

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XXV

1983

№ 8

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 541(64+14):547.759

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОФОТОГРАФИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА

Рогачева С. С., Сироткина Е. Е.

Поливинилкарбазол и другие полимеры на основе производных карбазола являются основными материалами в электрофотографии. В Советском Союзе внедрен в промышленность способ получения олигомера 9-винилкарбазола (9-ПВК-О) с $M \sim 2000$ путем взаимодействия карбазола (К) с винилацетатом [1], который применяется для изготовления электрофотографических и фототермопластических носителей информации [2]. С целью выяснения влияния термообработки на электрофотографические свойства 9-ПВК-О изучали УФ-, ИК-спектры, спектры люминесценции, проводили электронно-микроскопические исследования и исследования спектрального распределения фоточувствительности слоев.

Исследуемые образцы представляли собой тонкие пленки, полученные методом полива растворов 9-ПВК-О в толуоле, на алюминиевых, кварцевых и солевых (LiF , KBr) подложках. Основные параметры электрофотографических слоев (максимальный потенциал зарядки U , фоточувствительность $S_{1/2}$) приведены в таблице.

В результате термообработки пленок 9-ПВК-О при 413 К и 423 К в вакууме в течение 7–20 ч меняется их цвет от светло-желтого до коричневого и увеличивается фоточувствительность (таблица).

Установлено, что в результате термообработки пленок происходит отщепление К и последующее его окисление. Анализ ИК-спектров поглощения термообработанных пленок показал появление дополнительных полос при 1680 см^{-1} , 1708 см^{-1} (колебания групп $\text{C}=\text{O}$, сопряженных с группами).

Влияние условий термообработки на электрофотографические параметры слоев на основе 9-ПВК-О

Фотоматериал	$T, \text{ К}$	Время термообработки, ч	$U, \text{ В}$	$S_{1/2} \cdot 10^{-4}, \text{ м}^2/\text{Дж}$
9-ПВК-О	293	24	590	2,59
	413	15	590	18,52
	423	7	580	23,15
	423	20	570	28,94
9-ПВК-О + 3% К	413	15	490	33,07
9-ПВК-О + 6% К	413	15	470	42,09
9-ПВК-О + 10% К	413	18	450	48,01

пами C=C хинона), 1640 см^{-1} (колебания =N=), 3450 см^{-1} (колебания > N-H), а также резкое возрастание интенсивности валентных колебаний C=C бензольного кольца в области 1610 см^{-1} и деформационных колебаний C-H в области 750 см^{-1} . При увеличении времени термообработки интенсивность указанных полос еще более возрастала. Несмотря на отсутствие примеси свободного K в исходных пленках 9-ПВК-O, в них методами ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии зафиксировано наличие K после термообработки. По-видимому, при нагревании и

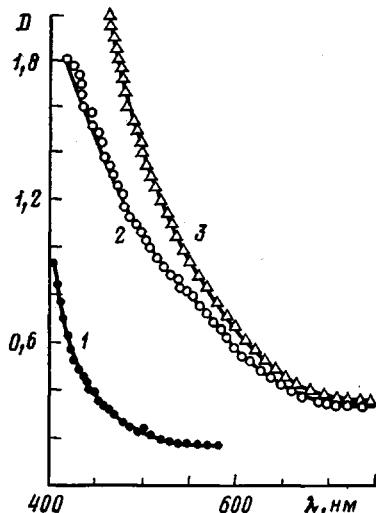


Рис. 1

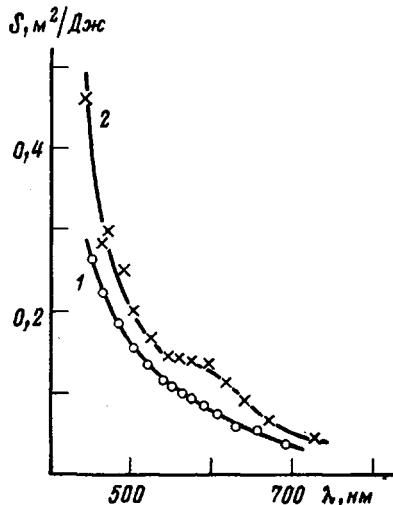


Рис. 2

Рис. 1. УФ-спектры пленок 9-ПВК-O до термообработки при 293 К (1) и после термообработки при 423 К в течение 12 (2) и 18 ч (3)

Рис. 2. Спектральное распределение фоточувствительности слоев пленок 9-ПВК-O (1) и 9-ПВК-O+3 мол.% K (2). Пленки обработаны при 423 К в течение 24 ч; зарядка положительная, $E_0=300$ В

плавлении пленок 9-ПВК-O происходит отщепление K, который затем выступает в роли окисляемого продукта. Из анализа ИК-спектров следует,

что продукт окисления имеет структуру типа

описанную в работах [3–5].

Измерения УФ-спектров поглощения (рис. 1) и спектрального распределения фоточувствительности (рис. 2) указанных пленок показывают, что в результате термообработки возрастает поглощение длинноволнового участка полосы собственного поглощения 9-ПВК-O и появляется дополнительное поглощение с максимумом в области $\lambda \sim 560$ нм, интенсивность которого возрастает с увеличением времени термообработки и количества вводимого в пленки K (рис. 2, кривая 2).

В спектрах фотолюминесценции термообработанных пленок 9-ПВК-O наблюдается уменьшение интенсивности мономерной ($\lambda \sim 380$ нм) и эксимерной ($\lambda \sim 420$ нм) флуоресценции. Исследования пленок с помощью поляризационного микроскопа указывают на отсутствие изменений в их структуре.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что увеличение фоточувствительности пленок 9-ПВК-O после их термообработки является результатом появления в них соединений хиноидной структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сироткина Е. Е., Лопатинский В. П., Пирогов В. Д., Иванов Г. Н. А. с. 413808 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1976, № 25, с. 213.
2. Сироткина Е. Е., Анфиногенов В. А., Безаубаев В. П., Горбачев С. Г., Филимонов В. Д. А. с. 535545 (СССР).— Опубл. в Б. И., № 42, с. 110.
3. Иванов Г. Н., Лопатинский В. П., Толмачева В. Я. Изв. Томск. политехн. ин-та, 1976, т. 274, с. 82.
4. Иванов Г. Н., Толмачева В. Я., Лопатинский В. П., Рогарь О. В., Ведерникова Т. Г., Якушева Г. С., Самойленко Г. М. Изв. Томск. политехн. ин-та, 1973, т. 257, с. 101.
5. Курик М. В., Манжара В. С., Сироткина Е. Е. В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1979, с. 46.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
2.XI.1981

УДК 541.64:620.192.5

О МЕХАНИЗМЕ И КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ

Перцов А. В., Павлова-Веревкина О. Б.

Явление набухания присуще, как правило, высокомолекулярным материалам, так как необходимые условия набухания — анизометричность структурных элементов в исходном образце и образование в ходе его набухания пространственной сетки, в узлах которой энергия связей (химической или физической природы) достаточно велика, чтобы исключить течение системы.

Нами было обнаружено и всесторонне изучено явление сильного (на сотни процентов) набухания высокодисперсного твердого олеата натрия, образующегося при переохлаждении его высокотемпературных жидкокристаллических форм, в углеводородных средах [1, 2]. Показано, что исходный переохлажденный олеат натрия состоит из лентообразных квазикристаллических структурных элементов. В ходе набухания ленты расходятся, сцепляясь своими наиболее энергетически богатыми участками поверхности с образованием упругой пространственной сетки, содержащей углеводород в виде фазовых включений (жидких прослоек). Кинетика набухания в течение длительного времени подчиняется закону: привес массы пропорционален корню из времени. Детальный количественный анализ кинетики набухания, проведенный с помощью полученных нами данных по структурным изменениям, происходящим в образцах, показал, что в данном случае наиболее вероятный механизм процесса набухания — капиллярное течение углеводорода.

Определяющая роль капиллярного течения в кинетике проникновения жидких сред в твердое тело также установлена в ряде процессов самопроизвольного внутреннего диспергирования поликристаллических ионных кристаллов и металлов в различных жидкостях [3, 4]. Было предположено, что вязкое течение жидкой фазы в объем образцов может определять также кинетику набухания многочисленных систем, имеющих высокомолекулярную природу. Проведенный анализ литературных данных, посвященных кинетике и механизму процесса набухания различных высокомолекулярных систем, показал, что довольно часто вязкое течение, по-видимому, играет существенную роль при набухании полимеров. Обсуждению этого вопроса и посвящена данная статья.

Обычно поглощение образцами жидкой среды, как и сорбцию полимерами газов и паров, связывают с процессом диффузии и считают, что именно диффузия определяет кинетику этих процессов. Основным доказа-