

УДК 541(64+14):542.943

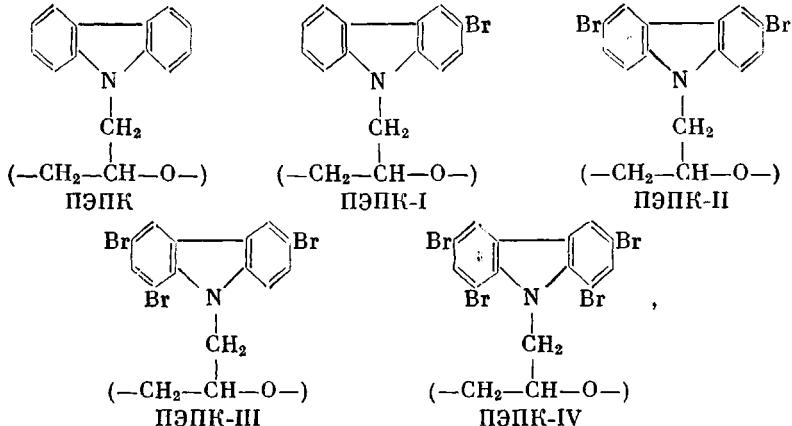
**ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ БРОМИРОВАННОГО
ПОЛИ-Н-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА**

*[Матковский А. О., Судник А. Н., Мруз О. Я.,
Жовтанецкий О. И., Ромашов В. Е., Прокопишин И. Ю.,
Костенко Л. И., Перельман Л. А.]*

Приводятся результаты изучения электронной структуры и флуоресценции бромзамещенных поли-Н-эпоксипропилкарбазола. Установлено, что батохромное смещение полос поглощения и люминесценции полимеров связано с изменением электронной структуры карбазольного хромофора при введении в него атомов брома. Исследованы особенности фотоокисления бромзамещенных полимеров и характера влияния образующихся при этом продуктов, а также электронно-акцепторных примесей на свойства материалов. Обсуждается природа флуоресценции бромзамещенных, сенсибилизованных и фотоокисленных образцов. Приведены электрофотографические характеристики бромсодержащих поли-Н-эпоксипропилкарбазолов.

В последнее время широкое применение в качестве светочувствительного материала для электрофотографии и в оптических методах записи информации находит поли-Н-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) [1, 2]. Однако электрофотографические слои на основе этого полимера и сенсибилизирующих добавок имеют недостаточную светочувствительность. Ранее было показано, что введение одного или нескольких атомов брома в карбазольные фрагменты молекулы ПЭПК приводит к увеличению его светочувствительности [3, 4]. В связи с этим представлялось интересным всесторонне исследовать оптические свойства бромзамещенных ПЭПК.

В настоящей работе приведены результаты изучения электронной структуры и спектров флуоресценции следующих соединений:



а также происходящих в них фотохимических превращений. Исследовали как чистые полимеры, так и с добавками π-электронных акцепторов.

Образцы получали нанесением на подложки из кварца 10%-ных растворов исходных веществ в толуоле и последующей сушкой в течение 5 мин при 293 К и 3 ч при 333 К. Полимер в результате испарения растворителя образует однородные пленки толщиной 3–10 мкм. Спектры флуоресценции регистрировали с помощью монохроматора МДР-2 и фотоэлектрической приставки. Возбуждение флуоресценции и

Таблица 1

Электронные переходы в спектрах поглощения карбазолсодержащих полимеров в их растворах в толуоле

Вещество	Переход, симметрия			
	$E_1(L_b)$		$E_2(L_a)$	
	нм	эВ	нм	эВ
Карбазол [5]	341	3,64	297	4,17
	350	3,54	298	4,16
ПЭПК [5]	330	3,76	295	4,20
	345	3,59	297	4,17
ПЭПК-I	341	3,64	298	4,16
	352	3,52	—	—
ПЭПК-II	345	3,59	283	4,38
	360	3,44	298	4,16
ПЭПК-III	—	—	304	4,08
	350	3,54	284	4,36
ПЭПК-IV	365	3,40	293	4,23
	—	—	304	4,08
ПЭПК-I	345	3,59	286	4,33
	355	3,49	294	4,22
ПЭПК-II	370	3,35	304	4,08

Таблица 2

**Потемнение ΔD бромзамещенных ПЭПК в процессе фотоокисления
(с учетом батохромного смещения полос поглощения)**

Время облучения, ч	Величина ΔD для полимеров									
	ПЭПК		ПЭПК-II		ПЭПК-III		ПЭПК-IV		ПЭПК-III+3 вес.% ТНФ	
	400 нм	420 нм	415 нм	435 нм	420 нм	440 нм	425 нм	445 нм	420 нм	440 нм
0,5	0,0614	0,0290	0,0351	0,0277	0,0106	0,0173	0,0340	0,0303	0,0227	0,0155
1,5	0,1427	0,0626	0,0749	0,0600	0,0507	0,0450	0,0896	0,0754	0,0385	0,0313
3,5	0,1755	0,1129	0,1374	0,1098	0,0980	0,0775	0,1421	0,1143	0,0988	0,0727

УФ-облучение проводили светом лампы ДРТ-375 через стеклянные фильтры для ртутных линий и лазером ЛГИ-21. Спектрофотометрические измерения выполняли на спектрофотометрах «Specord 75 IR» и СФ-26.

Пленки ПЭПК и его бромпроизводных в коротковолновой области (200–360 нм) при комнатной температуре характеризуются сплошным поглощением, что не позволяет определить частоты электронных переходов в карбазольных кольцах. Структура спектров хорошо проявляется в растворах полимеров в толуоле (рис. 1), причем наблюдаемые максимумы поглощения несколько смещены в длинноволновую область по сравнению с карбазолом и поливинилкарбазолом (ПВК) [5]. Из табл. 1 видно, что в бромированных ПЭПК по сравнению с незамещенным полимером проявляется батохромное смещение первой полосы поглощения E_1 . Так, для ПЭПК первая полоса имеет максимум поглощения при 345, для ПЭПК-I – при 352, для ПЭПК-II – при 360, для ПЭПК-III – при 365 и для ПЭПК-IV – при 370 нм, т. е. при последовательном введении атомов брома в карбазольные фрагменты молекулы полимера происходит смещение максимума полосы поглощения ($\pi - \pi$ -переход), что связано с изменением электронной структуры карбазольного хромофора в результате бромирования [6]. Аналогичные изменения наблюдали ранее и для бромзамещенных ПВК [7, 8].

УФ-облучение пленок бромированных ПЭПК на воздухе (фотоокисление) вызывает рост поглощения в диапазоне 360–600 нм. При этом происходит понижение оптической плотности всех полос поглощения в области электронных переходов в карбазольных кольцах и появление так

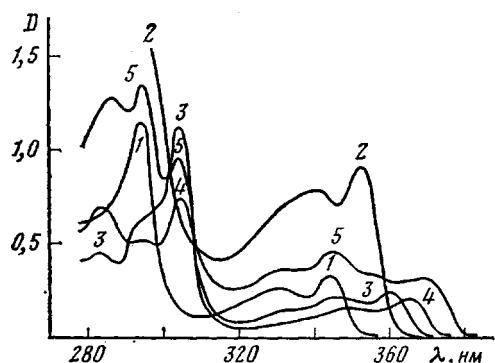


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения растворов ПЭПК (1), ПЭПК-I (2), ПЭПК-II (3), ПЭПК-III (4) и ПЭПК-IV (5) в толуоле

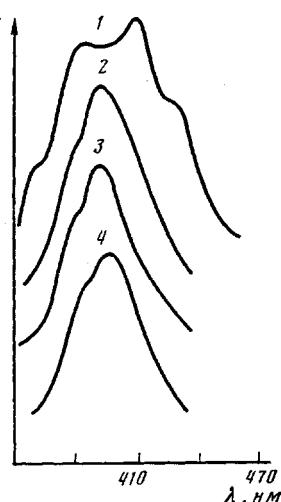
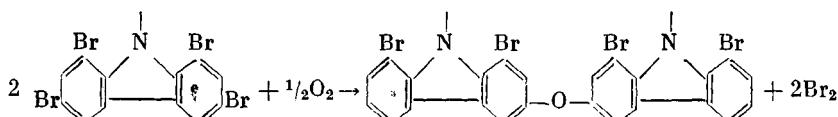


Рис. 2

Рис. 2. Спектры флуоресценции пленок ПЭПК (1), ПЭПК-I (2), ПЭПК-II (3), и ПЭПК-III (4) в области 350–500 нм

называемого «длинноволнового хвоста», что объясняется для ПЭПК образованием в начальной стадии фотоокисления N-оксидов [9]. Согласно работе [10], изменения оптической плотности ΔD («потемнение») в области длинноволнового поглощения могут служить количественной мерой накопления продуктов фотоокисления (фотооксидов). В табл. 2 представлены результаты измерения величины ΔD фотоокисленных пленок ПЭПК и бромзамещенных ПЭПК с учетом батохромного смещения максимума первого электронного перехода. По мере возрастания кратности замещения водорода бромом в ПЭПК-II и ПЭПК-III образцы становятся более устойчивыми к воздействию УФ-света на воздухе. В то же время для пленок ПЭПК-IV по сравнению с другими бромзамещенными ПЭПК наблюдается увеличение потемнения (табл. 2), что, по-видимому, можно объяснить не только накоплением фотооксидов, но и фотоокислительным отщеплением брома от карбазольного кольца по схеме



с последующим образованием комплекса с переносом заряда между карбазольным ядром и бромом [11]. Дополнительное поглощение такого комплекса в ПЭПК-IV усиливает длинноволновый хвост в спектре поглощения.

В ИК-спектрах фотоокисленных пленок бромсодержащих ПЭПК наблюдается рост поглощения карбонильных групп (полоса с максимумом при 1715 см^{-1}), что также свидетельствует об образовании и накоплении продуктов фотоокислительной реакции [9].

Поскольку слои ПЭПК и его бромпроизводных поглощают излучение и светочувствительны в УФ-области спектра, для смещения диапазона светочувствительности в видимую область проводили сенсибилизацию полимеров 2,4,7-тринитрофлуореноном (ТНФ). ПЭПК и его бромпроизводные, взаимодействуя с акцептором, образуют комплексы с переносом заряда, которые характеризуются появлением полосы поглощения в области 400–500 нм.

Электрофотографическая чувствительность электрофотографических слоев на основе бромзамещенных ПЭПК с добавками ТНФ приведена

Таблица 3

Электрофотографическая чувствительность бромзамещенных ПЭПК,
содержащих 5% ТНФ

Материал	$T_{\text{размягч}}$	Толщина пленки, мкм	Потенциал, В	Фоточувствительность, м ² /Дж	
				400 нм	450 нм
ПЭПК	70–80	3,5	175	1,5	1,1
ПЭПК-I	80–85	3,3	165	3,7	1,7
ПЭПК-II	80–90	3,2	160	3,9	1,8
ПЭПК-III	110–115	3,6	180	5,5	1,9
ПЭПК-IV	130–135	3,5	175	5,5	1,9

в табл. 3. По мере последовательного замещения водорода атомами брома в карбазольном фрагменте электрофотографическая чувствительность существенно возрастает (при $\lambda=450$ нм чувствительность слоев на основе ПЭПК-II, ПЭПК-III и ПЭПК-IV по сравнению с незамещенным ПЭПК повышается на 55–70%). Однако для ПЭПК-III и ПЭПК-IV характерны относительно высокие температуры размягчения (табл. 3) и хрупкость, что не позволяет использовать его в фототермопластическом способе записи. На наш взгляд, наиболее пригодным для электрофотографических слоев является ПЭПК-II, имеющий близкую с незамещенным ПЭПК температуру размягчения и значительно более высокую электрофотографическую чувствительность.

В процессе фотоокисления пленки ПЭПК-III, сенсибилизированного ТНФ (табл. 2), происходит постепенное увеличение оптической плотности как в области поглощения карбазольных колец и комплекса с переносом заряда, так и в более длинноволновой области. За время облучения свыше 6 ч полоса поглощения, соответствующая комплексу с переносом заряда, практически полностью перекрывается длинноволновым поглощением фотооксидов. Аналогичная картина наблюдается и при облучении пленок ПЭПК-II и ПЭПК-IV, сенсибилизированных ТНФ.

На протяжении длительного времени облучения (>10 ч) пленки становятся хрупкими и плохо растворимыми в толуоле, что, по-видимому, связано с процессом сшивания полимеров.

На рис. 2 приведены спектры флуоресценции изученных полимерных пленок. Видно, что незамещенный ПЭПК характеризуется излучением как мономерных звеньев (максимумы 358 и 386 нм), так и эксимеров (408 и 427 нм) [12, 13], а спектры люминесценции пленок бромзамещенных ПЭПК представляют собой широкую почти симметричную полосу с максимумами 389 (ПЭПК-I), 391 (ПЭПК-II), 396 (ПЭПК-III) и 399 нм (ПЭПК-IV). Известно [14], что для ароматических углеводородов по мере последовательного возрастания кратности замещения водорода галогенами наблюдается тенденция к длинноволновому смещению полос люминесценции. Следовательно, в результате бромирования происходит уменьшение S_1 , T -интервала в бромзамещенных ПЭПК. На основании этого полосы люминесценции с приведенными выше максимумами следует отнести к излучению мономерных звеньев. Отсутствие в спектрах флуоресценции бромзамещенных ПЭПК эксимерного излучения, по-видимому, связано с малой вероятностью образования эксимеров. Изменение электронной структуры карбазольного ядра при введении тяжелого атома брома уменьшает эффективность флуоресценции: интенсивность свечения бромзамещенного ПЭПК по сравнению с незамещенным уменьшается приблизительно на порядок.

Особый интерес представляют спектры флуоресценции пленок ПЭПК-IV, в которых кроме излучения мономерных звеньев отмечается слабо выраженная бесструктурная полоса в области 500–800 нм с максимумом 650 нм (рис. 3). Появление этой полосы можно объяснить внедрением некоторой части брома в структуру ПЭПК-IV как примеси, образующей с полимером комплекс с переносом заряда. Ранее было известно [11], что карбазолсодержащие полимеры вступают в донорно-акцепторное

взаимодействие с СBr₄ и I₂, при этом получается комплекс с переносом заряда. Для проверки возможности образования такого комплекса между бромом и бромзамещенным ПЭПК в ПЭПК-II вводили примесь брома (Br₂). В спектре флуоресценции полученного соединения наблюдается слабовыраженная бесструктурная полоса в области 550–800 нм с максимумом около 652 нм (рис. 3), что служит подтверждением образования комплекса с переносом заряда между бромзамещенным ПЭПК и Br₂.

При сенсибилизации бромзамещенного ПЭПК электронакцептором ТНФ в спектрах флуоресценции появляется широкая полоса излучения комплекса с переносом заряда в области 550–850 нм (рис. 3). При этом полосы излучения мономерных звеньев бромзамещенного ПЭПК практи-

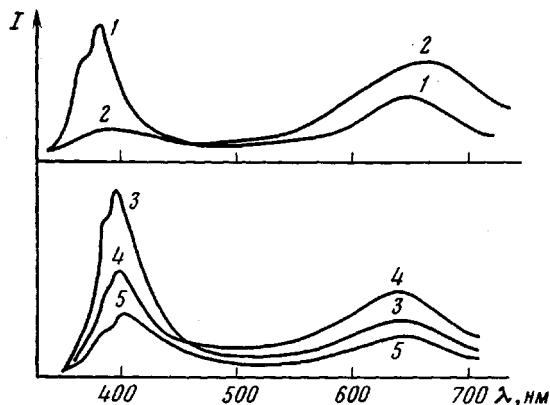


Рис. 3. Спектры флуоресценции пленок ПЭПК-II+Br₂ (1), ПЭПК-II+5 вес.% ТНФ (2) и ПЭПК-IV до (3) и после УФ-облучения на воздухе в течение 45 (4) и 240 мин (5)

чески полностью исчезают, что можно объяснить вторичным поглощением (реабсорбией) комплексами с переносом заряда, полосы поглощения (380–500 нм) которых перекрывают область излучения мономерных звеньев.

Фотоокисление пленок бромзамещенных ПЭПК проявляется в сильном уменьшении интенсивности флуоресценции. Увеличение числа замещенных позиций водорода атомами брома ведет к тому, что падение интенсивности флуоресценции за единицу времени идет в следующем порядке: ПЭПК-IV>ПЭПК-III>ПЭПК-II>ПЭПК. Сильное тушение люминесценции ПЭПК-IV можно объяснить относительно большой величиной ΔD полимера в области 360–420 нм (табл. 2) в результате УФ-облучения, что значительно усиливает реабсорбцию. При этом в спектре УФ-облученного на протяжении 45 мин ПЭПК-IV (рис. 3) растет интенсивность полосы с максимумом 650 нм, что связано с появлением в этой области на начальной стадии фотоокислительной реакции дополнительно (кроме излучения комплекса с переносом заряда ПЭПК-III с Br₂) флуоресценции эксиплексов, которые образуют продукты фотоокисления с карбазольным хромофором. Люминесценцию эксиплексов наблюдали ранее при фотоокислении пленок ПВК [15], ПЭПК и полисилоксана [13]. При дальнейшем увеличении длительности УФ-облучения интенсивность полосы в области 500–800 нм монотонно убывает из-за частичного сплавления полимера и распада комплекса с переносом заряда.

Таким образом, интенсивность и положение полос в спектрах люминесценции, ИК-спектрах и спектрах поглощения, а также электрофотографическая чувствительность пленок бромзамещенных ПЭПК претерпевают существенные изменения при фотоокислительной реакции и определяются количеством заместителей, наличием и концентрацией электронно-акцепторных примесей. По своим оптическим и физико-химическим свойствам, светочувствительности и характеру светового старения наиболее пригодным для использования в качестве электрофотографического слоя является ПЭПК-II.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гайдялис В. И., Ганчо Г. Н., Каплунова Л. Л., Моцкус Э. Б., Рыбалко Г. И., Скаржинскас В. И. В кн.: Матер. III Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Вильнюс, 1980, с. 65.
2. Зюбрек А. И., Матковский А. О., Мруз О. Я., Жовтанецкий О. И., Судник А. Н., Ромашов В. Е., Фитко В. М., Дуць Н. П., Футей А. Ф. Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематogr., 1983, т. 28, № 5, с. 339.
3. Ундзенас А., Кадзяускас П., Бугкус Э., Каплунова Л. Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематogr., 1981, т. 26, № 1, с. 63.
4. Костенко Л. И., Перельман Л. А., Попов А. Ф., Апраксина С. М., Радченко Н. Д., Погоцкий И. С., Гайдялис В. И., Ундзенас А. И., Сидаравичюс И.-Д. Б. А. с. 857158 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 31, с. 118.
5. Курык М. В., Манжара В. С., Сироткина Е. Е. В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. К.: Наук. думка, 1979, вып. 10, с. 46.
6. Сверлов О. В. Электронные спектры в органической химии. Л.: Химия, 1973, с. 142.
7. Janowski A., Rzeszoturska J. Makromolek. Chem., 1978, B. 179, S. 2969.
8. Pielichowski J. Makromolek. Chem., 1980, B. 181, S. 1209.
9. Гражулявичус Ю., Дубинис Н., Кавалюнас Р., Людкявичюс А., Андзенас А., Урбонавичене Я. В кн.: Матер. III Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Вильнюс, 1980, с. 77.
10. Слободянук В. В., Файдаш А. Н., Ящук В. Н., Мавреник О. В., Федорова Л. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, 20, № 10, с. 2264.
11. Колкинов О. В., Милинчук В. К., Струнов Е. Г., Колесникова В. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 9, с. 2042.
12. Матковский А. О., Судник А. Н., Мруз О. Я., Жовтанецкий О. И. В кн.: Тез. Всесоюз. совещ. по молекулярной люминесценции и ее применению. Харьков, 1982, с. 156.
13. Зюбрек А. И., Матковский А. О., Жовтанецкий О. И., Мруз О. Я., Судник А. Н., Ромашов В. Е., Дуць Н. П., Футей А. В. Докл. АН УССР. Сер. Б, 1982, № 11, с. 44.
14. Алексеева Т. А., Теплицкая Т. А. Спектрофлуориметрические методы анализа ароматических углеводородов в природных и техногенных средах. Л.: Гидрометеиздат, 1981, с. 30.
15. Itaya A., Okamoto K., Kusabayashi S. Bull. Chem. Soc. Japan, 1979, v. 52, № 8, p. 2218.

Поступила в редакцию
8.II.1983

PHOTOCHEMICAL OXIDATION OF BROMINATED POLY-N-EPOXYPROPYL CARBAZOL

Matkovskii A. O., Sudnik A. N., Mruz O. Ya.,
Zhovtanetskii O. I., Romashov V. Ye., Prokopishin I. Yu.,
Kostenko L. I., Perel'man L. A.

Summary

The results of the study of electronic structure and fluorescence of bromine-substituted poly-N-epoxypropyl carbazol (PEPC) are presented. Bathochromic displacement of absorption bands and luminescence of polymers is shown to be related with the change of electronic structure of carbazol chromophore after introducing of bromine atoms. The features of photooxidation of bromine-substituted PEPC and the character of influence of formed products and electron-acceptor impurities on properties of materials are studied. The nature of fluorescence of bromine-substituted, sensitized and photooxidized PEPC is discussed. The electrophotographic characteristics of bromine-containing PEPC are presented.