

**КОМПЛЕКСЫ С ИОДОМ И ФОТОПРОВОДИМОСТЬ
ПОЛИДИАЦЕТИЛЕНОВ С КАРБАЗОЛЬНЫМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ**

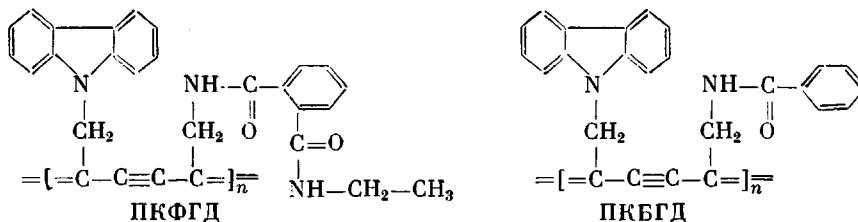
Фомин С. М., Стаси А. И., Герасимов Г. Н.,
Булгаровская И. В., Возжениников В. М., Козлова Н. В.,
Телешов Э. Н.

Полидиацетилены (ПДА) представляют собой единственный в настоящее время класс соединений, позволяющий получать высокоупорядоченные полисопряженные системы вплоть до полимерных монокристаллов. ПДА синтезируют твердофазной полимеризацией диацетиленовых мономеров общей формулы $R_1-C\equiv C-C\equiv C-R_2$, где R_1 и R_2 – заместители. При твердофазной полимеризации диацетиленов возможно образование полимеров либо с ен-иновой

$=\left[\begin{array}{c} =C-C\equiv C-C= \\ | \quad | \\ R_1 \quad R_2 \end{array}\right]_n=$, либо с бута-
триеновой структурой $-\left[\begin{array}{c} -C=C=C=C \\ | \quad | \\ R_1 \quad R_2 \end{array}\right]_n-$ [1].

В настоящее время много работ посвящено ПДА. В частности, установлено, что ПДА относятся к классу фотопроводников, генерация носителей которых связана с межзонной ионизацией [2]. Однако сравнительно мало изучены ПДА, содержащие электронодонорные заместители в боковой цепи и представляющие большой интерес вследствие возможного существования сенсибилизированной фотопроводимости, т. е. переноса электрона с уровней сенсибилизатора в зону проводимости полимерного кристалла. Механизм фотогенерации такого типа был обнаружен в поли-1,6-ди(9-карбазолил)гекса-2,4-диине (ПКГД), спектр возбуждения фотопроводимости которого имеет дополнительный максимум в области поглощения карбазольных групп [3]. Аналогичным спектром возбуждения фотопроводимости в этой области обладает и поливинилкарбазол (ПВК), в котором карбазольные группы связаны алифатической цепью [4]. Однако в отличие от ПКГД в ПВК образование свободных носителей в области возбуждения первого синглетного состояния связано с диссоциацией эксиплексных состояний.

Для выяснения природы фотопроводимости в ПДА с электронодонорными заместителями были исследованы синтезированные нами ранее ПДА [5]: поли-1-(9-карбазолил)-6-(N-(N'-этил)фталиамидо)гекса-2,4-диин (ПКФГД), поли-1-(9-карбазолил)-6-(N-бензамидо)гекса-2,4-диин (ПКБГД).



а также их комплексы с иодом.

При исследовании взаимодействия полученных на кварцевых подложках поликристаллических пленок ПКФГД и ПКБГД с иодом установлено, что при нахождении их в парах иода в течение 3 суток иод поглощается в количестве одной молекулы на каждую карбазольную группу. На рис. 1 приведены электронные спектры поглощения пленок ПКФГД и пленок ПКФГД, допированных иодом (электронные спектры ПКБГД имеют ана-

логичный вид). Как видно из рисунка, в допированных иодом образцах появляется новый максимум при 400 нм, соответствующий полосе переноса заряда в комплексе иода с карбазолом [6]. Это однозначно указывает на образование комплексов между иодом и карбазольными группами, которые не разрушаются в динамическом вакууме.

КР-спектры показывают, что полосы двойных и тройных связей полимерной цепи в допированных образцах ПКФГД и ПКБГД при 1470 и 2085 см⁻¹ соответственно не изменяются по сравнению с чистыми полимерами, но появляются новые полосы в низкочастотной области: 220 см⁻¹,

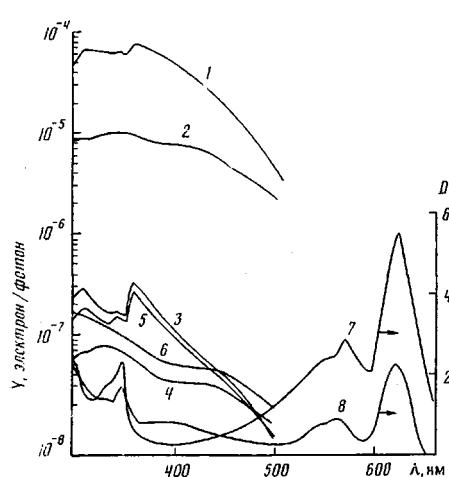


Рис. 1

Рис. 1. Спектральные зависимости квантовой эффективности $Y(\lambda)$ поверхностной (1, 2) и объемной электронной (3, 4) и дырочной (5, 6) фотопроводимости ПКФГД; 7, 8 – спектры поглощения поликристаллических пленок ПКФГД (7) и ПКФГД, допированного иодом (8). Напряженность электрического поля $E \cdot 10^{-4}$, В/см: 1 – 1,7; 2 – 2,8; 3 – 3,6; 4 – 2,1

Рис. 2. Зависимость $(\alpha h\omega)^{1/2}$ от энергии квантов возбуждающего света $h\omega$ в ПКФГД

соответствующая свободному иоду, и 170 см⁻¹, характеризующая комплекс карбазола с иодом.

ЭПР-спектр ПКФГД представляет собой синглет, характерный для всех полисопряженных систем. При допировании иодом не происходит существенного увеличения числа или изменения природы парамагнитных центров, что указывает на отсутствие значительного переноса электрона в полимерную цепь. Таким образом, комплексообразование идет только по карбазольным группам, а небольшое увеличение числа спинов в допированных образцах связано, по-видимому, с возникновением дефектов при внедрении иода в полимерную решетку.

В процессе прогревания образцов при 160° в вакууме в течение 3 ч сигнал ЭПР незначительно растет, а КР-спектр остается в целом неизменным за исключением исчезновения полосы 220 см⁻¹ и уменьшения полосы при 170 см⁻¹, что свидетельствует об удалении иода из образца. Образующиеся при этом дефекты в полимерной решетке и обусловливают дополнительное небольшое увеличение сигнала ЭПР.

Измерение фотопроводимости ПКФГД и его комплекса с иодом проведено в ячейках поверхностного и объемного типа на прессованных образцах. Спектральные зависимости квантовой эффективности поверхностной и объемной фотопроводимости $Y(\lambda)$, рассчитанные из экспериментально измеренных спектров фототока в единицах электрон на падающий

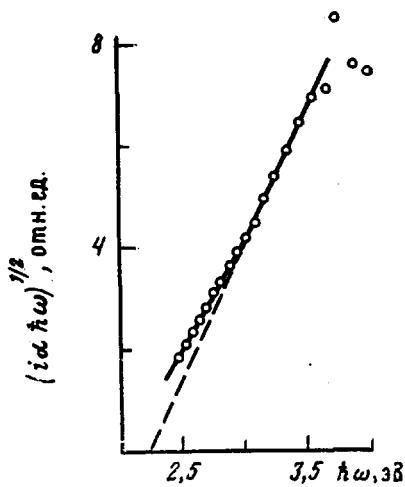


Рис. 2

фотон при условии полного поглощения света в образце, приведены на рис. 1. Спектральные кривые $Y(\lambda)$ для ПКФГД в целом не повторяют спектры поглощения и характеризуются минимумом величины $Y(\lambda)$ в области интенсивного поглощения кристаллических образцов (500–680 нм) с последующим монотонным возрастанием в пределах порядка в области 550–300 нм. Поскольку спектральные зависимости фотоэлектрической чувствительности типичных и хорошо изученных ПДА имеют аналогичный характер [2, 7, 8], можно предположить, что в ПКФГД, как и в других ПДА, доминирующий в спектре поглощения длинноволновый оптический переход приводит к возбуждению фотоэлектрически неактивных экситонных состояний полимерной молекулы, а генерация носителей происходит в результате более коротковолновых межзонных переходов, скрытых на фоне сильного экситонного поглощения.

Ширины запрещенной зоны для кристаллов ПДА, определенные экстраполяцией к $i=0$ линейных участков зависимостей $(i\alpha\hbar\omega)^{1/2} \sim (\hbar\omega - E_g)$, (i – фототок, α – коэффициент поглощения для переходов зона – зона, ω – частота поглощаемого света, предполагающих пропорциональность между скоростью фотогенерации и коэффициентом поглощения зона – зона), лежат в пределах 2,1–2,6 эВ [9]. Аналогичная зависимость, построенная для ПКФГД (рис. 2), дает величину ширины запрещенной зоны $E_g = 2,2 \pm 0,1$ эВ.

На спектральных кривых $Y(\lambda)$ в области 320–380 нм имеется дополнительный максимум, коррелирующий с максимумом длинноволновой полосы в спектре поглощения карбазола. Происхождение этого максимума становится ясным из рассмотрения энергетических уровней кристалла полимера. Принимая во внимание найденное значение E_g , а также тот факт, что энергии первых синглетного и триплетного состояний карбазольного заместителя (3,59 и 2,96 эВ соответственно [10]) располагаются выше дна зоны проводимости, а энергия его высшей занятой молекулярной орбитали ниже потолка валентной зоны [3], можно предположить, что в изученном нами ПКФГД карбазольный заместитель играет роль сенсибилизатора, инжектирующего дополнительные электроны и дырки в зону проводимости и валентную зону полимера, тем самым увеличивая общую эффективность фотогенерации. Предложенный механизм сенсибилизации подтверждается как наличием близких по величине электронного и дырочного фототоков, так и данными о фотопроводимости ПКФГД, допированного иодом.

Спектральные кривые $Y(\lambda)$ для ПКФГД, допированного иодом, в целом коррелируют со спектром поглощения в области 300–500 нм. При этом фотопроводимость уменьшается на порядок величины по сравнению с недопированным ПКФГД во всей спектральной области, в то время как в образцах ПВК при допировании их иодом фотопроводимость увеличивается [11], что связывается с увеличением эффективности фотогенерации в комплексах ПВК с акцепторами электронов за счет диссоциации эксиплексов [4].

В ПКФГД, допированном иодом, наряду с переходом электронов в зону проводимости полимерного кристалла появляется конкурирующий перенос электронов на молекулярную орбиталь иода, приводящий к образованию связанных состояний D^+A^- типа между карбазольным заместителем (донор) и иодом (акцептор). Эффективность процесса генерации свободных носителей заряда из состояний D^+A^- незначительна по сравнению с процессом генерации при переходах зона – зона и сенсибилизированной генерации вследствие малости начального разделения электрон – дырка в такой паре. Следует заметить, что в области 380–500 нм (полоса переноса заряда) образование D^+A^- состояний происходит в результате прямого оптического поглощения, а в области 320–380 нм (поглощение карбазольного заместителя) – через стадию взаимодействия синглетных экситонов D^* с нейтральными молекулами A .

ЛИТЕРАТУРА

1. Wegner G. // Naturforsch. 1969. B. 24. S. 824.
2. Lochner K., Reimer B., Bassler H. // Phys. Stat. Solids. 1976. V. 76. № 2. P. 533.
3. Lochner K., Bassler H., Sebastian L., Weiser G., Wegner G., Enkelman V. // Chem. Phys. Letters. 1981. V. 78. № 2. P. 336.
4. Penwell R., Ganguly B., Smith T. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1978. V. 13. P. 63.
5. Фомин С. М. // Тез. докл. III Всесоюз. конф. молодых ученых по физ. химии. М., 1986. С. 31.
6. Hermann A., Rembaum A. // J. Polymer Sci. C. 1967. № 17. P. 107.
7. Muller H., Eckhardt C., Chance R., Bayghman R. // Chem. Phys. Letters. 1977. V. 50. № 1. P. 22.
8. Южакова О. А., Булгаровская И. В., Возженников В. М., Козлова Н. В., Герасимов Г. Н., Абкин А. Д. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1966.
9. Lochner K., Bassler H., Tieke B., Wegner G. // Phys. Stat. Solidis. 1978. № 2. P. 653.
10. Enkelman V., Schleier G., Wegner G., Eichele H., Schwoerer M. // Chem. Phys. Letters. 1977. V. 52. № 2. P. 314.
11. Meier H., Albrecht W., Zimmerhackl E., Geheeb N., Tsibirwitz V. // Polymer Bull. 1982. V. 7. № 9/10. P. 505.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12.III 1987

УДК 541.64:532.72

УСКОРЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СМЕСЯХ

Шибанов Ю. Д., Комаричева Л. И.

Кинетика уединенных фазовых переходов, в частности кинетика расслаивания различных смесей жидкостей, полимеров, металлов, а также кинетика кристаллизации чистых веществ и нерасслаивающихся растворов в настоящее время широко изучается. Однако с теоретической и практической точек зрения чрезвычайно интересно исследование кинетики двух накладывающихся фазовых переходов, таких, например, как расслаивание и кристаллизация. Взаимодействие двух фазовых превращений в условиях, далеких от равновесия, может приводить к образованию новых типов дисипативных структур. Наложение расслаивания и кристаллизации довольно часто встречается в природе и может служить моделью конкуренции и взаимодействия двух фазовых переходов первого рода.

Теоретическое исследование кристаллизации в смесях, расслаивающихся в твердой фазе, проводили в работах [1–3]. Недавно были начаты экспериментальные исследования кристаллизации полимерных смесей, расслаивающихся в жидкой фазе [4–8]. Смеси полимеров являются удобными объектами таких исследований из-за относительно медленной диффузии.

В данной работе исследовали кинетику изотермического кристаллического роста в смесях полимеров с одним кристаллизующимся и другим аморфным компонентом в области концентраций, включающей тройную точку фазовой диаграммы. Исследовали обезвоженную смесь кристаллизующегося ПЭГ с $M_n=1240$, $M_w/M_n=1,11$ и аморфного полипропиленгликоля (ППГ) с $M_n=930$, $M_w/M_n=1,12$, обладающую кривой расслаивания в расплаве. Для сравнения изучали смесь того же ПЭГ с ППГ ($M_n=330$, $M_w/M_n=1,13$), нерасслаивающуюся выше температуры плавления $T_{\text{пп}}$. Подчеркнем, что выбраны компоненты с достаточно узким ММР, так как