

внутренней структуры в макромолекулах ПМАК [6, 8, 9] и ее изменением при образовании ПК с ПЭГ, как показано в [10].

Таким образом, изучение внутримолекулярной подвижности взаимодействующих макромолекул позволяет не только фиксировать факт образования ПК, но и установить характер распределения олигомеров между матрицами (в том числе — в системе ПАК—ПЭГ, при изучении которой методом скоростной седиментации не удается получить надежных результатов [2]), а также получить дополнительную информацию о зависимости характера этого распределения от степени заполнения матриц олигомером.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
5 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, А. Д. Антипина, В. Я. Черняк, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 199, 1364, 1971.
2. И. М. Паписов, В. Ю. Барановский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A17, 2104, 1976.
3. Е. В. Ануфриева, Диссертация, 1974.
4. Е. В. Ануфриева, Ю. Я. Готлиб, М. Г. Краковяк, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед., A14, 1430, 1972.
5. Е. В. Ануфриева, В. Д. Паутов, Н. М. Геллер, М. Г. Краковяк, И. М. Паписов, Докл. СССР, 220, 353, 1975.
6. Т. Н. Некрасова, Диссертация, 1970.
7. И. М. Паписов, Е. И. Сергиева, В. Д. Паутов, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 208, 397, 1973.
8. М. Г. Краковяк, Е. В. Ануфриева, С. С. Скороходов, Высокомолек. соед. A11, 2499, 1969.
9. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
10. В. Ю. Барановский, И. М. Паписов, Докл. АН СССР, 217, 123, 1974.

УДК 541(64+14)

МЕХАНИЗМ ФОТООБЕСПЕЧИВАНИЯ МЕТИЛЕННОВОГО ГОЛУБОГО В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Гришина Л. Д.

Постановка настоящей работы связана с попыткой создания гибких полимерных пленок, чувствительных к воздействию красного света и ИК-излучения. С этой целью в работе изучены особенности фотообесцвечивания красителя метиленового голубого Mg^+ в пленках из поливинилхлорида (ПВХ) в присутствии трибензиламина (ТБА).

Хорошо известно [1, 2], что катионный тиазиновый краситель метиленовый голубой в присутствии восстановляющих агентов — аминов, гидроксилсодержащих соединений и т. д. эффективно восстанавливается под воздействием света в полосе своего поглощения (600–700) до лейкоформы (MgH), поглощающей в ультрафиолетовой области [3, 4]. Известно около сорока работ, посвященных фотовосстановлению тиазиновых красителей в жидкой среде, но лишь в нескольких, поставленных в связи с проблемой бессеребряной фотографии, изучены особенности фотовосстановления в твердых пленках и стеклах — в поливиниловом спирте, глюкозе, фруктозе и т. д. [5, 6] и в полимере, синтезированном с использованием тиазинового красителя [7, 8]. Гидроксилсодержащие соединения сами являются восстанавливающими агентами, но, как показано в работах [5, 6] на примере ПВС, скорость фотовосстановления красителей возрастает при дополнительном введении в пленку аминов. При этом оказалось

[5, 6], однако, что реагирующие компоненты пребывают в пленке из ПВС раздельно и скорость фотовосстановления красителей контролируется диффузией.

Дальнейшее увеличение скорости превращения красителя в лейкоформу под воздействием света можно получить только в том случае, если удастся исключить диффузионный контроль над скоростью взаимодействия красителя с амином, т. е. обеспечить ассоциированное состояние реагирующих компонентов. Такими ассоциатами могут стать электронные донорно-акцепторные комплексы между молекулами аминов, характеризующиеся низким потенциалом ионизации, и молекулами тиазиновых красителей, имеющих высокое сродство к электрону (для Mg^+ оно равно 2,35 эв [9]). Можно предположить, что образование ассоциатов окажется возможным при использовании полимера, отличающегося низкой диэлектрической постоянной, для которого энергия поляризации катионного тиазинового красителя не превосходит выигрыша энергии за счет ассоциации.

По этой причине при изучении скорости фотовосстановления Mg^+ до его бесцветной лейкоформы (скорости фотообесцвечивания) в присутствии ТБА в качестве полимерной матрицы был выбран ПВХ, имеющий диэлектрическую постоянную, близкую к двум.

В работе использовали дважды перекристаллизованный из бидистиллата и осущепленный в вакуумном эксикаторе метиленовый голубой. Коэффициент экстинкции ϵ растворенного в дихлорэтане Mg^+ составляет $8 \cdot 10^4 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$. Измерения проведены в диапазоне концентраций Mg^+ до $0,2 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$. Пленки состава $Mg^{++} + \text{TBA} + \text{PVB}$ и $\text{PVB} + Mg^+$ были приготовлены из растворов в дихлорэтане. Отношение оптических плотностей $D_{\lambda=665 \text{ нм}} / D_{\lambda=610 \text{ нм}}$ в пленках близко к 3, что свидетельствует об отсутствии вклада спектров димеров, а также продуктов отщепления группы CH_3 – азуром [10]. Пленки прозрачны при концентрациях $\text{TBA} < 1,5 \text{ моль/дм}^3$, но заметно рассеивают свет при более высоких концентрациях. Использовали неоткаченные пленки как свежеприготовленные, так и дополнитель но выдержаные при $50^\circ - 60^\circ$ в течение 30 час. для полного удаления растворителя. Толщина пленок $6 \cdot 10^{-3} \text{ см}$.

Спектры поглощения систем до и после освещения полным светом лампы ДКСШ-200 приведены на рис. 1, а. На рис. 1, б, в представлены зависимости оптической плотности, измеренной в максимуме поглощения окрашенной формы Mg^+ (при $\lambda = 665 \text{ нм}$) от продолжительности освещения двух- ($\text{PVB} + Mg^+$) и трехкомпонентных ($\text{PVB} + \text{TBA} + Mg^+$) систем. Из приведенных данных можно оценить, что скорость реакции фотовосстановления Mg^+ возрастает в ~ 130 раз при введении в окрашенную пленку трибензиламина.

Уменьшение концентрации Mg^+ пропорционально числу поглощенных квантов света

$$\frac{d[Mg^+]}{dt} = \frac{dD}{\epsilon l dt} = \Phi \frac{I_0(1-10^{-D})}{l} \left(\frac{\lambda}{1,18 \cdot 10^5} \right) \quad (1)$$

Здесь Φ – квантовый выход продуктов реакции фотообесцвечивания, концентрация Mg^+ , моль/дм³; ϵ , дм³/моль · см; l – толщина пленки, см; t – продолжительность освещения, сек.; $I_0(1-10^{-D})$ – поглощенная пленкой мощность светового потока; I_0 – падающая мощность, вт/см²; λ – длина волны падающего света, нм, числовой коэффициент согласует размерности входящих в уравнение (1) величин. Решением уравнения (1) можно получить соотношение для расчета квантового выхода

$$\Phi = \frac{1,18 \cdot 10^5}{\epsilon \lambda I_0} \left(\frac{\lg(10^{D_1} - 1) - \lg(10^{D_2} - 1)}{\Delta t} \right) \quad (2)$$

Здесь D_1 соответствует поглощению исходной пленки, а D_2 – после освещения в течение времени Δt . Измерение квантового выхода проводили при использовании монохроматического света с $\lambda = 652 \text{ нм}$ и интенсив-

нностью $I_0 = 2,2 \cdot 10^{-3}$ ет/см². При расчете принимали, что и в пленке $\epsilon = 8 \cdot 10^4$ дм³/моль. При этих значениях параметров коэффициент $1,18 \cdot 10^5 / \epsilon I_0$ в формуле (2) близок к единице. На рис. 2, а приведена зависимость $\lg(10^D - 1)$ от продолжительности освещения монохроматическим светом пленки, содержащей ТБА = 0,8 моль/дм³. Значения Φ при различных исходных концентрациях ТБА и Mg^{+} приведены на рис. 2, б, в соответственно. Из приведенных данных следует, что квантовый выход не зависит ни

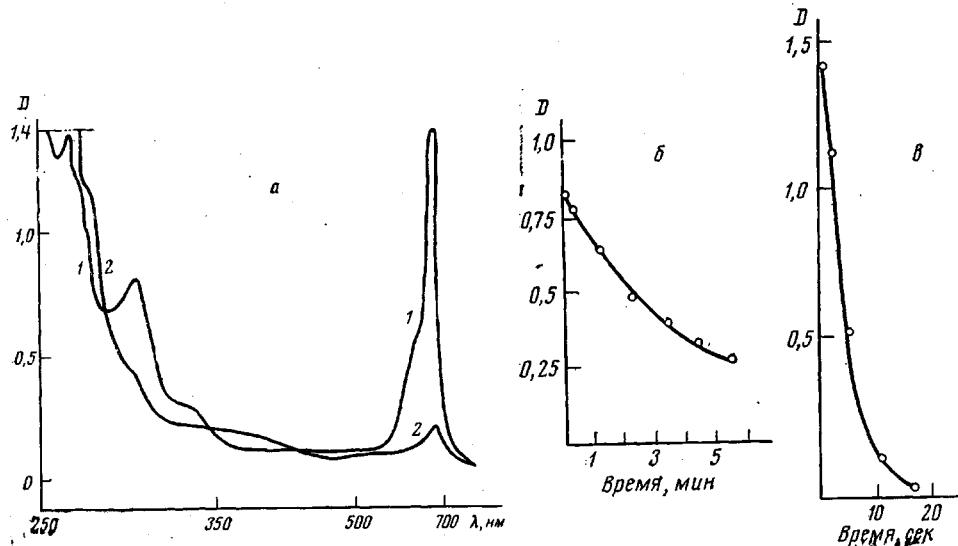
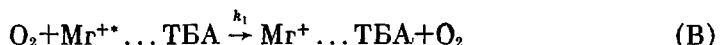


Рис. 1. Спектры оптического поглощения пленок состава ПВХ+ Mg^{+} +ТБА и ПВХ+ Mg^{+} до (1) и после (2) освещения (продолжительность освещения 10 сек. для ПВХ+ Mg^{+} +ТБА и ~20 мин. для ПВХ+ Mg^{+}) (а) и зависимость плотности оптического поглощения D при $\lambda_{\max}=665$ нм от продолжительности освещения пленок состава ПВХ+ Mg^{+} (б) и ПВХ+ Mg^{+} +ТБА (в)

от концентрации ТБА, ни от концентрации Mg^{+} и составляет в свежеприготовленных пленках $\Phi=0,025$. Независимость Φ от концентрации ТБА служит основанием для заключения о наличии ассоциатов между Mg^{+} и ТБА в пленке из ПВХ. Действительно, если донорные и акцепторные компоненты ассоциированы, то можно представить следующую совокупность реакций, протекающих после поглощения красителем квантов света



В соответствии с этой схемой квантовый выход продуктов реакции фотобесцвечивания не зависит от концентрации ТБА

$$\Phi = \frac{k_p}{k_p + k_d + k_1 [O_2]} \quad (3)$$

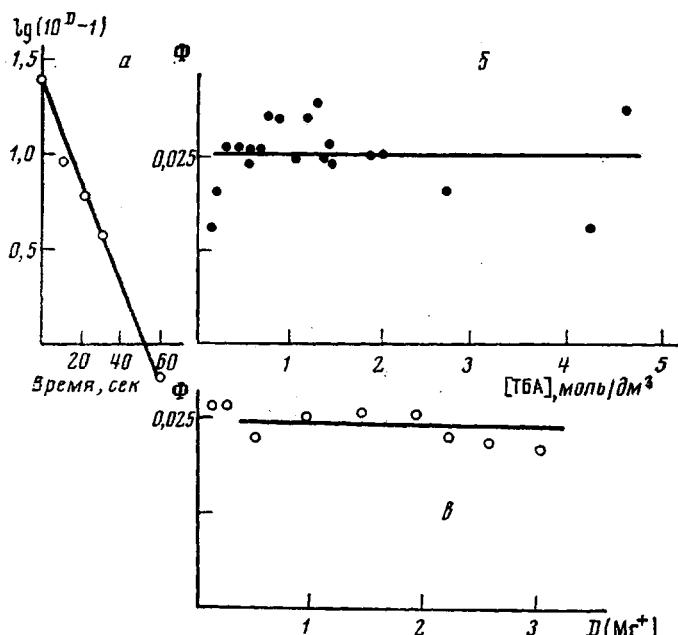
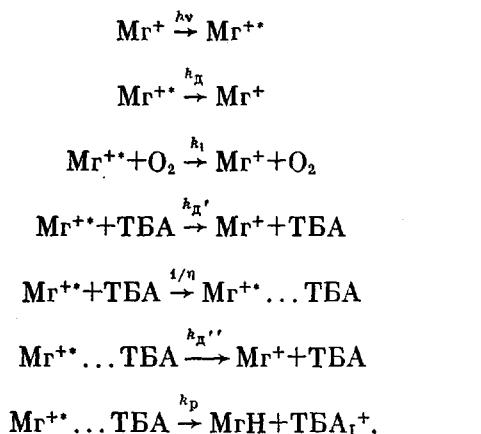


Рис. 2. Зависимости $\lg(10^D - 1)$ при $\lambda_{\max} = 665 \text{ нм}$ от продолжительности освещения пленок ПВХ+ Mg^{+*} +ТБА монохроматическим светом с $\lambda = 652 \text{ нм}$ и $I_0 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ вт/см}^2$ (а) и Φ от концентрации ТБА (б) и Mg^{+*} (в). Пленки свежеприготовленные

Если ассоциация отсутствует, реакция Mg^{+*} с ТБА является диффузионно-контролируемой (зависит от сегментальной подвижности полимерных цепей), и весь процесс соответствует следующей совокупности реакций

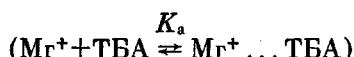


где η — вязкость полимера.

В соответствии с этой схемой Φ должен увеличиваться при увеличении концентрации ТБА

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{k_d + k_d' + k_1[\text{O}_2]}{k_p} \cdot \frac{\eta}{[\text{TBA}]} + \left(1 + \frac{k_d''}{k_p} \right) \quad (4)$$

Следовательно, полученная на опыте независимость Φ от концентрации ТБА свидетельствует о том, что донорные и акцепторные компоненты пребывают в пленке в ассоциированном состоянии. Константа ассоциации K_a



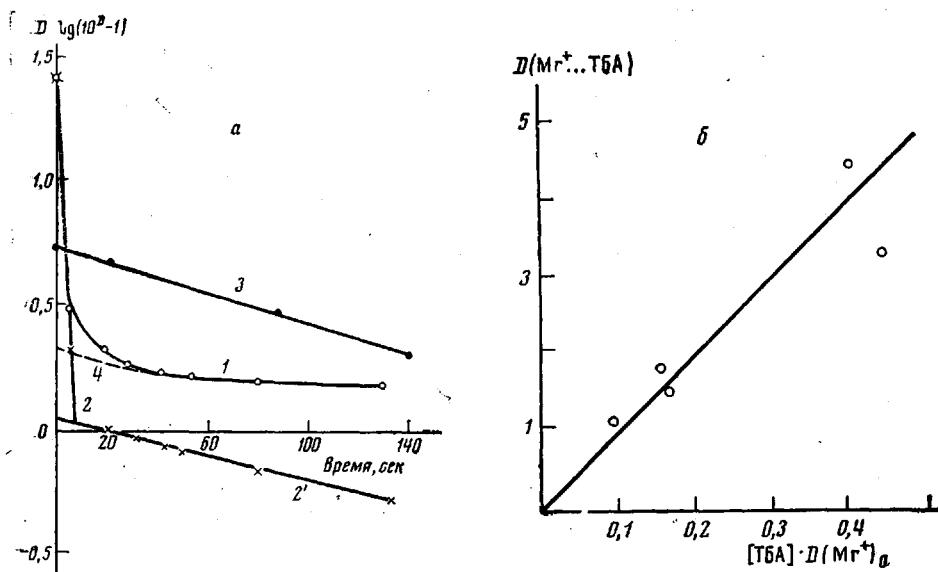


Рис. 3. Зависимости *a* – D (1, 4) и $\lg (10^D - 1)$ (2, 2', 3) при $\lambda_{\max} = 665 \text{ нм}$ от продолжительности освещения пленки. $[ТВА] = 0,3 \text{ моль/дм}^3$ (1, 2, 2', 4) и без ТВА (3) (пояснения в тексте); *б* – плотности оптического поглощения ассоциатов $Mg^+ \dots TBA$ от произведения $[TBA] \cdot D(Mg^+)_0$.

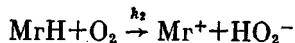
была получена из анализа кривых снижений оптической плотности при освещении, когда концентрация ТВА не превышала 0,5 моль/дм³. Как показано на рис. 3, *a*, зависимость оптической плотности при $\lambda_{\max} = 665 \text{ нм}$ от продолжительности освещения при малых концентрациях ТВА обнаруживает два участка, различающихся по скорости обесцвечивания. Из логарифмического представления оптической плотности видно, что скорость обесцвечивания на начальном участке совпадает с приведенной на рис. 1, *a* и 2, *a* для ассоциатов $Mg^+ \dots TBA$, а на конечном участке – со скоростью обесцвечивания пленок, не содержащих ТВА. Экстраполяцией прямой логарифмического представления конечного участка 2' к началу освещения был определен ход снижения оптической плотности $D(Mg^+)$, обусловленной не ассоциированными с ТВА молекулами Mg^+ (кривая 4). Пересечение кривой 4 с осью ординат соответствует $D(Mg^+)_0$ – оптической плотности неассоциированных молекул красителя в исходной пленке. Плотность оптического поглощения ассоциатов $D(Mg^+ \dots TBA)$ была рассчитана как разность между D_0 – плотностью оптического поглощения в пленке до освещения и $D(Mg^+)_0$. Такое разделение было проведено для нескольких пленок, различающихся концентрацией ТВА и отношением $D(Mg^+ \dots TBA)/D(Mg^+)_0$. Принимая, что коэффициент экстинкции Mg^+ в ассоциированном состоянии совпадает с таковым в несвязанной молекуле Mg^+ , из приведенной на рис. 3, *б* зависимости была вычислена константа ассоциации

$$K_a = \frac{D(Mg^+ \dots TBA)}{[TBA] \cdot D(Mg^+)_0} = 10 \text{ дм}^3/\text{моль}$$

Из приведенного значения K_a можно оценить, что при использованных в работе концентрациях ТВА преобладающая часть молекул красителя пребывает в ассоциированном состоянии.

Растворенный в пленке кислород замедляет обесцвечивание пленок путем участия в процессе дезактивации (реакция В), а также вступая во

взаимодействие с образующейся в результате освещения лейкоформой по реакции [4]



Было установлено, что возвращение окраски отвечает реакции псевдопервого порядка. Это свидетельствует об избыточном содержании кислорода в пленках. Константа скорости реакции $k = k_2[\text{O}_2]$ снижается после повторных освещений и принимает значения $5,6 \cdot 10^{-4}$, $1,7 \cdot 10^{-4}$ и $0,56 \cdot 10^{-4}$ сек $^{-1}$ соответственно после первого, второго и третьего раза освещения. Можно предположить, что снижение $k_2[\text{O}_2]$ обусловлено уменьшением концентрации растворенного кислорода из-за увеличения плотности пленки в результате постепенного испарения остатков растворителя при хранении пленки. Следовательно, можно ожидать увеличения квантового выхода за счет снижения произведения $k_1[\text{O}_2]$ (см. уравнение (3)) в пленках, отличающихся от свежеприготовленных дополнительным продолжительным высыпыванием. Действительно, как видно из рис. 4, в пленках, приготовление которых заканчивалось выдерживанием в течение 30 час. при $50-60^\circ$, снижение оптической плотности при $\lambda_{\max}=665 \text{ нм}$ соответствует квантовому выходу $\Phi=0,08$. Возможно, что использование пленок в бескислородных условиях обеспечит дальнейшее повышение квантового выхода продуктов реакции фотообесцвечивания. Из рис. 4 видно, что снижение плотности оптического поглощения на величину $\Delta D = D_0 - D = 1,0$ происходит за 12 сек. освещения монохроматическим светом с $I_0 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ ет/см}^2$, т. е. в результате воздействия падающей световой энергии $I_0 t_{\Delta D=1} = 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot 12 = 27 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/см}^2$. Такое значение светочувствительности в ~ 50 раз превышает полученную ранее [7, 8] светочувствительность пленок, включающих поливиниловый спирт, и обусловлено выбором в качестве пленкообразующего ПВХ, в котором краситель и восстанавливающий агент пребывают в ассоциированном состоянии. Последнее исключает диффузионные ограничения скорости фотообесцвечивания пленок. Таким образом, полярность полимерной матрицы оказывает решающее влияние на светочувствительность системы. Приведенное значение светочувствительности близко к верхнему пределу, достигнутому в настоящее время в системах, в которых не используется усиление скрытого изображения [11].

Автор признателен А. В. Ванникову за полезные обсуждения.

Институт электрохимии
АН СССР

Поступила в редакцию:
14 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967.
2. А. Т. Вартанян, Ж. физ. химии, 29, 1304, 1955.
3. Х. Л. Арсан, А. П. Бобровский, Г. А. Корсуновский, Теоретич. и эксперим. химия, 11, 819, 1975.
4. А. Т. Вартанян, Ж. физ. химии, 29, 1447, 1955.
5. G. Oster, N. Wotherspoon, J. Chem. Phys., 22, 157, 1954.
6. B. Broyde, G. Oster, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5099, 1959.

7. H. Kato, H. Sugiyama, J. Polymer Sci., 6, A-1, 2967, 1968.
8. H. Kato, J. Appl. Polymer Sci., 13, 1883, 1969.
9. Сб. Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону, под ред. В. Н. Кондратьева, «Наука», 1974.
10. K. Bergman, C. T. O'Konski, J. Phys. Chem., 67, 2169, 1963.
11. В. А. Барачевский, В. М. Козенков, Ю. Н. Герулайтис, Ж. научн. и прикл. фотограф. и кинематогр., 19, 161, 1974.

УДК 541.64:537.313

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАРИЛЕНАМИНОВ

Возжеников В. М., Копылов В. В., Праведников А. Н.

Полимеры, главная цепь которых построена из ароматических группировок, связанных аминогруппами,— полиариленамины, могут быть получены различными способами [1—9]. Наиболее подробно охарактеризованы полиариленамины, синтезированные термической поликонденсацией

Таблица 1.

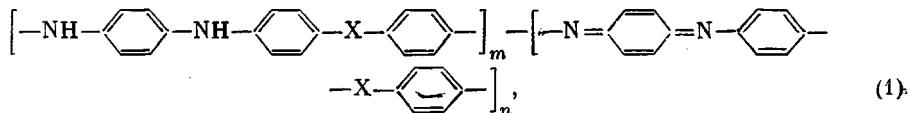
Некоторые характеристики продуктов поликонденсации гидрохинона с ароматическими диаминами в расплаве при 240°

Полимер, №	Диамин	Выход, %	[η] *, дл/г	m/n **
I	n-Фенилендиамин	30	0,085	4:3
II	m-Фенилендиамин	30	0,1	—
III	Бензидин	32	0,08	2:1
IV	4,4'-Диаминодифенилоксид	41	0,12	5:2
V	4,4'-Диаминодифенилсульфид	37	0,26	5:2

* В ДМФ при 25°.

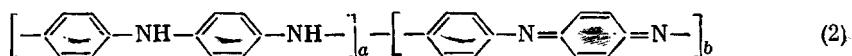
** В формуле (1) по данным элементного анализа.

бисфенолов с ароматическими диаминами [8, 9], химическая структура которых соответствует формуле



где X — простая C—C-связь или гетероатомы O, S или NH-группа. Все полимеры этого типа дают сигнал ЭПР и обладают полупроводниковыми свойствами.

Исследованные нами полиариленамины были получены термической поликонденсацией эквимольных количеств гидрохинона с соответствующим ароматическим диамином нагреванием в течение 8 час. при 240°/10⁻³ тор в вакууме, с последующим растворением в ДМФ, очисткой переосаждением в сухой эфир, CCl₄ и воду и сушкой в вакууме до постоянного веса. Данные элементного анализа ИК- и УФ-спектроскопии подтверждают приведенную выше структуру полимеров. Основные характеристики полученных полимеров приведены в табл. 1. Продукт поликонденсации гидрохинона с n-фенилендиамином был дополнительно подвергнут термической дегидрогенизации нагреванием в вакууме в течение 12—14 час. при 220—280°, что привело к увеличению доли хинондииминной структуры в соответствии с формулой



Соотношение a:b по данным ИК-спектроскопии и элементного анализа изменялось в результате термообработки от 4:1 до 1:5.

Электропроводность полученных полимеров измеряли на образцах, спрессованных в форме таблеток.