

ОПТИЧЕСКИЕ И СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ З-АЦЕТИЛ-9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА

Андреев О. В., Курик М. В., Рогачева С. С.,
Сироткина Е. Е., Шошин Э. Б., Ягушкин Н. И.

Поливинилкарбазол и другие полимеры на основе производных карбазола служат основными материалами в электрофотографии. В последнее время разработан способ получения олигомеров 3-ацетил-9-винилкарбазола (I) ($M \sim 2000-3000$) путем взаимодействия 3-ацетилкарбазола с винил-ацетатом в присутствии $Hg(OCH_3)_2$ и H_2SO_4 в ацетоне. Олигомеры I высаждали в этиловый спирт с водой (1 : 1), сушили, а затем переосаждали из бензола в гексан.

В настоящей работе исследованы спектры поглощения, люминесценции чистых олигомеров I, специально легированных примесью акцепторного типа и аналога мономерного звена — 3-ацетил-9-этилкарбазола (II); исследованы светочувствительные свойства указанных олигомеров; проанализированы электронно-микроскопические данные, характеризующие структуру пленок.

Исследуемые образцы представляли собой растворы и тонкие пленки, полученные поливом растворов в ацетоне на кварцевых и алюминиевых подложках. Концентрация олигомеров I и II в растворе составляла 10^{-2} кмоль/м³, концентрацию примеси — *m*-динитробензола (*m*-ДНБ) варьировали в пределах $2 \cdot 10^{-3}-10^{-1}$ кмоль/м³. Для исследования структуры тонкие пленки получали нанесением раствора на электронно-микроскопические медные сетки. Спектры поглощения исследовали на приборе «Спеккорд». Люминесценцию возбуждали светом с $\lambda=313$ нм, выделяемым из спектра ртутной лампы, или лазерным излучением ЛГИ-24 с $\lambda=337$ нм и регистрировали прибором SPM-2 с фотоэлектрической приставкой. Приемником излучения служил фотодиодный умножитель ФЭУ-79, спектральное распределение чувствительности которого учитывали при построении всех спектров. Светочувствительность электрофотографических слоев определяли по формуле [1] $S=1/Et$, где t — время спада потенциала слоя на половину первоначальной величины, определяемое при наблюдении сигнала на осциллографе, E — освещенность на поверхности слоя.

Спектры люминесценции растворов олигомеров II, I ($c=10^{-2}$ кмоль/м³, $l=0,01$ м) и пленок из олигомера I состоят из полосы мономерного свечения с максимумом в области длин волн $\lambda \sim 380$ нм и эксимерного излучения в области 410 нм, а также полосы с максимумом $\lambda \sim 550$ нм, представляющей собой фосфоресценцию с временем жизни $\tau \sim 8$ с (рис. 1 и 2).

Полосы люминесценции порошков олигомеров II и I смешены в длинноволновую сторону на ~ 10 нм относительно полос растворов этих соединений (рис. 1 и 2).

Было показано, что между олигомером II и нитросоединениями образуются донорно-акцепторные комплексы в основном [2] и возбужденном [3] состоянии.

Значительные изменения в спектрах люминесценции наблюдаются при наличии в растворах олигомеров II и в пленках I *m*-ДНБ, являющегося акцептором электронов. При небольшом количестве *m*-ДНБ происходит уменьшение интенсивности полос свечения, а при большом количестве происходит их полное гашение. Появляется новая широкая полоса в области 480–800 нм (рис. 2). Дополнительное излучение, отсутствующее в спектрах исходных соединений, обусловлено присутствием комплекса с переносом заряда (КПЗ) между олигомерами I и *m*-ДНБ. Этот вывод подтверждается также наличием дополнительного поглощения этих пленок, обусловленного наличием донорно-акцепторного комплексов в основном состоянии (рис. 3).

Введение электроноакцепторной примеси (*m*-ДНБ) в пленки олигомера I приводит к повышению светочувствительности их: $S_i=28$ (Дж/см²)⁻¹,

I , отн. ед.

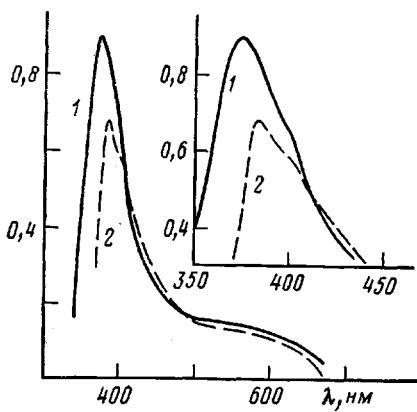


Рис. 1

I , отн. ед.

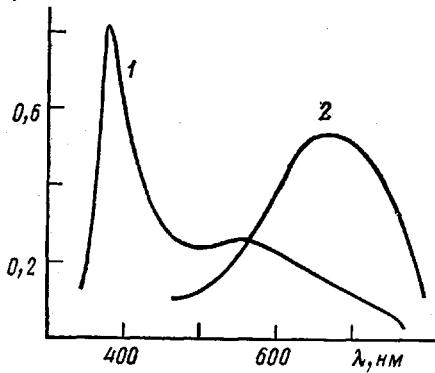


Рис. 2

Рис. 1. Спектры люминесценции раствора II в толуоле ($c=10^{-2}$ кмоль/м³, $l=0,01$ м) (1) и порошка II (2)

Рис. 2. Спектры люминесценции раствора I в ацетоне ($c=10^{-2}$ кмоль/м³, $l=0,01$ м) и пленки из I+10⁻¹ кмоль/м³ *m*-ДНБ (спектр снят при 77 К)

Рис. 3. Спектры поглощения пленки из I (1), пленки из I+10⁻¹ кмоль/м³ *m*-ДНБ (2) и раствора *m*-ДНБ в ацетоне ($c=10^{-1}$ кмоль/м³, $l=0,0059$ см) (3)

D

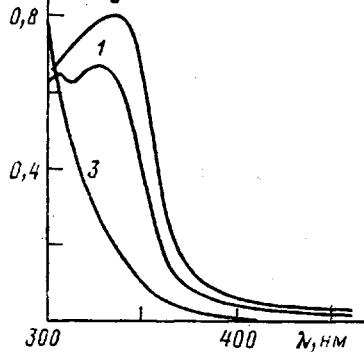


Рис. 3

для смеси I с 13 мол. % *m*-ДНБ $S=196$ (Дж/см²)⁻¹. Влияние этой примеси на светочувствительность олигомеров можно объяснить образованием КПЗ между олигомером I и *m*-ДНБ, дополнительное поглощение которых вызывает смещение длинноволнового края поглощения пленок в область фотонов с меньшей энергией (рис. 3).

Электронно-микроскопические исследования структуры пленок показывают, что пленки, образующиеся из раствора олигомера I в ацетоне, аморфны, но неоднородны (заметны неоднородности (сгустки) размерами $\sim 1,5$ мкм). Введение в пленки *m*-ДНБ до $c=13$ мол % не нарушает указанной структуры пленок.

Таким образом, интенсивность и форма спектров поглощения, фотoluminesценции и светочувствительность пленок олигомера I определяются наличием электроноакцепторной примеси. Примеси, служащие акцепторами электронов, повышают светочувствительность слоев олигомера I и расширяют спектральную область их чувствительности, что обусловлено образованием КПЗ.

ЛИТЕРАТУРА

- Гренишин С. Г. Электрофотографический процесс. М.: Наука, 1970, с. 299.
- Рогачева С. С., Данилова В. И., Сироткина Е. Е. Томск, 1974. Рукопись деп. в ВИНИТИ, Деп. № 602-74.
- Рогачева С. С., Сироткина Е. Е., Лопатинский В. П., Пика Е. В., Столпакова Г. Б. В кн.: Материалы VII Уральского совещ. по спектроскопии. Свердловск: Ин-т физики металлов УНЦ АН СССР, 1971, вып. 2, с. 54.

Томский политехнический
институт

Поступила в редакцию
4.IV.1983