

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ И СТРУКТУРЫ НА ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ПЛЕНОК ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА

*Курник М. В., Манжара В. С.,
Рогачева С. С., Сироткина Е. Е.*

Поливинилкарбазол (ПВК) и другие полимеры на основе производных карбазола нашли широкое применение в электрофотографии. В последнее время разработан [1] и внедрен в промышленность способ получения олигомеров 9-винилкарбазола (ПВК-0) путем взаимодействия карбазола и винилацетата. Применение ПВК-0 не только исключает образование высокотоксичных промежуточных мономерных соединений, используемых при обычном синтезе ПВК (путем полимеризации 9-винилкарбазола в присутствии перекиси бензоила), но и дает возможность получать слои с лучшими электрофотографическими характеристиками. Изменение свойств слоев может быть связано с наличием примесей карбазола и 3-ацетилкарбазола, которые обнаружены в ПВК-0 с помощью ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии, либо с изменением структуры пленок. Для выяснения механизма воздействия этих факторов на электрофотографические свойства полимерных слоев в данной работе исследованы спектры люминесценции легированных различными примесями и подвергнутых термообработке пленок ПВК и ПВК-0, а также анализируются электронно-микроскопические данные, характеризующие структуру пленок.

Исследуемые образцы представляли собой тонкие пленки, полученные методом полива растворов в толуоле, на кварцевых подложках. Концентрация ПВК в растворе обычно составляла $2 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³, концентрацию примеси варьировали в пределах от $2 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-1}$ кмоль/м³. Для исследования структуры тонкие пленки получали нанесением раствора на электронно-микроскопические медные сетки. Люминесценцию возбуждали светом с $\lambda = 313$ нм, выделяемым из спектра ртутной лампы, или лазерным излучением ЛГИ-21 с $\lambda = 337$ нм и регистрировали прибором SPM-2 с фотоэлектрической приставкой. Приемником излучения служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, спектральное распределение чувствительности которого учитывали при построении всех спектров.

Спектры люминесценции пленок хроматографически чистых ПВК-0 и ПВК состоят из полосы мономерного свечения с максимумом в области длин волн $\lambda \sim 380$ нм и эксимерного излучения в области 410–420 нм [2], а также полосы с максимумом $\lambda \sim 540$ нм, представляющей собой фосфоресценцию с временем жизни $\tau \sim 8$ с [3] (рис. 1). При переходе от олигомеров ПВК-0 ($M_w \sim 2000$) к ПВК высокомолекулярному ($M_w \sim 36\,000$) наблюдается относительное увеличение интенсивности полосы мономерного свечения и уменьшение излучения эксимеров. Такое изменение формы спектров можно объяснить тем, что с уменьшением размеров макромолекул растет концентрация мест, способствующих образованию эксимеров, локализующих энергию возбуждения.

Положение полос люминесценции пленок ПВК-0, приготовленных из растворов в толуоле, ацетоне или пиридине, остается неизменным, однако наблюдается различие в интенсивности этих спектров. Вероятность дезактивационных процессов, обусловливающих тушение люминесценции, определяется, по-видимому, не только взаимным расположением энергетических уровней ПВК-0 и остатков растворителя в пленке, но и структурой пленки, оказавшейся сильно зависимой от используемого растворителя. Пленки, полученные из раствора в толуоле или четыреххлористом углероде, однородны и аморфны. В пленках, образующихся из раствора ПВК-0 в ацетоне или пиридине, также аморфных, заметны неоднородности (сгустки) размерами $\sim 1,5$ мкм.

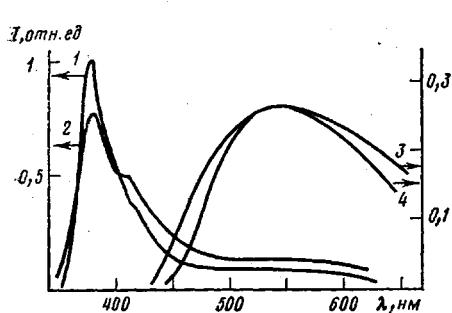


Рис. 1. Спектры люминесценции (1, 2) и фосфоресценции (3, 4) пленок высокомолекулярного ПВК (1, 3) и ПВК-0 (2, 4)

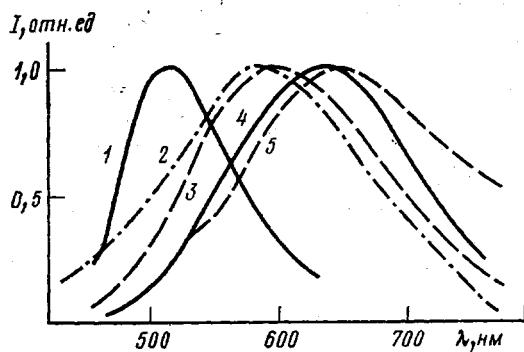


Рис. 2. Спектры люминесценции пленок ПВК с примесью нитробензола (1), 3-нитрокарбазола (2), 3,6-динитро-9-этилкарбазола (3), *m*-динитробензола (4) и пикриновой кислоты (5); концентрация примеси $2 \cdot 10$ кмоль/м³

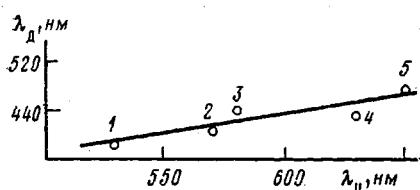


Рис. 3. Связь между положением полос дополнительного поглощения и излучения пленок ПВК, содержащих примесь нитросоединений. Номера точек соответствуют типам нитросоединений, указанных соответствующими кривыми на рис. 2

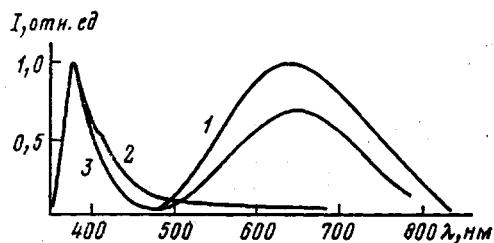


Рис. 4. Спектры люминесценции пленок, подвергнутых термообработке: 1 – исходная пленка ПВК-0 (в толуоле, $2 \cdot 10^{-2}$ кмоль/м³ ПВК-0 и $2 \cdot 10^{-1}$ кмоль/м³ ДНБ); 2 – после термообработки при 373К в течение 10 ч; 3 – пленка высокомолекулярного ПВК с примесью ДНБ после термообработки при 423К

Значительные изменения в спектрах люминесценции наблюдаются при наличии в пленках примеси нитросоединений (нитробензола), *m*-динитробензола (ДНБ), пикриновой кислоты, 3-нитрокарбазола, 3-нитро-6-ацетил-9-этилкарбазола, 3,6-динитро-9-этилкарбазола, являющихся акцепторами электронов. В этом случае полосы мономерного и эксимерного сечения ПВК полностью исчезают. Появляется новая широкая полоса в области 450–800 нм (рис. 2). Положение полосы определяется типом примеси: λ_{\max} тем больше, чем больше средство акцепторной примеси к электрону E_a . Эти данные позволяют сделать вывод о том, что дополнительное излучение, отсутствующее в спектрах исходных соединений, обусловлено присутствием комплекса с переносом заряда между ПВК и нитросоединениями. Этот вывод подтверждается также корреляцией (рис. 3) между положением полос излучения λ_i и слабого дополнительного поглощения λ_d этих пленок, обусловленного наличием донорно-акцепторных комплексов в основном состоянии [4].

Образование комплексов с переносом заряда между ПВК и примесными молекулами может зависеть от температуры исследований, а также от условий формирования пленок, при которых происходят конформационные превращения макромолекул полимеров. Это подтверждают результаты исследований спектров люминесценции пленок, полученных при обычных условиях (комнатная температура) и подвергнутых последующей термообработке при 373 и 423 К (в течение 10 ч). В ПВК-0 после термо-

обработки исчезает полоса комплекса с переносом заряда и появляется люминесценция, характерная для «чистого» ПВК-0. В спектрах пленок высокомолекулярного ПВК и ПВК-0 без примесей термообработка в указанных условиях никаких изменений спектров не вызывает (рис. 4). По-видимому, с ростом молекулярной массы макромолекулы возрастают вероятность захвата молекул акцептора глобулами, из которых состоит пленка. В ПВК-0 термообработка приводит к упорядочению сравнительно коротких и жестких молекул; взаимодействие с акцептором при этом не наблюдается. При больших концентрациях примеси карбазола ($c_{\text{кп}} > 3\%$, $c_{\text{дис}} > 13\%$) пленки неоднородны, появляются кристаллиты, и в спектрах фотolumинесценции наблюдаются полосы, характерные для исходных чистых соединений.

Таким образом, интенсивность и форма спектров фотolumинесценции пленок ПВК определяется наличием примесей и энергией сродства их к электрону, а также условиями формирования и термообработки пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лопатинский В. П., Сироткина Е. Е. Винилирование карбазола винилацетатом и синтез полимеров 9-винилкарбазола — Изв. Томского политехн. ин-та, 1961, т. III, с. 44.
2. Klöpffer W. Transfer of Electronic Excitation Energy in Polyvinyl Carbazol.— J. Chem. Phys., 1969, v. 50, № 6, p. 2337.
3. Klöpffer W., Fischer D. Triplet Energy Transfer in Solid Solution and Films of Poly(vinylcarbazole).— J. Polymer. Sci. C, 1973, № 40, p. 43.
4. Рогачева С. С., Данилова В. И., Сироткина Е. Е. Исследование Д-А комплексов 9-поливинилкарбазола и олигомеров 9-винилкарбазола. Томск: 1974, 9 с. Рукопись деп. в ВИНИТИ, Деп. № 602-74.

Киевский институт физики АН УССР
Томский политехнический институт

Поступила в редакцию
23.VII.1980

УДК 541.64:532.78

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЧАСТИЧНОГО РАСПЛАВА ПРИ ОТЖИГЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

Селихова В. И., Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф.

Известно, что отжиг ориентированных полимеров сопровождается процессом рекристаллизации, который включает образование частичного расплава и его последующую кристаллизацию. Существование частичного расплава проявляется на рентгенограммах под большими и малыми углами при высокотемпературных съемках полимера в изометрических условиях [1–4], а также на термограммах плавления ориентированных образцов после их отжига с последующей закалкой в виде дополнительного эндотермического пика [5, 6]. Для идентификации частичного расплава необходима непосредственная регистрация его прямыми теплофизическими методами при охлаждении образцов после отжига. Изучению процессов плавления при нагревании ориентированных полимеров посвящено значительное число работ [7–13], однако детально процессы кристаллизации частичного расплава при охлаждении ориентированных образцов не изучались. Поэтому цель данной работы состояла в том, чтобы методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучить кристаллизацию частичного расплава ориентированных образцов ПП при различных температурах и временах отжига.