

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XX

1978

№ 10

УДК 541(14+64):535.37

## ИЗМЕНЕНИЯ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА И ЕГО СОПОЛИМЕРОВ ПРИ ФОТООКИСЛЕНИИ

*Слободянник В. В., Файдыши А. Н., Ящук В. Н.,  
Мавренник О. В., Федорова Л. Н.*

Изучено влияние равномерного по объему фотоокисления растворов поливинилкарбазола (ПВК) на их спектральные свойства. Показано, что фотоокисление полимера связано с фотоокислением мономерных звеньев макроцепи. Измерены спектр поглощения продуктов фотоокисления, а также их спектр флуоресценции при 4,2° К в условиях, когда маскирующим действием эмиссии эксимеров можно пренебречь. Обнаружено влияние миграции энергии синглетного возбуждения на кинетику фотоокисления полимера, величину и кинетику связанного с ним тушения флуоресценции. Оценен пробег синглетных экситонов вдоль макромолекулы ПВК и определены квантовый выход реакции фотохимического окисления полимера в диоксане и квантовый выход тушения синглетных возбуждений кислородом раствора. Показано, что фотоокисление оказывает аналогичное влияние и на спектральные свойства сополимеров ПВК.

Поливинилкарбазол (ПВК) благодаря его высокой фотоэлектрической чувствительности является одним из немногих материалов, нашедших применение в физических методах записи информации [1, 2]. Изучение его спектральных и фотоэлектрических свойств представляет также значительный интерес и для физики и химии полимеров в целом. Показано [3], что фотоокисление изменяет поглощение, флуоресценцию и фотопроводимость твердого ПВК.

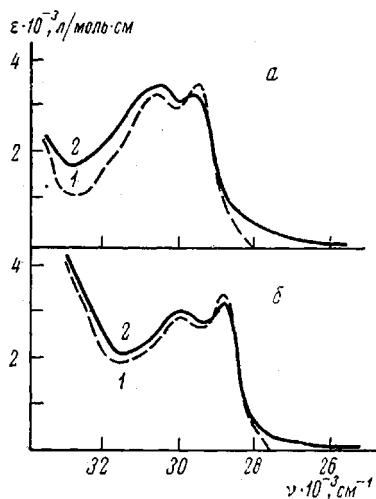
С целью выяснения влияния продуктов фотоокисления на спектральные свойства ПВК в настоящей работе изучено равномерное по объему фотоокисление ПВК в растворах.

N-винилкарбазол (ВК) получали непосредственным винилированием карбазола винилбутиловым эфиром в присутствии трифторметата ртути по методике [4]. Очистку проводили путем многократной кристаллизации из метанола. ПВК получали термической полимеризацией ВК и очищали переосаждением из бензольного раствора в метанол. Спектры флуоресценции исходных порошков мономера ВК и ПВК не содержали дополнительных полос примесей и «фотооксидов». Растворы ВК и ПВК готовили в диоксане и толуоле спектральной чистоты. Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрофотометре «Specord», люминесцентные – на спектрофотометре MPF Hitachi и спектрографе ИСП-28 с фотоэлектрической приставкой. Возбуждение флуоресценции и фотоокисление ВК и ПВК осуществляли светом ламп ПРК-7М и ДРШ-1000 через стеклянные фильтры для ртутных линий, при фотоокислении добавляли тепловой фильтр, заполненный дистиллированной водой. Спектры флуоресценции для ИСП-28 корректировали на спектральную чувствительность прибора. Абсолютную интенсивность возбуждения измеряли калиброванным термостолбиком с вычитанием нефотоактивного света. Кюветы с растворами неокисленных и окисленных ВК и ПВК поглощали  $\leq 5\%$  фотохимически активного света, так что интенсивность света можно было считать и в неокисленных и в окисленных растворах равномерной по объему.

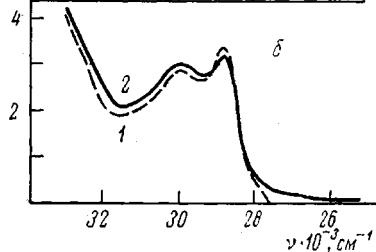
Совместное действие кислорода и УФ-света (использовалась область 290–320 нм) приводит к необратимому фотоокислению ПВК, скорость

которого зависит от содержания кислорода в растворителе. Поглощение ПВК определяется индивидуальными свойствами мономерных звеньев полимерной цепочки [5, 6]. В спектрах поглощения окисленных ВК и ПВК проявляется новый спектр абсорбции продуктов фотоокисления с характерным длинноволновым хвостом (рис. 1), поэтому измерения оптической плотности в области длинноволнового поглощения могут служить количественной мерой накопления «фотооксидов» и позволяют судить о кинетике реакции. Путем длительного облучения раствора в присутствии  $O_2$  можно получить фактически полное фотоокисление исходного мономера или полимера и измерить интенсивность и спектр поглощения продуктов фотоокисления (рис. 2).

Поскольку продукты фотоокисления ПВК спектрально идентичны продуктам фотоокисления мономера, это означает, что изменения в спектрах поглощения полимера отражают уменьшение числа неокисленных и



а



б

Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения неокисленного (1) и частично окисленного (2) ВК (а) и ПВК (б); растворы в диоксане;  $c=6 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>; время фотоокисления 180 мин.

Рис. 2. Спектр поглощения продуктов фотоокисления ПВК; раствор в диоксане;  $c=10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>

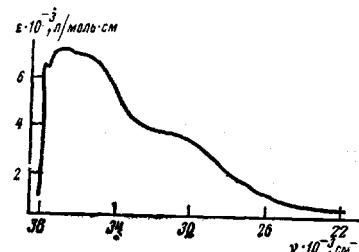


Рис. 2

накопление числа окисленных мономерных звеньев в макромолекулах полимера. Фотоокисленные молекулы ВК не флуоресцируют области излучения неокисленных молекул ВК, поэтому абсолютную концентрацию продуктов фотоокисления в частично окисленном мономере можно измерить двумя методами: «по флуоресценции», т. е. по уменьшению интенсивности эмиссии ВК в результате фотоокисления, и «по поглощению», т. е. по сравнению оптического поглощения в длинноволновой области частично и полностью окисленного мономера. Измерения показали, что значения концентраций продуктов фотоокисления ВК, полученные двумя методами, совпадают. Это делает возможным определение абсолютных значений концентраций окисленных мономерных звеньев «по поглощению» и для полимера.

Совпадение результатов определения концентрации «фотооксидов» в ВК двумя методами свидетельствует против образования вторичных фотопродуктов, хотя некоторое влияние дополнительных процессов на начальных стадиях фотоокисления ВК не исключается. Так, небольшое ускорение процесса фотоокисления ВК на начальных стадиях можно связать с дополнительным процессом фотодимеризации. В пользу такого вывода свидетельствует то, что подобного ускорения на начальных стадиях фотоокисления для полимера не наблюдается.

На флуоресценцию и фотоокисление ПВК сильное влияние оказывает миграция энергии синглетного возбуждения. Благодаря миграции энергии эмиссия полимера в большой степени определяется структурными дефектами, на которых локализуются экситоны, в частности «эксимерными ловушками» [5, 6]. При комнатной температуре излучение ПВК, полученного термической полимеризацией, в основном представляет собой эмиссию эксимеров (максимум около 415 нм), при низкой температуре возрастает вклад излучения мономерных звеньев (наиболее выраженный максимум около 370 нм).

При фотоокислении мономера (ВК) интенсивность флуоресценции в процентном отношении падает в соответствии с процентным увеличением

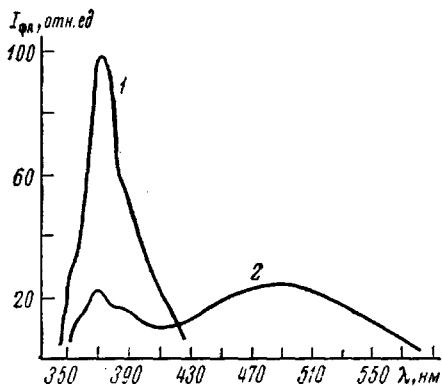


Рис. 3. Спектры флуоресценции неокисленного (1) и частично окисленного (2) ПВК при 4,2° К (корректированные); раствор в диоксане;  $c=10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>

Фотоокислении падает в одинаковой степени. Благодаря этому о степени тушения эмиссии полимера в равной степени можно судить, наблюдая тушение «мономерной», либо эксимерной полосы в отдельности.

Поскольку захват синглетных экситонов «фотооксидами» конкурирует с захватом экситонов «эксимерными местами», при комнатной температуре тушащее действие фотооксидов оказывается ослабленным. Как и следовало ожидать, при низкой температуре, когда роль эксимеров сильно уменьшается, тушение флуоресценции «фотооксидами», взятое как отношение интенсивностей в экситонной полосе (370 нм) в неокисленном и окисленном образце  $I_{m_0}/I_{m_1}$  заметно увеличивается. Так, при переходе от комнатной температуры к 4,2° К тушащее действие «фотооксидов» возрастает (при концентрации ~1%) в ~4 раза.

Захват энергии синглетного возбуждения «фотооксидами» приводит к появлению собственной флуоресценции «фотооксидов», спектр которой лежит в длинноволновой области относительно эмиссии полимера и частично перекрывается с полосой излучения эксимеров. Квантовый выход флуоресценции «фотооксидов» мал и еще больше уменьшается при переходе от раствора к твердой фазе, т. е. поглощенная энергия в окисленном ПВК расходуется главным образом безызлучательно. В чистом виде излучение фотооксидов удается выделить при гелиевой температуре (рис. 3), когда эксимерное излучение практически отсутствует.

Существенное влияние оказывает миграция энергии и на кинетику фотоокисления и связанного с ним тушения флуоресценции ПВК. Если в фотоокислении и тушении флуоресценции ВК наблюдается непрерывное возрастание концентрации «фотооксидов» (оптической плотности  $D$  в области поглощения «фотооксидов», рис. 4, кривая 1) и соответствующее ему монотонное падение интенсивности флуоресценции (кривая 3), то в

количества продуктов окисления, т. е. падение интенсивности флуоресценции связано только с «выбытием» молекул за счет фотоокисления. В противоположность этому такого соответствия не наблюдается при фотоокислении полимера, — при той же концентрации «фотооксидов», что и в ВК, падение интенсивности флуоресценции примерно на порядок больше. Этот эффект связан с миграцией синглетных экситонов и их захватом созданными при фотоокислении внутримолекулярными ловушками — фотоокисленными звеньями полимерной цепочки. О захвате экситонов, как механизме тушения флуоресценции полимера, свидетельствует тот факт, что излучение мономерных звеньев и эксимеров при фото-

кинетике фотоокисления и тушения флуоресценции полимера при определенном времени облучения (определенной концентрации «фотооксидов») наблюдается резкое изменение скорости этих процессов (кривые 2, 4). В наших экспериментах использовались малые концентрации ПВК в растворе (порядка  $10^{-5}$ — $10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>). Это означает, что физико-химические процессы происходят, главным образом, в пределах отдельных макромолекул. В связи с этим можно считать, что резкие изменения в кинетике фотоокисления и тушения флуоресценции ПВК вызваны существенным уменьшением пробега, а значит, и времени жизни синглетных экситонов. Действительно, этого следует ожидать при таких концентрациях «фотооксидов» в полимерной цепочке, когда расстояние между фотоокисленны-

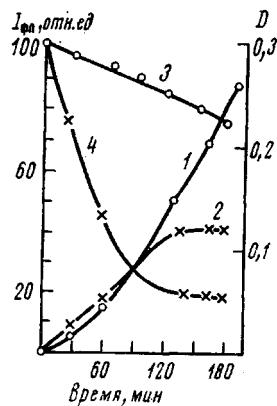


Рис. 4

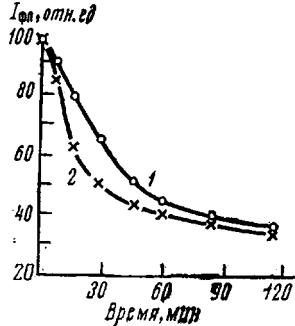


Рис. 5

Рис. 4. Кинетика фотоокисления ВК (1) и ПВК (2) и связанных с ним тушения флуоресценции мономера (3) и полимера (4); растворы в диоксане;  $c=10^{-4}$  г/см<sup>3</sup>;  $\lambda_{\text{фл}}=370$ ,  $\lambda_{\text{ногл}}=380$  нм, нормировка на одинаковое число поглощенных фотонов

Рис. 5. Кинетика тушения флуоресценции ПВК (1) и его сополимера ФМ-6 (2) при фотоокислении; растворы в диоксане;  $c=6 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>3</sup>; нормировка на одинаковое число поглощенных квантов

ми звеньями в макромолекуле становится сравнимым с длиной пробега экситонов. В наших экспериментах резким изменениям в кинетике фотоокисления и тушения флуоресценции ПВК соответствовала концентрация «фотооксидов» порядка 7—10% в расчете на общее число мономерных звеньев. Поскольку расстояние между соседними звеньями в макромолекуле ПВК не превышает 4 Å, это дает значение пробега синглетных экситонов при комнатной температуре порядка 40—80 Å в условиях эффективного действия «эксимерных ловушек».

Одновременного резкого изменения кинетики фотоокисления и тушения флуоресценции следует ожидать, если фотоокисление и наблюдение флуоресценции проводятся при одной и той же температуре (рис. 4). Если же образец фотоокисляется при комнатной температуре, а его флуоресценцию наблюдают при 77° К (каждый раз охлаждая после определенной дозы фотоокисления), резкое замедление кинетики флуоресценции наступает значительно раньше, чем резкое замедление кинетики фотоокисления. Действительно, средний пробег экситонов при 77° К значительно больше их пробега при комнатной температуре, так как при понижении температуры все больше «выключается» действие эксимерных ловушек. В соответствии с этим ограничение пробега экситонов при 77° К наступает при меньшей концентрации «фотооксидов», чем при комнатной температуре. По нашим измерениям, излом в кинетике флуоресценции, регистрируемой при 77° К, наблюдался по времени в 4—5 раз раньше, чем излом

в кинетике фотоокисления, проводимого при 293° К. Из этих результатов следует, что пробег синглетных экситонов в макромолекуле ПВК при 77° К в 4–5 раз превышает их пробег вдоль макроцепи при комнатной температуре.

Определены квантовый выход реакции фотохимического окисления в растворе в диоксане при нормальном содержании в нем кислорода воздуха  $\gamma_{\phi}^1$  и квантовый выход тушения синглетных возбуждений ПВК кислородом раствора  $\gamma_t^1$ .

Для начальных стадий фотоокисления изменение за время  $dt$  общего числа окисленных звеньев в макромолекулах

$$dN_{\phi} \approx N_0 \gamma_{\phi}^1 \sigma L dt,$$

где  $N_0$  – начальное число неокисленных звеньев,  $\sigma$  – усредненное сечение поглощения фотона возбуждающего света в области 290–320 нм,  $L$  – интенсивность возбуждающего света. По экспериментально измеренным  $(dN_{\phi}/dt) \cdot (1/N_0) = 10^{-5}$  сек $^{-1}$ ,  $\sigma \sim 3 \cdot 10^{-18}$  см $^2$  и  $L \sim 2 \cdot 10^{15}$  фотон/см $^2$ ·сек получаем квантовый выход реакции фотоокисления полимера на начальных стадиях, равный  $2 \cdot 10^{-3}$ . Поскольку  $1 - \gamma_{\phi}^1 - \gamma_t^1 = I_{\text{фл}}/I_{\text{фл}}^0 = \beta$ , где  $I_{\text{фл}}$  и  $I_{\text{фл}}^0$  – интенсивности флуоресценции соответственно в присутствии и при удалении O<sub>2</sub> из раствора при  $t=0$  [7], по измеренному  $\beta=0,8$  находим квантовый выход тушения синглетного экситона кислородом раствора, равный  $\sim 0,2$ .

Полученные в работе данные показывают, что квантовый выход флуоресценции, скорость фотоокисления и тушение флуоресценции продуктами фотоокисления мало зависят от молекулярной массы ПВК при ее изменении от  $\sim 2 \cdot 10^8$  до  $3 \cdot 10^5$ . Это обусловлено малым пробегом экситонов в условиях эффективного действия «эксимерных ловушек», и, по-видимому, их отражением от концов макромолекул.

Результаты работы приводят к выводу о том, что существенного влияния процессов фотоокисления на спектральные, а значит, и на фотоэлектрические свойства следует ожидать также и для композиций на основе ПВК. В данной работе установлено, что аналогичное влияние фотоокисление оказывает и на спектральные свойства сополимеров ПВК. В частности, на рис. 5 показано наблюдаемое при фотоокислении падение интенсивности флуоресценции растворов ПВК и носителя для фотопластической записи ФМ-6 – сополимера ВК с октилметакрилатом [2].

Установленное в настоящей работе влияние миграции энергии электронного возбуждения на протекание фотохимических реакций в полимере и его спектральные свойства может носить общий характер. Рассмотренные изменения в спектральных свойствах ПВК должны вызывать необратимое «старение» оптических и фотоэлектрических характеристик ПВК и композиций на его основе, а наблюдение этих изменений может служить методом изучения фотохимического окисления полимера.

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию  
12 XII 1977

#### Литература

1. R. M. Schaffert, IBM J. Res. Development, 15, 83, 1971.
2. В. Я. Починок, В. П. Найденов, Л. Н. Федорова, В. В. Слободянник, 2-я Всесоюзная конференция по бессеребряным и необычным фотографическим процессам, ч. 1, Кишинев, 1975, стр. 3.
3. G. Pfister, D. Williams, J. Chem. Phys., 61, 2416, 1974.
4. В. Д. Филимонов, Е. Е. Сироткина, И. Я. Пайбель, В. И. Куличенко, Ж. физ. химии, 48, 1970, 1974.
5. W. Klopffer, J. Chem. Phys., 50, 2337, 1969.
6. А. Н. Файдаш, В. Н. Ящук, В. Я. Починок, Л. Н. Федорова, Укр. физич. ж., 21, 1528, 1976.
7. А. Н. Файдаш, В. В. Слободянник, В. Н. Ящук, Л. Н. Федорова, Докл. АН УССР, 1977, серия Б, № 8, 714.

**MEASUREMENT OF THE SORPTION AND FLUORESCENCE OF POLYVINYL  
CARBAZOLE AND ITS COPOLYMERS UNDER PHOTO-OXIDATION**

*Slobodyanik V. V., Faidysh A. N., Yashchuk V. N.,  
Mavrenik O. V., Fedorova L. N.*

**Summary**

The effect of the uniform-over-volume photo-oxidation of PVC solutions on their spectral properties has been studied. It is shown that polymer photo-oxidation is related with the photo-oxidation of the macrochain monomeric units. The absorption spectrum of photo-oxidation products as well as their fluorescent spectrum at 4.2° K have been measured under the conditions where it is possible to neglect of the masking action of the excimeric emission. It has been found that the migration of singlet excitation energy influences the kinetics of polymer photo-oxidation, the value and kinetics of fluorescence quenching related thereby. The path of singlet electrons along a PVC macromolecule has been estimated and the quantum output of the polymeric photochemical oxidation reaction in dioxane and the quantum output of singlet excitations quenching by oxygen of the solution have been determined. It is shown that photo-oxidation has the same effect on the spectral properties of PVC copolymers.