

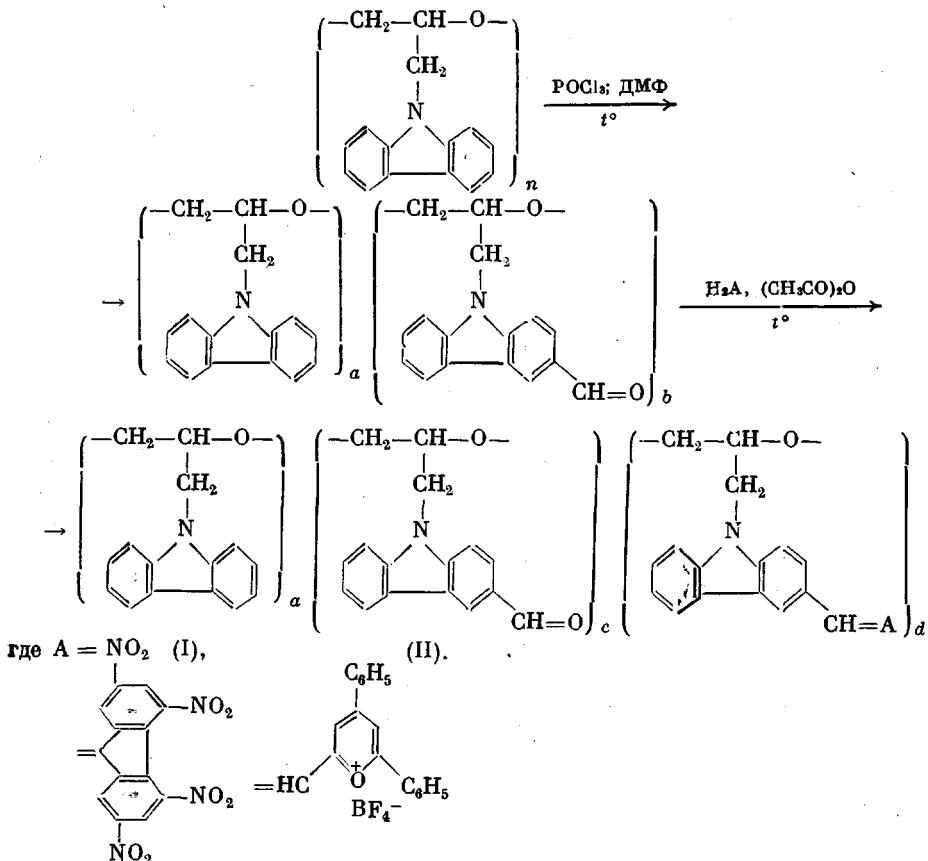
**ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ
ПОЛИ-Н-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА**

Дюдина Н. А., Булавка В. Н., Кузнецова Е. Ф.

В настоящее время для создания электрофотографических материалов широко используют карбазолилсодержащие полимеры (поливинилкарбазол (ПВК), поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) и др.), зарекомендовавшие себя как хорошие полимерные полупроводники. Однако необходима их сенсибилизация, для чего в полимер вводят добавки низкомолекулярных сенсибилизаторов, которые не всегда хорошо совмещаются с полимером.

Представляло интерес синтезировать полимеры, обладающие электрофотографической чувствительностью в широком спектральном диапазоне, которые можно было бы использовать как в качестве полимерных полупроводников, так и в качестве полимерных сенсибилизаторов ПВК и ПЭПК.

Цель данной работы — синтез полимеров, перспективных для использования в электрофотографии. Полимеры получали химической модификацией ПЭПК, которую проводили в две стадии через формильное производное ПЭПК с последующей конденсацией его с 2,4,5,7-тетранитрофлуореном (I) и тетрафторборатом 2,4-дифенил-6-метилпирилия (II) по следующей схеме:



Использовали ПЭПК с $M=1800-2000$, синтезированный по методике работы [1], очищенный двукратным переосаждением из толуольного раствора этиловым спиртом.

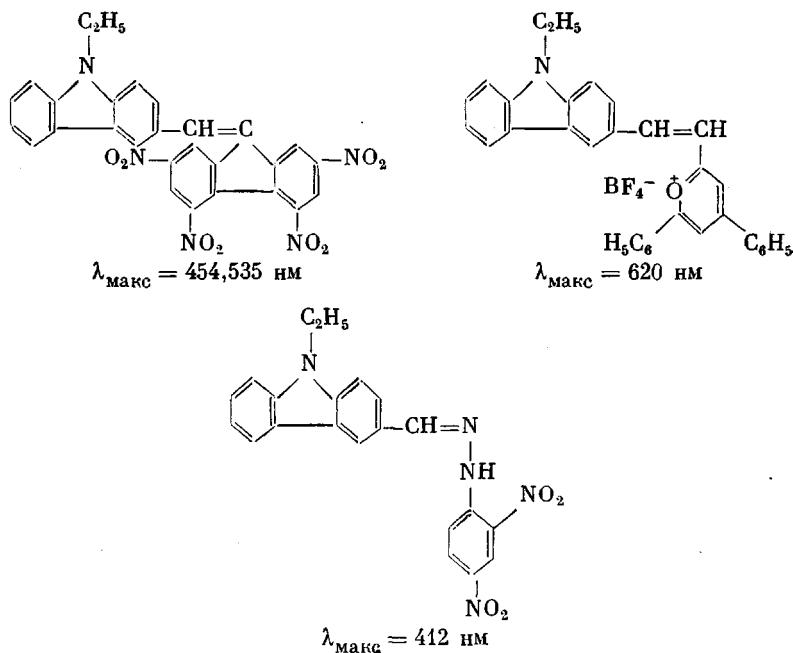
Условия синтеза и состав полимеров

Условия формилирования		Выход, %	Содержание звеньев, %		Условия конденсации			Выход, %	Содержание звеньев, %	
время, ч	T°		a	b	A	время, ч	T°		c	d
1,5	60	49,1	38	62	I	3,0	30	61,0	42	20
3,0	60	94,0	57	43	I	3,0	60	21,8	32	30
3,0	80	91,8	20	80	II	2,5	60	43,2	6	37
					I	2,0	100	23,0	24	19
					II	2,0	100	43,5	47	34
								31,6	50	30

Формилирование ПЭПК проводили комплексом ДМФ и хлорокиси фосфора по Вильсмейеру [2] при нагревании. Полученный формилированный поли-N-эпоксипропилкарбазол (ФПЭПК) очищали переосаждением из ТГФ этиловым спиртом. Последующую конденсацию с I (т. пл. 300°) и II (т. пл. 232–234°) осуществляли в среде уксусного ангидрида при нагревании [3]. Условия проведения реакции указаны в таблице. Продукты конденсации очищали переосаждением диэтиловым эфиром из раствора в хлористом метилене. Электронные спектры полученных полимеров и модельных соединений снимали на спектрофотометре СФ-26 в ТГФ. ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре «Specord IR-71» в виде суспензии в вазелиновом масле.

Для определения числа карбонильных групп в полимере ФПЭПК конденсировали с 2,4-динитрофенилгидразином. О полноте протекания конденсации судили по исчезновению полосы поглощения в области 1720 см⁻¹, характерной для карбонильных групп.

С помощью электронных спектров по разности мольных коэффициентов экстинкции модельных соединений [4, 5]



и полимеров, в которых имеются аналогичные элементарные звенья, вычисляли число формильных звеньев модифицированного ПЭПК, сконденсированного с I, II или 2,4-динитрофенилгидразином, и таким образом устанавливали состав полученных полимеров.

Взаимодействием ПЭПК с формилирующим комплексом Вильсмейера удалось получить полимеры, степень превращения оксипропилкарбазольных звеньев в которых колебалась от 0,49 до 0,80. При этом в дальнейшей конденсации принимали участие от 20 до 37% звеньев (в пересчете на карбазолильные).

Следует отметить, что низкий выход модифицированных полимеров объясняется тем, что помимо конденсации с I или II в этих же условиях происходит образование трехмерного нерастворимого полимера за счет взаимодействия альдегидных групп с ядрами карбазола.

Продукт конденсации формилированного ПЭПК с I представляет собой вещество красного цвета, хорошо растворимое в хлористом метилене, ТГФ, ацетоне, диоксане. ММ полимера, определенная криоскопически в диоксане, равна 1700. В видимой части электронного спектра полимера имеются полосы поглощения при 453 и 535 нм. Продукт конденсации ФПЭПК с II – вещество синего цвета, растворимое в хлористом метилене, ТГФ, ацетонитриле, нитрометане, диоксане; ММ составляет 1800. В электронном спектре полимера имеется максимум поглощения при 620 нм.

Полимер, содержащий I, обладает электрофотографической чувствительностью в области 400–500 нм, полимер, содержащий II, обладает фоточувствительностью в области 600–650 нм.

Из растворов полимеров не удалось получить хорошие пленки, однако обнаружено, что они совмещаются с ПВК и ПЭПК в любых соотношениях, давая однородную пленку.

Как указывалось выше, основным недостатком большинства используемых сенсибилизаторов, в том числе и соединений I и II, является их плохая совместимость с полимерными полупроводниками, что сильно отражается на электрофотографических свойствах материалов.

Полученные нами полимеры, как показали предварительные испытания, результаты которых представлены ниже, являются сенсибилизаторами слоев ПЭПК¹ и, кроме того, лишены перечисленных выше недостатков.

Фоточувствительность, м ² /Дж	Полимер I	Полимер II
при 345 нм	2,1	11,5
в полосе поглощения сенсибилизатора	1,2 (440, 450 нм)	1,2 (450 нм) 1,8 (550 нм)

Конденсацией же формилированного ПЭПК с другими акцепторами можно, по-видимому, значительно повысить сенсибилизирующую способность полученных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гикарайте К., Кавалюнас Р., Гайдялис В., Ундзенас А. В кн.: II Всес. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Кишинев: КГУ, 1975, 2-е изд., т. 149.
2. Минкин В. И., Дорофеенко Г. Н. Успехи химии, 1960, т. 29, № 11, с. 1301.
3. Rosens L., Creyf S. Bull. Soc. Chim. Belg., 1957, p. 125.
4. Коренман И. М. В кн.: Фотометрический анализ. Методы определения органических соединений. М.: Химия, 1970, с. 342.
5. Бойко И. И., Маркина Т. А., Бойко Т. Н., Почайло Н. А., Дарменко А. Г., Коржич Д. Т. В кн.: Тез. докл. Всес. совещ. по молекуллярной люминесценции и ее применению. Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1982, с. 3.

Переславский филиал Всесоюзного
государственного научно-исследовательского
и проектного института
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию
10.VIII.1982

¹ В слои ПЭПК вводили 0,5 мол.% сенсибилизатора. Слои заряжали положительно до напряженности электрического поля 50 В/мкм. Фоточувствительность определяли по полуспаду потенциала.