ORCID: 0000-0003-1935-7475

**Л.Ф. КОСЯНЧУК,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
e-mail: lkosyanchuk@ukr.net  
ORCID: 0000-0002-3617-9538

**О.І. АНТОНЕНКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
e-mail: ant111@i.ua  
ORCID:0000-0002-6451-7944

**О.О. ІЩЕНКО,**

Інститут органічної хімії НАН України, 5, вул. Мурманська, Київ, 02660, Україна,  
e-mail: al.al.ishchenko@gmail.com  
ORCID: 0000-0003-2722-3944

**В.І. БЕЗРОДНИЙ,**

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна,  
e-mail: bezrod@iop.kiev.ua  
ORCID: 0000-0001-9965-8707

**В.В. НЕСПРАВА,**

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна,  
e-mail: nesprava@iop.kiev.ua  
ORCID: 0000-0001-9026-4349

**А.М. НЕГРІЙКО,**

Інститут фізики НАН України, 46, пр. Науки, Київ, 03680, Україна,  
e-mail: amnegriyko@gmail.com  
ORCID: 0000-0002-2954-5157

**О.О. БРОВКО,**

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, 48, Харківське шосе, Київ, 02155, Україна,  
e-mail: brovko@nas.gov.ua  
ORCID:0000-0003-0238-1137

## **СПЕКТРАЛЬНІ ТА ФОТОФІЗИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕСИМЕТРИЧНИХ ПОЛІМЕТИНОВИХ БАРВНИКІВ У ПОЛІУРЕТАНОВИХ МАТРИЦЯХ**

*Досліджено вплив полярності полімерних матриць на спектральні та фотофізичні характеристики несиметричних поліметинових барвників. Використані несиметричні ціаніни серії LDS (laser dye styryl), які введені в еластичні поліуретанові матриці за допомогою допоміжного розчинника. Полімерні середовища були синтезовані реакціями поліпрієднання на основі макродіізоціанату з олігодіетиленглікольадипінату, гексаметилендіізоціанату,*

Цитування: Безродна Т.В., Косянчук Л.Ф., Антоненко О.І., Іщенко О.О., Безродний В.І., Несправа В.В., Негрійко А.М., Бровко О.О. Спектральні та фотофізичні характеристики несиметричних поліметинових барвників у поліуретанових матрицях. *Полімерний журнал*. 2023. 45, № 2. С. 104—113. <https://doi.org/10.15407/polymerj.45.02.104>

триметилолпропану і фотополімеризації олігоуретанакрилату з ізобутиловим ефіром бензоїну. Досліджено вплив полярності поліуретанових матриць на спектральне положення смуг поглинання, люмінесценції та стокового зсуву барвників, проведено порівняння спектральних властивостей барвників з їх етанольними розчинами. Вивчені положення смуг поглинання, люмінесценції та зміни величини стокового зсуву барвників серії LDS під дією розчинників свідчать про наявність позитивної сольватохромії. Отримані результати вказують на можливість значного підвищення фотостійкості несиметричних поліметинових барвників у полімерній поліуретановій матриці високої полярності, отриманої в результаті проведення реакції поліпрієднання.

**Ключові слова:** поліетиновий барвник, поліуретан, поглинання, люмінесценція.

## Вступ

Несиметричні стирил-ціанінові барвники широко використовуються в оптичному записі інформації в лазерних дисках і лазерах на барвниках, як оптичні сенсори в сонячних елементах, у медицині для діагностики та лікування різних захворювань. При використанні накачування другою гармонією неодимових лазерів на барвниках можна отримувати випромінювання червоного та ближнього інфрачервоного діапазонів на базі несиметричних поліметинових барвників (НПБ) [1–4]. Отримання потужного монохроматичного випромінювання з великим «червоним» зсувом щодо довжини хвилі накачування є важливим практичним завданням внаслідок збільшення ефективності використання накачування. Симетричні поліетинові барвники характеризуються невеликим стоковим зсувом смуг поглинання та люмінесценції ( $100\text{--}500\text{ см}^{-1}$ ) і мають стимульоване випромінювання в області  $600\text{--}1100\text{ нм}$ . Вони при збудженні другою гармонією неодимового лазера забезпечують низьку ефективність генерації, що не перевищує в середньому  $2\text{--}3\%$  [5]. На відміну від симетричних ціанінів, НПБ мають такі спектрально-люмінесцентні властивості, які дають можливість отримувати випромінювання зі зміною довжини хвилі в ближній інфрачервоній області.

Загалом ціанінові барвники мають електродонорну та електроакцепторну групи на обох кінцях молекули. Вони характеризуються надзвичайно великим дипольним моментом у основному стані і тому їх успішно застосовують у лазерній техніці [6]. Спектроскопічні дослідження НПБ у твердофазних матрицях досить мало подані у літературі [6, 7]. НПБ вивчені в різних аспектах у основному в рідких середовищах. Випромінювання ближнього ІЧ

діапазону в лазерах на барвниках з використанням НПБ отримували переважно на основі таких рідких розчинників як диметилсульфоксид, етиленгліколь, етанол тощо [1, 8, 9].

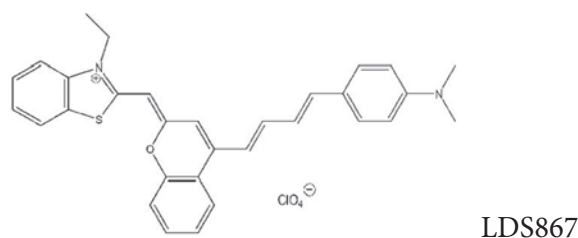
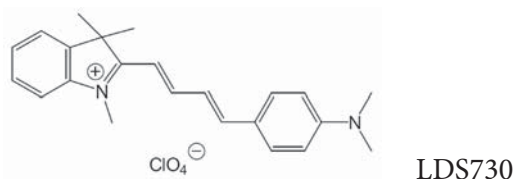
Численні дослідження показали, що полімерні активні лазерні середовища на основі органічних барвників мають ряд експлуатаційних переваг у порівнянні з відповідними рідкими середовищами [10, 11]. Однак для реалізації цих переваг необхідно, щоб фотофізичні та фотохімічні властивості барвників при переході від рідкого розчину до полімеру принаймі не погіршувалися. Насамперед, це стосується спектрально-генераційних властивостей, фотостабільності та ресурсу роботи полімерних активних лазерних середовищ. Цим вимогам повною мірою відповідають поліуретанові полімери [11,12].

У цій роботі подані експериментальні результати вивчення спектрально-люмінесцентних характеристик НПБ у поліуретанових матрицях різної полярності, а також дослідження фотостабільності цих барвників залежно від типу полімеру.

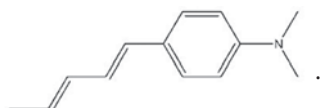
## Експеримент

Для зазначених досліджень із сімейства НПБ було вибрано два барвники LDS730 (2-[4-[4-(диметиламіно)феніл]-1,3-бутадієніл]-1,3,3-триметил-3Н-індолю перхлорат) і LDS867 (2-[4-[4-[4-(диметиламіно)феніл]-1,3-бутадієніл]-2Н-1-бензопіран-2-іліден]метил]-3-етилперхлорат), на яких, використовуючи рідкі розчинники, раніше отримували генерацію лазерів на барвниках [2, 13], перекриваючи діапазон довжин хвиль  $690\text{--}970\text{ нм}$ . Барвники поставлені компанією Exciton Chemical.

На схемі 1 подані хімічні формули барвників:



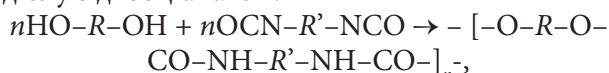
Барвники мають загальний фрагмент, який поданий на схемі 2:



Ці НПБ мають загальну донорну групу  $N(CH_3)_2$ , приєднану до вуглецю і пов'язану через  $\pi$ -місток поліметинового ланцюга з циклічним кільцем акцептора (у LDS730 на основі індолу, а у LDS867 на основі бензтіазолу), що містять другий атом азоту. Крім того, барвник LDS867 має вбудований у поліметиновий ланцюг оксазиновий біцикл на основі бензопірану. Циклічні структури барвників (ядра) поєднуються між собою за допомогою поліметинового ланцюга, а  $\pi$ -сполучена місткова складова LDS867 також забезпечує шлях внутрішньомолекулярної передачі заряду від донора до акцептора. Обидва барвники легко розчиняються в полярних і неполярних розчинниках.

Використання еластомерів на основі поліуретанів [11, 12, 14, 15] дає змогу отримувати лазерні середовища високої променевої міцності, виключаючи модифікацію введенням низькомолекулярних добавок, яка у разі

поліметилметакрилату [10] призводить до погіршення як механічних властивостей, так і стабільності форми елемента. Для дослідження спектрально-люмінесцентних характеристик НПБ у твердофазних матрицях було обрано два поліуретанові полімери, що відрізняються як методом полімеризації, так і полярними властивостями. Поліуретанову композицію (ПУ) синтезували реакцією поліприєднання діолу з діізоціанатом:



де  $n$  – число елементарних ланок;  $R, R'$  – аліфатичні або ароматичні вуглеводневі фрагменти. ПУ синтезували з макродіізоціанату на основі олігодіетиленгліколядипінату молекулярної маси  $M=800$ , гексаметилендіізоціанату та триметилпропану. Структурна формула ПУ подана на схемі 3.

Другим твердотільним середовищем у наших дослідженнях було вибрано структурно подібну полімерну матрицю з класу гетероланцюгових полімерів – поліуретанакрилат (ПУА). Цей полімер, як і ПУ, належить до класу еластомерів і теж має значну еластичність і термoprужність, чим зумовлена його стійкість до інтенсивного опромінення лазерними імпульсами різної тривалості та потужності [11, 14]. ПУА отримували методом радикальної фотополімеризації олігоуретанакрилату, який, у свою чергу, синтезували реакцією толуїлендіізоціанату з олігомерним поліолом (поліоксипропіленгліколь) і 2-гідроксіетилметакрилатом. Як фотоініціатор використовували ізобутиловий ефір безоїну, який при опроміненні світлом ультрафіолетового діапазону утворює радикали. Структурна формула ПУА подана на схемі 4:

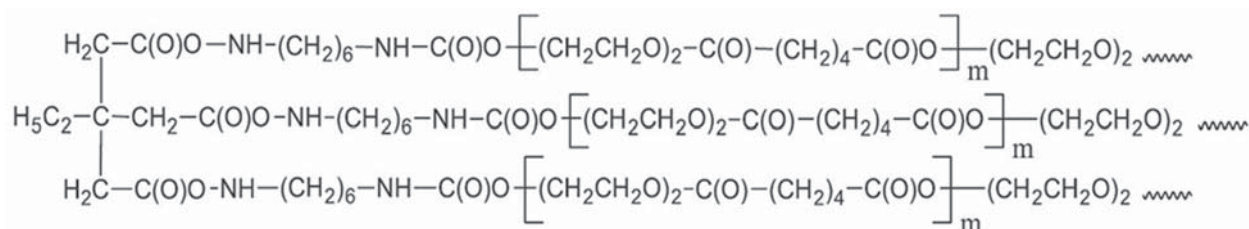
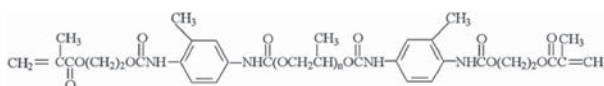


Схема 3.

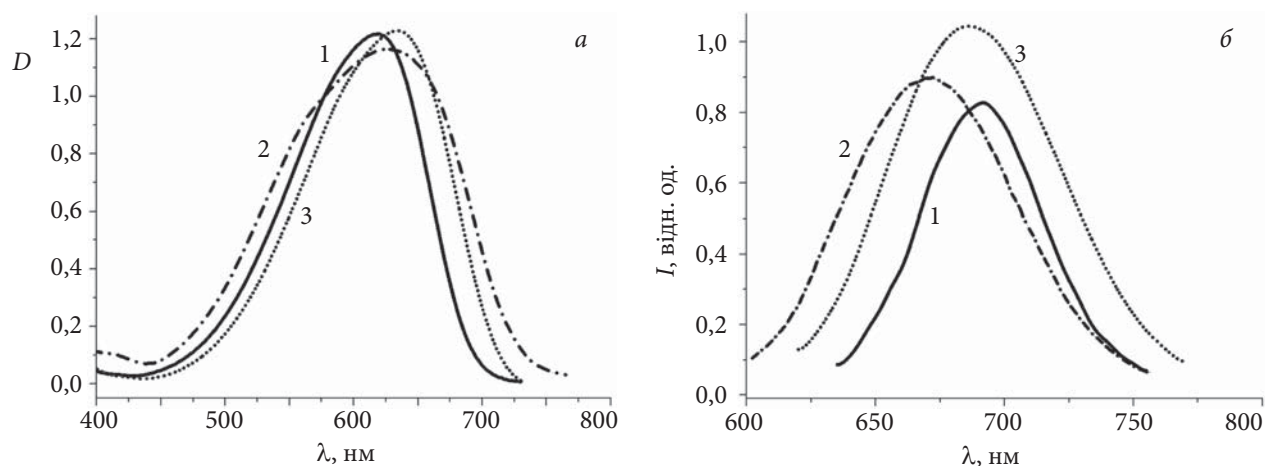


Рис. 1. Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б) LDS730 в етанолі (1), ПУА (2) та ПУ (3)

Зазначені матриці є гетероцепними полімерами, макромолекули яких мають у своєму складі уретанову групу  $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ . Крім того в макромолекулах зазначених поліуретанів містяться етерні та естерні функціональні групи, що визначають комплекс властивостей цих полімерів. Одним з них є специфічна сольватація іонів розчиненого барвника нуклеофільними (електрофільними) групами поліуретанів, що послаблює електростатичні та дисперсійні взаємодії між хромофорами цих іонів, тим самим перешкоджаючи їхній асоціації. Значні нуклеофільні властивості має ПУ.

Для введення барвників у полімерну масу використовували найбільш поширений спосіб: попереднє розчинення барвника в дихлорметані з подальшим введенням приготовленого розчину барвника у вихідну реакційну суміш з подальшим видаленням розчинника методом вакуумування. Концентрація обох барвників у ПУА та ПУ становила  $2 \times 10^{-4}$  моль/л. Має місце просте розчинення НПБ у цих полімерних матрицях. Дослідження забарвлених полімерних зразків, отриманих методами як радикальної фотополімеризації (ПУА) [11, 15], так і поліпрієднання (ПУ) [12, 14], проводили у вигляді триплексів (конструктивно: скло-полімер-скло).

Спектри поглинання реєстрували на спектрофотометрі Shimadzu UV-1800 (спектральний діапазон 190–1100 нм, спектральна ширина щілини 1 нм), а спектри люмінесценції – на модифікованому спектрофлуориметрі Hitachi MPF-4 (спектральний діапазон 220–1000 нм).

Для проведення спектральних вимірювань і дослідження фотостійкості LDS730 та LDS867 залежно від використаного полімеру виготовлялися триплекси, в яких як підкладки застосовувалися кварцові стекла. Товщина активованої барвником полімерної плівки становила 300 мкм. Оптична густина ( $D$ ) у максимумі основного переходу полімерних зразків становила величину порядку одиниці. Опромінення зразків здійснювали світлом ртутної лампи надвисокого тиску DRK-120 за інтенсивності в зоні опромінення  $50 \text{ мВт/см}^2$ . Зміну оптичної густини полімерних зразків залежно від дози падаючого світла ( $E$  контролювалася в максимумі поглинання спектрофотометром Shimadzu UV-1800).

### Результати дослідження та їх обговорення

Виміряні за стаціонарних умов за кімнатної температури спектри поглинання та люмінесценції барвника LDS730 подані на рис. 1 а, б. Спектри записані у двох полімерних матрицях і для порівняння в етанолі. Аналогічні спектри барвника LDS867 подані на рис. 2а, б.

Для пояснення спектральних характеристик у табл. 1 наведені основні фотофізичні параметри використаних матриць, які впливають на спектральні властивості барвників. Діелектричну проникність полімерів визначали методом вимірювання ємності конденсатора, діелектричним матеріалом у якого була плівка досліджуваної речовини. Показник заломлення

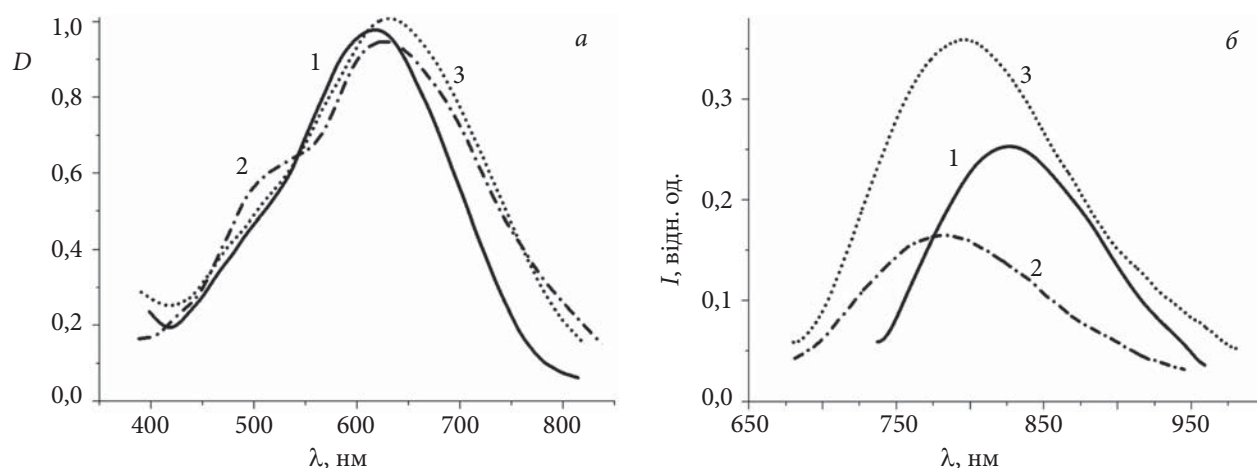


Рис. 2. Спектри поглинання (а) та люмінесценції (б) LDS867 в етанолі (1), ПУА (2) та ПУ (3)

( $n$ ) для ПУА та ПУ вимірювали за допомогою рефрактометра Аббе. Значення  $n$  та  $\epsilon$  для етанолу – довідкові дані. Використовували параметр полярності Ліпперта ( $F_1(\epsilon, n)$ ), величину якого визначали за формулою [16]:

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

З табл. 2, у якій наведені основні спектральні властивості барвників, видно, що положення смуг поглинання та люмінесценції органічних барвників видимого і ближнього ІЧ-діапазонів спектра під впливом навколишнього середовища (як твердого, так і рідкого розчинників) може змінюватися. Отримані спектральні вимірювання свідчать, що смуги поглинання та випромінювання зміщуються в довгохвильову область («червоний зсув») зі збільшенням полярності оточення (табл. 1, 2). Від полярності полімерного оточення залежить й інтенсивність люмінесценції НПБ (рис. 1 б і 2 б).

При розгляді спектрів поглинання в рідкому розчиннику (етанолі) і двох полімерних

Таблиця 1. Фотофізичні параметри етанолу та полімерних матриць

Розчинник	Показник заломлення ( $n$ )	Діелектрична проникність ( $\epsilon$ )	Полярність, $F_1(\epsilon, n)$
Етанол	1,3611	24,3	0,8117
ПУА	1,4870	4,1	0,2840
ПУ	1,4898	8,8	0,5584

середовищах – ПУА і ПУ (рис. 1а і 2а) видно, що форма смуг поглинання змінюється незначно (виняток LDS867 у ПУА) та спостерігається батохромний зсув у ряду етанол–ПУА–ПУ. Спектри поглинання LDS730 і LDS867 у використаних середовищах характеризуються інтенсивним головним піком і відносно слабким плечем у барвника LDS867 за менших довжин хвиль (~520 нм), який приписують переходам повністю *транс-цис*-ізомерів мономерних ціанінів [17]. Положення основного максимуму поглинання залежить переважно від коефіцієнта заломлення, а також від полярності та здатності матриці до утворення міжмолекулярних зв'язків із молекулою барвника [18]. Напівширина смуги поглинання барвників у досліджених середовищах обернено пропорційна значенню діелектричної проникності. Напівширина смуги поглинання у LDS867 більша, ніж у LDS730, за рахунок введення в поліметиновий ланцюг LDS867 оксазинового біциклу [18]. Обчислений молярний коефіцієнт поглинання для барвника LDS730 в етанолі на довжині хвилі 532 нм становить  $3,08 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> і для LDS867 –  $2,71 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, що цілком прийнятно для створення активних лазерних елементів при накачуванні другою гармонікою неодимового лазера. Батохромний зсув смуг поглинання зумовлений дисперсійною взаємодією молекул барвника із середовищем. Ця взаємодія дуже чутлива до зміни величини коефіцієнта  $n$  і незначний вплив на неї чинять параметри  $\epsilon$  і  $F_1$  [18].

Таблиця 2. Спектральні властивості барвників

Барвник/ матриця	Максимум поглинання, нм	Напівширина смуги поглинання, нм	Максимум люмінесценції, нм	Напівширина смуги люмінесценції, нм	Стоксів зсув, см <sup>-1</sup>
LDS730 / етанол	615,5	121,0	691,5	56,6	1786
ПУА	625,0	166,5	671,0	78,4	1097
ПУ	635,0	129,5	686,5	80,0	1181
LDS867 / етанол	618,5	202,4	823,0	139,0	3717
ПУА	628,5	264,7	780,0	157,0	3090
ПУ	632,0	240,0	796,0	161,0	3261

На рис. 1б і 2б наведені спектри люмінесценції, амплітуди яких подані у відносних одиницях. Особливостей у формі смуг не виявлено. Вплив середовища матриці на спектри люмінесценції складний і пов'язаний з кількома факторами на додаток до полярності. На спектри люмінесценції впливають такі чинники як квантові виходи, агрегатний стан матриці, конформаційні зміни молекул барвника та внутрішнє перенесення заряду в останніх.

Як видно з табл. 2, рис. 1 б і 2 б, більша інтенсивність люмінесценції обох барвників (LDS730 і LDS867) спостерігається у ПУ, ніж у ПУА, причиною чого є більша полярність першої матриці (табл. 1). Більша полярність ПУ зумовлює більше послаблення електростатичних і дисперсійних взаємодій між хромофорами іонів НПБ внаслідок специфічної сольватації цих іонів нуклеофільними (електрофільними) групами ПУ порівняно з ПУА-матрицею. Це перешкоджає утворенню асоціатів НПБ. Наявність різного виду асоціатів негативно впливає на значення квантового виходу люмінесценції. В етанолі люмінесценція LDS730 (рис. 1 б) має мінімальну величину, порівняно з полімерними матрицями. У рідких середовищах безвипромінювальна дезактивація електронно-збудженого стану поліметинових барвників відбувається не тільки при обертах навколо зв'язків поліметинового ланцюга, а й за наявності крутильних коливань навколо них. Ці обертавання і коливання має електронно-донорна група  $-N(CH_3)_2$ , вони відбуваються і у зв'язків  $-C-Ph$ ,  $C=C$ . Цим обертам (коливанням) у барвників більшою мірою перешкоджає полімерна тверда матриця, що експериментально підтверджено (рис. 1 б).

Ефективність люмінесценції барвника LDS867 у ПУ також вища, ніж в етанолі, з тієї

ж причини. Однак у малополярному полімерному середовищі ПУА має місце найменше значення величини люмінесценції для LDS867 серед матриць, які розглядаються, що спричиняється як утворенням асоціатів при використанні барвника концентрації  $\sim 2 \times 10^{-4}$  моль/л, так і наявністю *транс-цис*-ізомерної його форми, порівняно з барвником LDS730 (рис. 2 а, крива 2). Слід зазначити, що бар'єр для *транс-цис*-ізомеризації у НПБ вищий у більш полярних середовищах [19]. Крім загального фрагмента молекули (схема 2) у двох барвників молекула LDS867 має довший поліметиновий ланцюжок із включенням оксазинового біциклу на основі бензопірану, чим і пояснюється менше значення інтенсивності люмінесценції у всіх середовищах порівняно з LDS730 (рис. 1 б і 2 б). Також на вище викладене впливає додаткова безвипромінювальна релаксація збудженого стану молекул LDS867 внаслідок утворення «скрученого» TICT-стану (Twisted Intramolecular Charge Transfer) з поділом заряду при скручуванні обертання навколо одиначного зв'язку C-бензтіазол.

Зі збільшенням  $\epsilon$  напівширина смуги люмінесценції в полімерних середовищах відрізняється (збільшується) незначно порівняно з етанолом. Смуги люмінесценції у НПБ значно вужчі смуг поглинання. Причиною цього є більше вирівнювання зарядів у молекулах барвника у збудженому стані, ніж в основному. Це зумовлює ослаблення нуклеофільної сольватації в  $S_1$  порівняно з  $S_0$  [20]. Величина Стоксового зсуву обох барвників зростає зі зростанням  $\epsilon$ . Стоксові зсуви обчислені за максимумами смуг поглинання та люмінесценції. Великі значення Стоксових зсувів несиметричних поліметинів зумовлюють значну відмінність їхньої електронної будови основного та

збудженого станів [20]. Збільшення Стоксових зсувів у НПБ зі зростанням параметрів  $\epsilon$  і  $F_1$  можуть бути також зумовлені взаємодією розподіленого заряду в катіоні барвника з молекулами полярного розчинника.

Отже використані полімерні матриці впливають на спектри поглинання та емісію НПБ через їхні електростатичні властивості. Спектральні властивості барвників залежать не тільки від їхньої хімічної будови, а й від природи середовища, зокрема полімерів. Зміна положення смуги поглинання, люмінесценції та зміна величини Стоксового зсуву барвників під дією розчинників свідчить про наявність сольватохромії. При збільшенні полярності розчинника має місце батохромний зсув, тому сольватохромія у нашому разі позитивна.

Стабільність розчинів органічних барвників є важливою характеристикою для їх використання в різних галузях науки і техніки. Тому успішне застосування барвників потребує також деяких знань про вплив світлового випромінювання на їхні оптичні характеристики.

Для дослідження фотостійкості LDS730 і LDS867 залежно від використаного розчинника у разі полімерної матриці виготовляли триплекси, в яких як підкладки застосовували кварцові стекла. Етанольні розчини барвників поміщали в кварцові кювети завтовшки 1 мм. Товщина активованої барвниками полімерної плівки у триплексах становила 300 мкм. Оптична густина ( $D$ ) у максимумі основного переходу в заполімеризованих зразках і кюветах становила приблизно одиницю. Опромінювання зразків здійснювали нефільтрованим світлом ртутно-кварцової лампи надвисокого тиску DRK-120 за інтенсивності  $50 \text{ мВт/см}^2$  в зоні опромінювання. Зміну оптичної густини ( $D/D_0$ ) полімерних зразків залежно від дози падаючого світла ( $E$ ) контролювали в максимумі поглинання спектрофотометром Shimadzu UV-1800. Опромінювання та всі вимірювання проводили за кімнатної температури. Для зручності порівняння оптичної густини під час вимірювань зразків нормовані на одиницю. На рис. 3 наведено кінетичні залежності фотодеструкції барвників залежно від використаних розчинників. Фотознебарвлення барвників було незворотним, тобто поглинання не відновлювалося з часом. Це значить, що фотоліз призводить до розпаду молекул барвника.

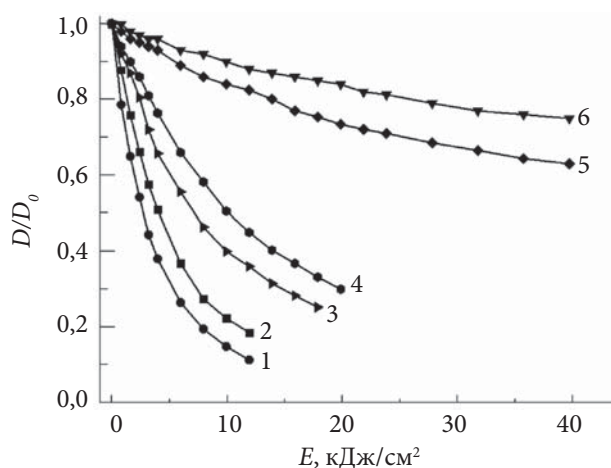
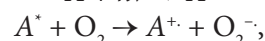


Рис. 3. Залежність нормованої оптичної густини зразків від енергії опромінювання для барвників LDS730 (1, 3, 5) і LDS867 (2, 4, 6) в етанолі (1, 2), ПУА (3, 4) і ПУ (5, 6)

Спостерігається збільшення фотостійкості барвників у ряді етанол–ПУА–ПУ.

В усіх трьох середовищах фотостійкість барвника LDS867 вища, ніж LDS730, незважаючи на довший поліметиновий ланцюг першого. Причиною є наявність у поліметиновому ланцюзі LDS867 жорсткого каркаса місткової групи з оксазинового біциклу на основі бензопірану. Введення місткових груп позитивно впливає на стабілізацію флуорофору, запобігаючи зміні конформації молекули барвника [18, 20]. При опроміненні молекул поліметинових барвників основна причина знебарвлення – це фотоокисдування, тобто фотореакція приєднання молекулярного кисню. В етиловому спирті спостерігали спад оптичної густини до нуля внаслідок опромінювання.

При поглинанні кванта світла молекула барвника набуває збудженого стану, що зумовлює роз'єднання електронів. Наявність таких електронів у стані  $S_1$  робить молекулу значно активнішою, ніж у стані  $S_0$ . Це визначає можливість перенесення електрона від барвника до оточення і навпаки [21]. У збудженому стані можлива окиснювально-відновна реакція з молекулярним киснем, коли відбувається передавання електрона під час дифузних зіткнень [22]:



де:  $A$  – молекула барвника. Формується супероксид  $O_2^-$ , який руйнує барвник:

$O_2^- + A \rightarrow$  руйнування барвника.

Кінетика фотознебарвлення барвників у полімерних матеріалах має особливість, пов'язану з меншою рухливістю їхніх молекул у твердому середовищі. У полімерній матриці, розміщеній між скляними підкладками, реакція фотооксидування відбувається значно повільніше. Порівняно швидке «вигорання» кисню, розчиненого в полімері, за відсутності контакту з повітрям (наявність тепловідвідних, оптично оброблених пластин), призводить до фотостабілізації барвників (рис. 3). У разі зразків на основі ПУА після проведення реакції фотополімеризації в твердій матриці завжди залишаються молекули ініціатора, що не прореагували, які при подальшому опроміненні утворюють вільні радикали. Радикали, атакуючи близькі молекули барвника, руйнують їх. Крім того, фотостабільність забарвлених полімерів залежить значною мірою від спроможності барвників до агрегації. Барвники НПБ у низькополярних полімерах (ПУА у нашому разі) можуть асоціюватися у багаточарові структури (Н-агрегати). За концентрації  $2 \times 10^{-4}$  моль/л J-агрегатів не виявлено. У Н-агрегатах довгохвильовий електронний перехід, який відповідає за люмінесценцію, неможливий. Можливий також термоліз молекули барвника після поглиненої енергії, яка з

більшою ймовірністю може перетворитися на теплову. У дослідженій матриці на основі ПУ барвники мають максимальну фотостійкість через незначну концентрацію кисню порівняно з етанольним розчином, відсутність радикалів і незначну агрегацію (порівняно з ПУА) внаслідок більшої полярності.

## Висновки

Отже спектральні та фотофізичні характеристики несиметричних поліметинових барвників у поліуретанових матрицях залежать від властивостей полімерного середовища, зокрема методу його синтезу. Отримані результати вказують на можливість значного підвищення фотостійкості НПБ у полімерній поліуретановій матриці високої полярності, отриманій реакцією поліпрієднання. Фотостабілізація забезпечується відсутністю контакту з атмосферним киснем. Наявність великого Стоксового зсуву, більш ефективної люмінесценції в ПУ та фотостійкості порівняно з рідким розчином (етанол) і низькополярним полімером (ПУА) вказують на можливість створення та вдосконалення різних елементів квантової електроніки ближнього інфрачервоного діапазону при використанні стирильних НПБ у твердофазних матрицях на основі поліуретанів.

## REFERENCES

1. Bondar M.V., Derevyanko N.A., Dyadyusha G.G., Zubarovskii V.A., Ishchenko A.A., Przhonskaya O.V., Slominskii Yu.L., Smirnova A.L., Tikhonov E.A., Talmachev A.I. Generation of light in the near infrared using solutions of asymmetric polymethine dyes. *J. Quantum. Electron.*, 1984, **14**, no. 3: 317–322. <https://doi.org/10.1070/QE1984v014n03ABEH004888>.
2. Oki Y., Miyamoto S., Tanaka M., Zuo D., Maeda M. Long lifetime and high repetition rate operation from distributed feedback plastic waveguided dye lasers. *Opt. Commun.*, 2002, **214**, no. 1–6: 277–283. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(02\)02125-9](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(02)02125-9).
3. Kobayashi T., Savatier J.-B., Jordan G., Blau W.J., Suzuki Y., Kaino T. Near-infrared laser emission from luminescent plastic waveguides. *Appl. Phys. Letters*, 2004, **85**, no. 2: 185. <https://doi.org/10.1063/1.1772524>.
4. Jassim M.J., Khadim Y.H., Al-Sultani M.M.M. Study of the spectral characteristics for the Styryl 9M laser Dye. *Int. J. Chemtech. Res.*, 2017, **10**, no. 9: 646–653.  
CODEN (USA): IJCRGG, ISSN: 0974-4290, ISSN(Online):2455-9555.
5. Decker C.D. Excited state absorption and laser emission from infrared laser dyes optically pumped at 532 nm. *Appl. Phys. Lett.*, 1975, **27**, no. 11: 607. <https://doi.org/10.1063/1.88305>.
6. Zhao C.F., Gvishi R., Narang U., Ruland G., Prasad P.N. Structures, spectra, and lasing properties of new (aminostyryl) pyridinium laser dyes. *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, no.11: 4526–4532. <https://doi.org/10.1021/jp9533685>.
7. Chiad B.T., Ismael I.I. Spectroscopic study of Styryl films doped PMMA prepared dip coating method. *J. Applied Physics*, 2017, **9**, no. 5: 14–17. <https://doi.org/10.9790/4861-0905021417>.
8. Hoffnagle J., Roesch L.Ph., Schlumpf N., Weis A. CW operation of laser dyes Styryl-9 and Styryl-11. *Opt. Commun.*, 1982, **42**, no. 4: 267–268. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(82\)90031-1](https://doi.org/10.1016/0030-4018(82)90031-1).
9. Bado P., Dupuy C., Wilson K.R., Boggy R., Bowen J., Westra S. High efficiency picosecond pulse generation in the



- 675–930 nm region from a dye laser synchronously pumped by an argon-ion laser. *Opt. Commun.*, 1983, **46**, no. 3–4: 241–243. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(83\)90286-9](https://doi.org/10.1016/0030-4018(83)90286-9).
10. *Dyumaev K.M., Manenkov A.A., Maslyukov A.P., Matyushin G.A., Nechitallo V.S., Prokhorov A.M.* *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Fiz.*, 1987, **51**: 1387–1389.
  11. *Bezrodnyi V.I., Przhonskaya O.V., Tikhonov E.A., Bondar M.V., Shpak M.T.* Polymer active and passive laser elements made of organic dyes. *J. Quantum. Electron.*, 1982, **12**, no. 12: 1602–1608. <https://doi.org/10.1070/QE1982v012n12ABEH006296>.
  12. *Bezrodna T.V., Ishchenko A.A., Bezrodnyi V.I., Negriyko A.M., Kosyanchuk L.F., Antonenko O.I., Brovko O.O.* Covalent bonding effects on spectral, photophysical and generation properties of indocarbocyanine dyes in polyurethanes. *Optics and Laser Technology*, 2021, **144**: 107412. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107412>.
  13. *Goldenberg L.M., Lisinetskii V., Schrader S.* Azobenzene Lasers Tuned Over a 200 nm Range *Adv. Opt. Mater.*, 2013, **1**, no. 7: 527–533. <https://doi.org/10.1002/adom.201300195>.
  14. *Bezrodnyi V.I., Ishchenko A.A.* High efficiency lasing of a dye-doped polymer laser with 1.06 $\mu$ m pumping. *Appl. Phys.* 2002, **B73**, no. 3: 283–285. <https://doi.org/10.1007/s003400100646>.
  15. *Bezrodna T.V., Antonenko O.I., Kosyanchuk L.F., Roshchin O.M., Bezrodnyi V.I., Negriyko A.M., Yaskovets A.O.* Silica effects on spectral and photophysical properties of rhodamine 6G in polyurethane matrix. *Dopov. Nac. akad. nauk Ukr.*, 2019, **7**: 36–43. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.07.036>.
  16. *Kawski A.* On the estimation of excited-state dipole moments from solvatochromic shifts of absorption and fluorescence spectra. *Z. Naturforsch. A*, 2002, **57a**, no. 5: 255–262. <https://doi.org/10.1515/zna-2002-0509>.
  17. *Chibisov A.K., Zakharova G.V., Görner H., Sogulyaev Yu.A., Mushkalo I.L., Tolmachev A.I.* Photorelaxation processes in covalently linked indocarbocyanine and thiocarbocyanine dyes. *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, no. 3: 886–893. <https://doi.org/10.1021/j100003a009>.
  18. *Ishchenko A.A.* Molecular engineering of dye-doped polymers for optoelectronics. *Polym. Adv. Technol.*, 2002, **13**, no.10-12: 744–752. <https://doi.org/10.1002/pat.269>.
  19. *Cao X., Tolbert R.W., McHale J.L., Edwards W.D.* Theoretical study of solvent effects on the intramolecular charge transfer of a hemicyanine dye. *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, no. 17: 2739–2748. <https://doi.org/10.1021/jp972190e>.
  20. *Ishchenko A.A.* Laser media based on polymethine dyes. *Quantum Electron.*, **24(21)**, no.6: 471–492. <https://doi.org/10.1070/QE1994v024n06ABEH000122>.
  21. *Ishchenko A.A.* Physicochemical aspects of the creation of modern light-sensitive materials based on polymethine dyes. *Theor. Exp. Chem.*, 1998, **34**, no.4: 191–210. <https://doi.org/10.1007/BF02523249>.
  22. *Yang S., Tian H., Xiao H., Shang X., Gong X., Yao S., Chen K.* Photodegradation of cyanine and merocyanine dyes. *Dyes Pigments*, 2001, **49**, no. 2: 93–101. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00012-2](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00012-2).

Received 17.04.2023

*T.V. Bezrodna,*

Institute of Physics NAS of Ukraine, 46 Nauki prosp., Kyiv 03680, Ukraine

e-mail: tomaalone@yahoo.com

*L.F. Kosyanchuk,*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shoes, Kyiv 02155, Ukraine

e-mail: lkosyanchuk@ukr.net

*O.I. Antonenko,*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shoes, Kyiv 02155, Ukraine

e-mail: ant111@i.ua

*A.A. Ishchenko*

Institute of Organic Chemistry NAS of Ukraine, 5 Murmanska st., Kyiv 02660, Ukraine

e-mail: al.al.ishchenko@gmail.com

*V.I. Bezrodnyi,*

Institute of Physics NAS of Ukraine, 46 Nauki prosp., Kyiv 03680, Ukraine

e-mail: bezrod@iop.kiev.ua

*V.V. Nesprava,*

Institute of Physics NAS of Ukraine, 46 Nauki prosp., Kyiv 03680, Ukraine

e-mail: nesprava@iop.kiev.ua

*A.M. Negriyko,*

Institute of Physics NAS of Ukraine, 46 Nauki prosp., Kyiv 03680, Ukraine

e-mail: amnegriyko@gmail.com

*O.O. Brovko,*

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine, 48 Kharkivske shoes, Kyiv 02155, Ukraine

e-mail: brovko@nas.gov.ua

#### SPECTRAL AND PHOTOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF ASYMMETRIC POLYMETHINE DYES IN POLYURETHANE MATRICES

Effects of the polymer matrix polarity on the spectral and photophysical properties of asymmetric polymethine dyes were investigated. Asymmetrical cyanines of the LDS (laser dye styryl) series were used, which were introduced into elastic polyurethane matrices by an auxiliary solvent. Polymer media were synthesized by: a polyaddition reaction based on macrodiisocyanate from oligoethylene glycol adipinate, hexamethylene diisocyanate, trimethylolpropane, and a photopolymerization reaction of oligourethane acrylate with benzoin isobutyl ether. Polyurethane polarity influence on the absorption and luminescence band maxima, and the Stokes shift of the dye spectra was studied, and the obtained spectral parameters of dyes in the polymer matrices were compared with the corresponding characteristics of their ethanol solutions. The observed spectral peak positions of the absorption and luminescence bands, changes in the Stokes shift value for the LDS dyes in different environments indicated the presence of positive solvatochromism. The presented results demonstrated the possibility of the significant increase in photostability of asymmetric polymethine dyes in the polymer polyurethane matrix of high polarity, obtained by means of the polyaddition reaction.

*Keywords:* polymethine dyes, polyurethane, absorption, luminescence.