研究论文

新型双发色团固体激光染料薄膜的光稳定性研究

杨松杰, 何元君, 田 禾
(华东理工大学 精细化工研究所, 上海 200237)

摘 要: 利用UV-Vis吸收光谱仪和光化学反应器研究了新型双发色团固体激光染料薄膜的光降解动力学. 研究结果表明: 双发色团固体激光染料薄膜的光褪色反应遵循假一级动力学衰减. 在PRNAM系列共聚物(N-烯丙基-若丹明19、N-[(2-丙烯酸基)乙基]-1, 8-萘酰亚胺和甲基丙烯酸甲酯的共聚物)中萘酰亚胺基团通过聚合物碳链与若丹明基团的氮原子相连; 而在PRNM系列共聚物(若丹明19的烯丙基酯、N-[(2-丙烯酸基)乙基]-1, 8-萘酰亚胺和甲基丙烯酸甲酯的共聚物)中则是与若丹明基团的酯基相连. PRNAM系列共聚物的光稳定性优于PRNM和PRM(若丹明19的烯丙基酯和甲基丙烯酸甲酯的共聚物)系列的光稳定性.

关 键 词: 光稳定性; 若丹明6G; 激光染料; 共聚物
文章编号: 1000-3231(2002)01-0001-09 中图分类号: O64 文献标识码: A

通常染料激光器的工作介质是染料溶液, 需要大量的有机溶剂, 因而限制了染料激光器在一些技术领域的应用. 与液体染料激光器相比, 固体染料激光器具有易加工、不易燃、无溶剂挥发、易于器件集成化等显著的技术优势, 因此, 近年来固体染料激光器日益受到重视[1-7]. 使用sol-gel材料[1-3]和有机高分子聚合物[4-7]作为激光染料固体基质的研究越来越多. 这些研究表明, 与可用的sol-gel基质相比, 有机高聚物具有许多优点(尽管这种基质的激光损耗抗阻较低): 光学均匀性更高、与有机染料的兼容性更好、制造技术简便. 最近, 对聚合物基质的改性大幅度提高了这类基质的激光损耗抗阻[5]. 但是该体系的光稳定性很差, 这是限制其商业应用的主要因素.

若丹明是一类重要的商品激光染料, 但这类染料在紫外区的吸收相当小, 而且它们的Stokes位移较小, 因此谐振腔损耗相当大. 为了减少这类能量损耗, 我们课题组利用分

收稿日期: 2001-03-19; 修回日期: 2001-05-08; 通讯联系人: 田禾
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29836150)
作者简介: 杨松杰(1967-), 男, 博士生, 主要从事有机功能色素的光稳定性研究.

子组装原理,以在紫外区具有强吸收的 1,8-萘酰亚胺为“天线”分子、若丹明 6G 为母体,合成了新型三元若丹明激光染料[8].体系中存在着从“天线”分子到若丹明母体的分子内单重态-单重态能量传递或分子内电荷转移[8,9].我们将新合成的这类三元若丹明激光染料掺杂于共聚物 P[(HEMA+ MMA)(1∶1)]中做成固体激光材料,其光稳定性显著提高[7].这说明三元若丹明激光染料分子中的 1,8-萘酰亚胺基团可以作为三重态能量受体,有效地接收若丹明 6G 母体三重态的能量,使激光染料稳定[7].

A. Costela 等的近期研究表明:在若丹明类激光染料与甲基丙烯酸甲酯、羟乙基甲基丙烯酸甲酯的共聚物中,聚合物骨架可以为未转化为辐射能的剩余吸收能提供额外的转移通道,避免了染料的过早降解,从而提高了其光稳定性[5,6].

在此基础上,我们用更加简易、可产品化的两个带双键的激光染料单体与甲基丙烯酸甲酯(MMA)共聚,合成了新型共聚固态双组分激光染料(见图 1).该系列共聚物含有两个功能团:1,8-萘酰亚胺和修饰过的若丹明 6G.该体系中存在单重态-单重态分子内能量传递[10].由于 1,8-萘酰亚胺在紫外区有强吸收,可直接改善染料体系对泵浦能量的吸收,使这类共聚物能从紫外区截取较多的能量,通过聚合物链传递给若丹明母体,从而使得共聚物体系具有较高的荧光量子效率、较小的基态重复吸收耗能.同时,我们希望共聚物链中的 1,8-萘酰亚胺基团也能作为三重态能量受体,接受来自若丹明的三重态能量.另外,聚合物骨架又能为未转化为辐射能的剩余吸收能提供额外的转移通道,这样就可以更有效地避免染料的过早降解.因此,本文利用 UV-Vis 吸收光谱仪和光化学反应器来研究这种新型双发色团固体激光染料薄膜的光稳定性.

1 实验部分

1.1 染料结构

本文所用的若丹明 6G(氯盐,SIGMA Co.试剂)没有进一步提纯;含有 1,8-萘酰亚胺和修饰过的若丹明 6G 的新型双发色团共聚固体激光染料 PRNM,PRM 和 PRNAM(图 1)为自己合成,合成方法参见文献[10].

用 Waters GPC 测定其平均分子量;以 Rh-Al 或 Rh-Aln 和 N-AE 为标准物,用紫外可见吸收光谱标准曲线法测量共聚物中 Rh-Al 或 Rh-Aln 和 N-AE 的含量;玻璃化转变温度由 DSC 测定,结果见表 1.

1.2 光化学反应的条件

所有染料的光化学反应都是在室温下进行的.实验采用带有 200 W 汞灯的光化学反应器(British Applied Photophys. Limited),灯和样品之间隔一冷阱以滤去热线.汞灯联接稳压器,以确保有稳定的光强输出.

将样品放在光化学反应器上进行光化学反应,灯与样品间距离固定为 15 cm.再用 UV-Vis 光谱仪(Shimadzu UV-260)测定不同光照时间后染料薄膜的吸光度.

1.3 样品的制备

将适量的新型双发色团固体激光染料溶于三氯甲烷中,得均匀旋涂溶液.取此溶液

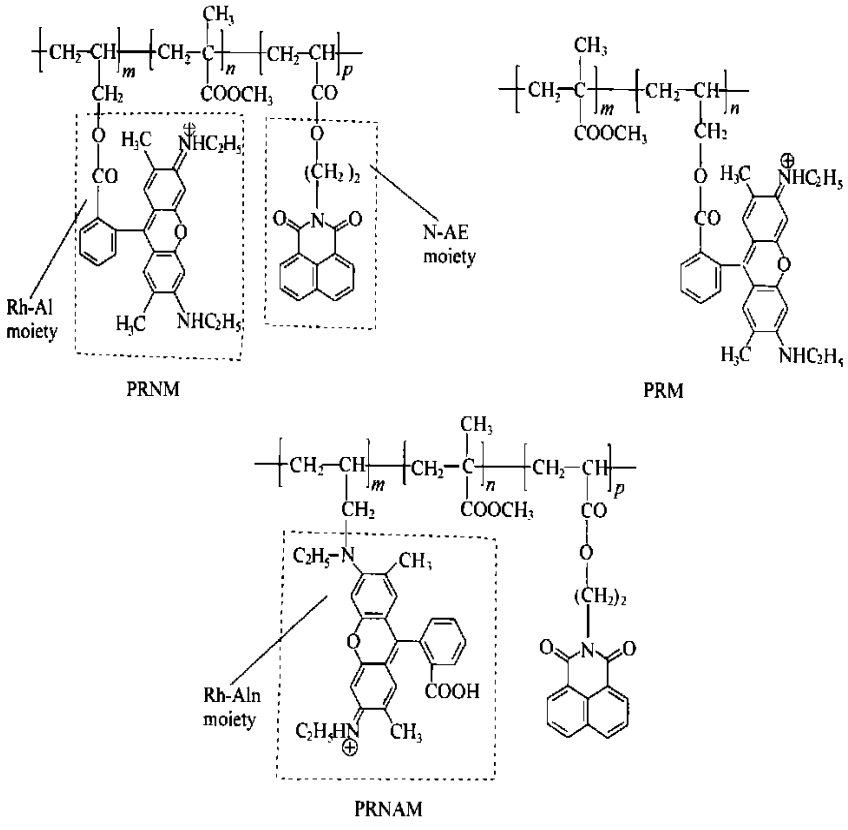


图 **1**　共聚物 PRNM、PRM 和 PRNAM 的分子结构式

Molecular structures of copolymeric products PRNM, PRM and PRNAM

表 **1**　固体激光染料 PRNM、PRM 和 PRNAM 中发色团平均含量、平均分子量(M_w)、玻璃化转变温度(T_g/ ℃) 和相对荧光量子产率

The average chromophore contents, the weight-average molecular weight(M_w), the glass transition temperatures (T_g/ ℃) and the relative fluorescence integration ratio of the copolymers PRNM, PRM and PRNAM

共聚物	Rh-Al 基团 (质量分数/%)	N-AE 基团 (质量分数/%)	N-AE/Rh-Al (摩尔比)	M_w	T_g/ ℃	* 相对荧光量子产率
PRNM-1	0.02	1.35	100.17.1	32 056		0.690
PRNM-2	0.045	2.51	88.47.1	26 546		0.583
PRNM-3	0.19	5.45	46.67.1	40 995		1.136
PRNM-4	0.15	2.65	28.24.1	92 676	122.68	1.092
PRNM-5	0.41	4.96	19.2.1	16 779		2.762
PRNM-6	1.21	26.5	35.1	19 166		2.683
PRNM-7	0.69	4.32	10.1	19 860	114.42	3.163
PRM-1	0.24			16 195	82.66	0.863
PRM-2	0.342			12 968		0.594
PRM-3	0.494			31 488		0.532
PRM-4	0.909			16 085	105.28	0.981
PRNAM-1	0.47	2.20	7.49.1	68 287		1.371

续表 1

共聚物	Rh-Al 基团 (质量分数/%)	N-AE 基团 (质量分数/%)	N-AE/Rh-Al (摩尔比)	M_w	T_g/℃	* 相对荧光量子产率
PRNAM-2	0.62	2.67	6.89∶1	92 676		1.177
PRNAM-3	0.81	2.21	4.37∶1	51 194	90.95	1.160
PRNAM-4	2.68	6.13	3.66∶1	41 052		1.696
PRNAM-5	4.24	5.43	2.05∶1	38 450	97.90	1.484

* 相对荧光量子产率是共聚物中若丹明功能团和相应的 Rh-Al 单体在 450—630 nm 之间的荧光积分面积的比值: $\int P(Rh\text{-}Al)/\int(Rh-Al)$. 所有的测试都在氯仿溶液中于室温下进行.

以适当的速度均匀地涂在预先清洗干净的石英片表面上, 然后避光在室温下缓慢干燥 24 h. 这样得到的固体薄膜在可见光区是光学透明的. 将激光染料共聚物的溶液直接涂在干净的石英池表面上可以避免光照射和测定薄膜吸收光谱时发生位移, 以减少误差. 调节共聚物的量使制得的薄膜在其最大吸收波长处的吸光度(A) 大约为 1.

作为对照, 我们制备了共聚物 PRNM-5 的模型混合物 mPRhNA(包含若丹明 6G、N-(2-羟乙基)-萘酰亚胺和 PMMA) 及模型混合物 mPRh(包含若丹明 6G 和 PMMA) 的薄膜.

2 结果与讨论

染料的光降解反应会破坏染料分子的 π 电子系统, 导致染料的最大吸收发生变化. 薄膜样品的吸光度与其浓度成正比, 通常直接测量染料的吸光度来确定掺杂于固体薄膜中的激光染料的光稳定性[11, 12]. 若丹明 6G 在 530 nm 左右有很强的吸收, 在氯仿溶液中它的最大吸收波长(λ_{max}) 为 529.0 nm, ε_{max}是 $7.061\times10^4(mol\cdot L^{-1})^{-1}\cdot cm^{-1}$. 而若丹明 6G 的光降解产物由于共轭系统较小, 在 500 nm 左右没有吸收. 所以通过测量不同光照时间后样品在其最大吸收波长处的吸光度可以得到固体激光染料的浓度与光照时间的关系, 这样, 也就可以得到染料的光降解反应动力学常数 k. 因此, 本文只要测定不同光照时间后双发色团固体激光染料薄膜在其最大吸收波长处的吸光度就可以得到其光稳定性的数据, 这大大简化了实验过程.

作为比较体系, 我们研究了模型混合物 mPRhNA 和 mPRh 薄膜的光稳定性, 实验结果见图 2. $\ln(A_0/A_t)$ 与光照时间 t 为线性关系, 这表明 mPRhNA 和 mPRh 薄膜的光降解反应遵循假一级动力学. 它们的光降解反应速率常数 k 值分别列于表 2 和表 3, 两者之间的差别不大, mPRhNA 薄膜的 k 值稍小些, 这说明在混合物 mPRhNA 中 N-(2-羟乙基)-萘酰亚胺使若丹明 6G 的光稳定性略有提高, 但影响不大.

新型激光共聚物 PRM 薄膜的实验结果见图 2. 它们的 $\ln(A_0/A_t)$ 与光照时间 t 呈很好的线性关系, 因此, 共聚物 PRh 薄膜的光降解反应遵循假一级动力学. 它们的光降解反应速率常数 k 值很接近, 差别不大, 但小于 mPRh 薄膜的 k 值(表 2) . 掺杂于聚合物基质中的染料光降解的主要原因是染料的热破坏, 因为聚合物基质的散热性差, 当激光染料

通过共价键与聚合物链直接相连时, 聚合物骨架可以为未能转化为辐射能的剩余吸收能提供额外的转移通道, 而在 Rh6G/PMMA 固体溶液(如 mPRh 固体薄膜) 中是没有的, 从而可以减少热在系统中的积累, 提高染料的光稳定性[5,6].

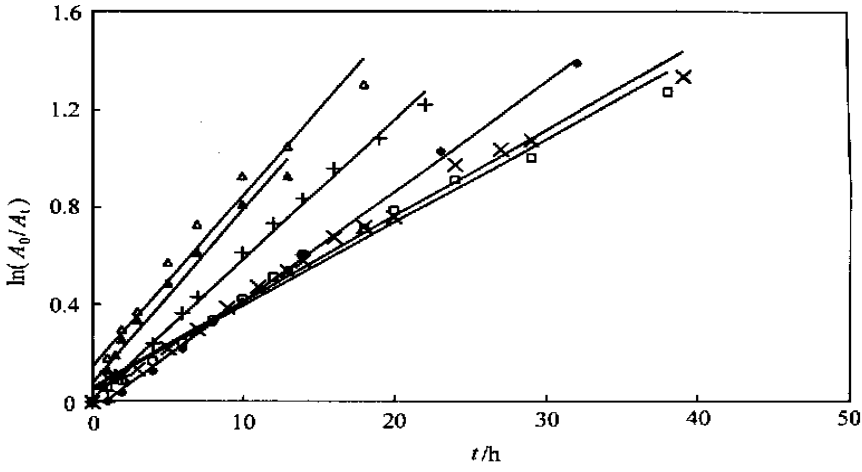


图 2　mPRh(▲) 、mPRhNA(△) 和共聚物 PRM-1(◆) 、PRM-2(□) 、PRM-3(×) 和 PRM-4(+) 在 λ_{max} 处的光降解反应速度

The rate of photodegradation of mPRh(▲) , mPRhNA(△) and copolymers PRM-1(◆) , PRM-2(□) , PRM-3(×) and PRM-4(+) at λ_{max} in film

表 2　共聚物 PRM 在 λ_{max} 处的光降解反应速率常数 k

The rate constants k of photochemical reaction of copolymers PRM at λ_{max}

Dye	mPRh	PRM-1	PRM-2	PRM-3	PRM-4
λ_{max}/nm	532.2	522.6	527.2	531.8	534.4
k/h^{-1}	0.0716	0.0452	0.0343	0.0354	0.0575

对于新型激光共聚物 PRNM-1 —PRNM-7, 它们的 $\ln(A_0/A_t)$ 与光照时间 t 呈很好的线性关系, 因此其光降解反应也为假一级反应, 它们的光降解反应速率常数 k 值差别不大, 但都小于 mPRhNA 薄膜的 k 值(见表 3) .

表 3　共聚物 PRNM 在 λ_{max} 处的光降解反应速率常数 k

The rate constants k of photochemical reaction of copolymers PRNM at λ_{max}

Dye	mPRhNA	PRNM-1	PRNM-2	PRNM-3	PRNM-4	PRNM-5	PRNM-6	PRNM-7
λ_{max}/nm	532.0	524.6	534.4	527.4	527.8	533.2	532.0	530.8
k/h^{-1}	0.0704	0.0291	0.0283	0.0258	0.0236	0.0378	0.0315	0.046

共聚物 PRNAM-1 —PRNAM-5 的实验结果见图 3 和图 4. 随着光照时间的延长, 它们的吸光度(A) 首先迅速地增大, 达到最大值后又逐渐下降(A_{max}/A_0 值列于表 4) , 这种现象很奇怪、有趣, 目前我们还不能给出一个合理的解释. 为了比较 PRNAM 系列共聚物的光稳定性, 我们把它们的最大值看作起点, 这样, 它们的 $\ln(A_{max}/A_t)$ 与光照时间 t 是很好的线性关系(共聚物 PRNAM-1 —PRNAM-5 的假一级光降解反应速率常数 k 值列

于表4). 其中, *PRNAM-4* 薄膜的光稳定性最好.

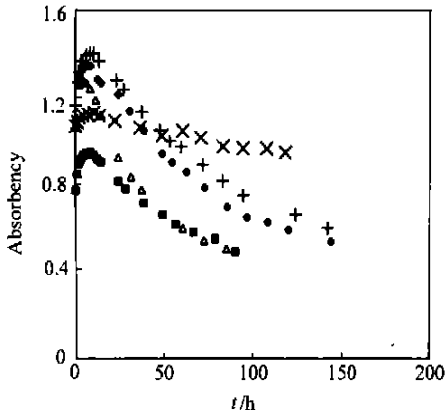


图 3 共聚物 PRNAM-1(◆)、PRNAM-2(■)、PRNAM-3(△)、PRNAM-4(×)和 PRNAM-5(+)薄膜在 λ_{max}的光稳定性

The photostability of copolymers of PRNAM-1(◆), PRNAM-2(■), PRNAM-3(△), PRNAM-4(×) and PRNAM-5(+) at λ_{max} in film

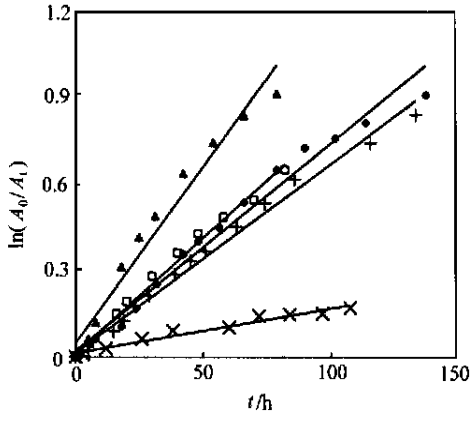


图 4 共聚物 PRNAM-1(◆)、PRNAM-2(□)、PRNAM-3(▲)、PRNAM-4(×)和 PRNAM-5(+)薄膜在 λ_{max}处的光降解反应速度

The rate of photodegradation of PRNAM-1(◆), PRNAM-2(□), PRNAM-3(▲), PRNAM-4(×) and PRNAM-5(+) at λ_{max} in film

表 4 共聚物 PRNAM 在 λ_{max}处的光降解反应速率常数 k 和 A_{max}/A_0

The rate constants k of photochemical reaction and A_{max}/A_0 of copolymers PRNAM at λ_{max}

Dye	PRNAM-1	PRNAM-2	PRNAM-3	PRNAM-4	PRNAM-5
λ_{max}/nm	521.4	520.0	529.0	521.2	531.0
k/h^{-1}	0.0072	0.008	0.0123	0.0016	0.0066
A_{max}/A_0	1.28	1.23	1.15	1.06	1.21

众所周知, 发色团与聚合物链以共价键相连将限制它的运动, 因此在共聚物中导致发色团光降解的双分子反应的速度就下降了. 另外, 在新型固体激光染料中, 若丹明基团以共价键与聚合物链直接相连, 这样聚合物骨架可以为未转化为辐射能的剩余吸收能提供额外的转移通道. 这就是 PRM 系列和 PRNM 系列共聚物的光稳定性分别比模拟混合物 mPRh 和 mPRhNA 薄膜的光稳定性好的原因.

PRM 系列共聚物的光稳定性比 PRNM 系列和 PRNAM 系列的差(表 2—表 4), 是因为在 PRNM 系列和 PRNAM 系列共聚物中含有 1, 8-萘酰亚胺基团, 而在 PRM 系列共聚物中则没有. 共聚物中的 1, 8-萘酰亚胺基团可以使电子从若丹明基团转移给萘酰亚胺基团, 然后传递过去的能量从萘酰亚胺基团以辐射能的形式发射出去, 避免了热在体系中累积[7], 提高了共聚物 PRNM 和 PRNAM 的光稳定性.

从"天线"分子到若丹明存在着有效的分子内单重态-单重态能量传递[7-10, 13-15]. PRNM-5—PRNM-7 的相对荧光量子产率远比 PRNAM 系列的相对荧光量子产率高(见表 1). PRNM 共聚物中的 N-AE/Rh-Al(摩尔比)值远大于 PRNAM 中 N-AE/Rh-Aln(摩

尔比) 值, 因此 PRNM 共聚物中的“天线”分子 N-AE 就可以吸收更多的 UV 泵浦能量. 这样, PRNM 共聚物中从“天线”分子传递到若丹明的能量就更多, 它的荧光量子产率就更高. NA 基团荧光发射被显著猝灭[8-10], 这一现象证实在这些共聚物中存在分子内单重态-单重态能量传递过程. NA 部分的重原子效应可以猝灭 Rh 部分的荧光, 表明在 NA-Rhodamine 双发色团染料中存在从 Rh 到“天线”NA 的分子内电荷转移[10, 13-15]. 由表 3 和表 4 的数据可以知道, PRNAM 系列共聚物的光稳定性明显优于 PRNM 系列. 这可能是因为在 PRNAM 共聚物中存在有效的分子内电荷转移. 激光染料分子中的 1, 8-萘酰亚胺基团作为三重态能量受体, 可以有效地接收若丹明 6G 母体三重态的能量[7], 从而提高了 PRNAM 系列共聚物的光稳定性.

我们研究过相关染料(见图 5) 的分子内相互作用. 在双元若丹明染料 TCR-1 中, 从若丹明基团到萘酰亚胺基团的分子内单重态-单重态能量传递很有效, 若丹明部分的相对荧光量子产率是 1. 24[9]; 三元若丹明染料 TCR-2 若丹明部分的相对荧光量子产率是 1. 165[16]. 在三元若丹明染料 TCR-2 中, 两个萘酰亚胺基团分别与若丹明基团的氮原子相连, 这样, 每个萘酰亚胺基团使若丹明部分的荧光量子产率增加 0. 5825. 当萘酰亚胺基团与若丹明基团的酯基相连时, 如 TCR-1, 萘酰亚胺基团使若丹明部分的荧光量子产率增加 1. 24. 因此, 当天线基团与若丹明的酯基相连时, 从天线基团到激光发射团的分子内单重态-单重态能量传递更有效. 在共聚物 PRNM(图 1) 中, 萘酰亚胺基团与若丹明基团的酯基相连; 在共聚物 PRNAM(图 1) 中, 萘酰亚胺基团与若丹明基团的氮原子相连. 这也是 PRNM 系列的相对荧光量子产率比 PRNAM 系列高的原因.

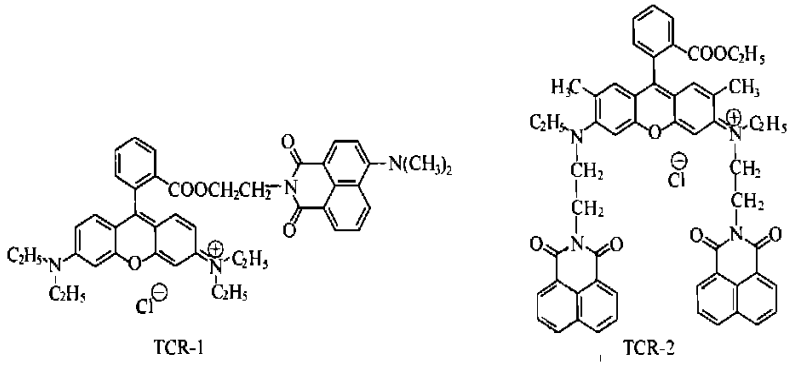


图 5　“天线”若丹明染料的分子结构

Molecular structures of antenna rhodamine dyes

当“天线”基团与若丹明基团的氮原子相连时, 分子内的电荷转移或三重态-三重态能量传递更有效[7, 13]. 因此, 在 PRNAM 系列中萘酰亚胺基团是更有效的三重态能量接受体, 它们的光稳定性就更好.

表 1 中平均分子量的数据表明这些共聚物的机械性能可以满足实际应用的要求. 而且它们的玻璃化转变温度都比 Rh6G/PMMA 固体溶液的玻璃化转变温度(T_g = 70 ℃)[12]高, 也就是说这些共聚物的热稳定性优于 Rh6G/PMMA 固体溶液的热稳定性. 因此, PRNAM 系列作为激光染料具有更好的光、热稳定性.

3 结论

我们合成了基于若丹明 6G 和 1, 8-萘酰亚胺的共聚物, 这些新型双发色团固体激光染料的光降解反应遵循一级动力学模型. 在这些共聚物中存在有效的从“天线”到若丹明的分子内单重态-单重态能量传递, 在 PRNAM 系列中从若丹明到“天线”的分子内电荷转移或三重态-三重态能量传递最有效. 另外, PRNAM 系列的光稳定性优于 PRNM 和 PRM 系列, 更适宜作为具有高光、热稳定性的固体激光染料.

参考文献:

[1] Fujii T, Ishii A, *et al*. Absorption and fluorescence spectra of rhodamine B molecules encapsulated in silica gel networks and their thermal stability[J]. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 1990, **54**: 231-237.

[2] Lam K S, Lo D, *et al*. Sol-gel silica laser tunable in the blue[J]. *Appl. Opt.*, 1995, **34**: 3380-3383.

[3] Fujii T, Murata Y, *et al*. Multiple fluorescence spectra and stable encapsulation of 7-hydroxy-4-methylcoumarin and rhodamine 6G in silicate glasses by the sol-gel method[J]. *Res. Chem. Intermed.*, 1992, **18**: 87-103.

[4] Arbeloa F L. Arbeloa T L, Costela A, *et al*. Relations between photophysical and lasing properties of rhodamines in solid polymeric matrices[J]. *Appl. Phys.*, 1993, **B64**: 651-657.

[5] Ferrer M L, Acuna A U, Costela A, *et al*. Proton-transfer lasers from solid polymeric chains with covalently bound 2-(2′-hydroxyphenyl) benzimidazole groups[J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**: 2266-2272.

[6] Costela A, Garcia-Moreno I, Figuera J M, *et al*. Solid-state dye lasers based on modified rhodamine 6G dyes copolymerized with methacrylic monomers[J]. *J. Appl. Phys.*, 1996, **80**: 3167-3173.

[7] Costela A. Tian H, *et al*. Internal photostabilization of polymeric solid-state dye lasers based on trichromophoric rhodamine 6G molecules[J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **277**: 392-398.

[8] Su J, Tian H, *et al*. Synthesis and fluorescence properties of novel trichromophoric rhodamine dyes[J]. *Dyes Pigm.*, 1996, **31**: 69-73.

[9] Tian H, Tang Y, *et al*. Bichromophoric rhodamine dyes and their fluorescence properties[J]. *Dyes Pigm.*, 1994, **26**: 159-165.

[10] Tian H. He Y, *et al*. Synthesis and spectral properties of novel laser copolymers based on modified rhodamine 6G and 1, 8-naphthalimide[J]. *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**: 2049-2055.

[11] Suratwala T, Gardlund Z, *et al*. Silylated coumarin dyes in sol-gel hosts. 2. Photostability and sol-gel processing[J]. *Chem. Mater.*, 1998, **10**: 199-209.

[12] Higuchi F, Muto J. Thermal bleaching of rhodamine 6G in polymethyl methacrylate(PMMA)[J]. *Phys. Lett.*, 1981, **81A**: 95-96.

[13] Tian H. The influence on the triplet state in antenna rhodamine dyes of intramolecular energy transfer and charge transfer[J]. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*, 1995, **91**: 125-130.

[14] Arden J, Deltau G, Drexhage K H, *et al*. Fluorescence and lasing properties of rhodamine dyes[J]. *J. Lumin.*, 1991, **48/49**: 352-358.

[15] 田禾, 苏建华, 陈孔常, 等. 新型双发色团染料荧光光谱及其寿命的研究[J]. 感光科学与光化学, 1996, **14**(4): 355-359.
Tian H, Su J H, Chen K C, *et al*. The fluorescence spectra and lifetime of novel bichromophoric dyes[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 1996, **14**(4): 335-359.

[16] 苏建华, 陈孔常, 田禾. 新型以若丹明染料为母体的三发色团化合物的荧光性能[J]. 感光科学与光化学, 1996,

14(3): 193-198

Su J H, Chen K C, Tian H. The fluorescence properties of novel trichromophoric rhodamine dyes[J]. *Photographic Science and Photochemistry*, 1996, **14**(3): 193-198.

STUDIES ON PHOTOSTABILITY OF NOVEL LASER COPOLYMERS BASED ON MODIFIED RHODAMINE 6G

YANG Song-jie, HE Yuan-jun, TIAN He

(Institute of Fine Chemicals, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, P. R. China)

Abstract: Modified rhodamine 6G molecules (Rh-Al or Rh-Aln) with polymerizable double bonds had been copolymerized with 1, 8-naphthalimide derivatives. We report on their photostability in solid film. The photodegradation kinetics of novel laser copolymers based on modified rhodamine 6G and 1, 8-naphthalimide has been studied by UV-Vis absorption spectroscopy. The results show that the rates of the photofading reactions of the novel laser copolymers follow quasi-first-order kinetic process. In copolymers PRNAM (N-ally-rhodamine 19/N-(2-acryloylethoxyl)-1, 8-naphthalimide/methyl methacrylate copolymer), naphthalimide moieties are connected to rhodamine moieties at nitrogen atom of rhodamine moiety, and naphthalimide moieties are connected to rhodamine moieties at ester group of rhodamine moiety in copolymers PRNM (ally ester of rhodamine 19/N-(2-acryloylethoxyl)-1, 8-naphthalimide/methyl methacrylate copolymer). The photostability of PRNAM is far superior to that of PRNM and PRM (ally ester of rhodamine 19/methyl methacrylate copolymer).

Key words: photostability; rhodamine 6G; laser dyes; copolymers

Corresponding author: TIAN He