

## ФОТООКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИ-10-ВИНИЛФЕНОТИАЗИНА

Смирнов В. И., Бабушкин В. А., Гайнцева Л. Л.

Отрицательное влияние реакции окислительной деструкции на свойства фото проводящих слоев поли-10-винилфенотиазина (ПВФ) рассмотрено нами ранее [1]. Индукционный период темновой реакции достаточно большой (10–15 сут), что позволяет исследовать фотоэлектрические характеристики с хорошей воспроизводимостью. Однако при облучении световым потоком мощностью более  $10^{19}$  фотон/ $m^2\cdot s$  в области поглощения фенотиазинового цикла ( $4,6 \geq h\nu \geq 3,2$  эВ) продолжительность окислительной деструкции полимера существенно падает [2]. Методами тонкослойной хроматографии, ИК-, УФ- и масс-спектроскопии показано, что основными конечными продуктами фотодеструкции ПВФ, как и окислительной деструкции, являются фенотиазинсодержащие полиены, фенотиазин и димеры фенотиазина [3]. Накопление продуктов деструкции приводит к изменению оптических свойств полимерных слоев. Цель настоящей работы – исследование реакции фотоокислительной деструкции ПВФ для разработки регистрирующих сред для области спектра 4,6–3,2 эВ.

Установлено, что фотохимические превращения в пленках ПВФ ( $M=2500–3000$  и  $T_{разм} = 210–220^\circ$ ) при облучении в области поглощения электронного перехода ( $\lambda=290–350$  нм) фенотиазиновой хромофорной группы в первую очередь вызывают тушение полосы флуоресценции ( $\lambda=490$  нм). Изменения оптической плотности в спектрах электронного поглощения в данном диапазоне экспозиций незначительны. Поэтому скорость фотоокислительной деструкции оценивали по уменьшению квантового выхода флуоресценции  $I$ . Кинетические кривые эффективности тушения флуоресценции [ $I(0) - I(t)/I(0) = \varphi(t)$ ] представлены на рис. 1.

Тушение флуоресценции интенсивно осуществляется в начальный период облучения (до 10 мин). Увеличение продолжительности экспозиции ( $t > 10$  мин) приводит к насыщению кинетических кривых. Уровень насыщения определяется мощностью светового потока и числом свободных молекул фенотиазина, поскольку последний является ингибитором радикальных процессов [4]. По прямолинейным участкам кривых тушения при различной интенсивности облучения ( $(0,1–1,3) \cdot 10^{21}$  фотон/ $m^2\cdot s$ ) световым потоком ( $h\nu=3,8$  эВ) определяли порядок реакции фотоокислительной деструкции  $n$

$$n = \lg(v_1/v_2) / \lg(L_1/L_2),$$

где  $v_1$  и  $v_2$  – скорости фотопреакции, определяемые по тангенсу угла наклона прямолинейного участка кривых  $\varphi(t)$ , а  $L_1$  и  $L_2$  – интенсивности светового потока.

Значение  $n$ , равное единице, указывает, что число элиминированных фенотиазиновых боковых заместителей, определяющих степень фотодеструкции полимера, пропорционально интенсивности светового потока  $L$ , поглощаемого пленкой полимера.

Спектральное распределение чувствительности фотопреакции представлено на рис. 2 в сравнении со спектром поглощения. Установлено, что эффективность тушения флуоресценции ( $I(0) - I(t)/I(0) = \varphi(t)$ ) коррелирует с длинноволновой полосой поглощения фенотиазинового фрагмента полимера в области  $4,5 \geq h\nu \geq 3,1$  эВ и определяется ее коэффициентом экстинкции.

Квантовый выход фотоокислительной деструкции ПВФ связан со степенью деструкции полимера уравнением [5]

$$\eta = m N_A n_\pi / \mu p L t,$$

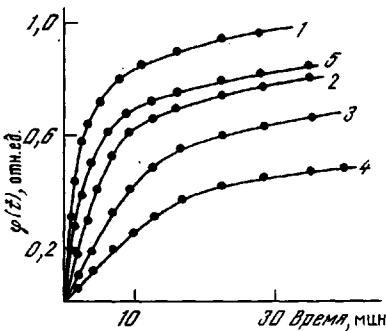


Рис. 1

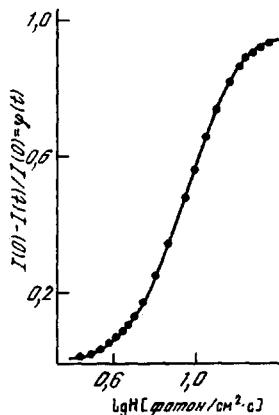


Рис. 3

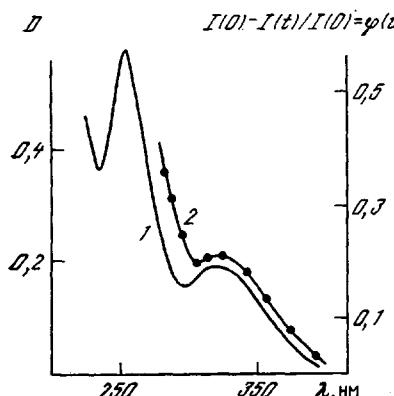


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые тушения флуоресценции пессенсибилизованных (1-4) и сенсибилизованных (5) слоев ПВФ при различных интенсивностях облучения ( $L=1 \cdot 10^{21}$  фотон/ $m^2 \cdot s$ ) при  $l=1,3$  (1); 0,3 (2); 0,15 (3) и 0,1 (4, 5)

Рис. 2. Спектр электронного поглощения (1) и тушения флуоресценции слоя ПВФ (2)

Рис. 3. Характеристическая кривая регистрирующего слоя ПВФ

где  $m$  — масса облучаемого полимера,  $\mu$  — молекулярная масса мономерного звена,  $N_A$  — число Авогадро,  $t$  — время облучения,  $p$  — среднечисленная степень полимеризации,  $n_\pi$  — число разрывов. Учитывая, что для ПВФ ( $M=2500-3000$ ) число разрывов составляет 4 [3], то значение  $\eta$  равно 0,02.

Из литературных данных известно об использовании твердых растворов антрацена в полиэтиленовой матрице, а также напыленных слоев антрацена и тетрацена в качестве светочувствительных носителей для записи оптической информации при люминесцентном способе считывания [6]. Количественное сравнение скорости фотохимической реакции, оцениваемое по значениям  $\eta$ , для светочувствительных слоев ПВФ ( $\eta=0,02$ ) оказывается выше, чем для антрацен- и тетраценсодержащих слоев ( $\eta=6,5 \cdot 10^{-5}$ ) [7] и ( $\eta=4,8 \cdot 10^{-3}$ ) соответственно. Следствием этого является более высокая чувствительность пленок ПВФ. Светочувствительность  $S_{0,2}$  и коэффициент контрастности  $k$  определены для фенотиазиновых полимерных слоев по характеристической кривой изменения интенсивности флуоресценции в зависимости от логарифма экспозиции  $I(0)-I(t)/I(0)=\varphi(\lg H)$  (рис. 3) и представлены в таблице в сравнении с аналогичными характеристиками твердых растворов антрацена и термически напыленных пленок тетрацена. Разрешающая способность светочувствительных пленок на основе ПВФ, определенная с помощью тест-объекта, составляет не менее  $400 \text{ мкм}^{-1}$  [2].

Механизм формирования скрытого изображения включает элиминирование индивидуального фенотиазинового бокового заместителя из поли-

**Параметры светочувствительных пленок ПВФ, антрацена и тетрацена**

Пленка	$S_{0,2} \cdot 10^4, \text{ м}^2/\text{Дж}$	$k$	$\eta$
Слой ПВФ	2	1,50	0,02
Твердый раствор антрацена [7]	0,10	2,0	$6,5 \cdot 10^{-5}$
Напыленный слой тетрацена [6]	0,12	0,53	$4,8 \cdot 10^{-3}$

мерной цепи в ходе поглощения кванта света. Это указывает на то, что разрешающая способность пленок ПВФ находится на молекулярном уровне.

Ранее было показано, что реакция фотоокислительной деструкции проходит в присутствии  $O_2$  через образование комплекса между фенотиазиновым боковым заместителем и кислородом воздуха [1]. Поэтому одним из путей увеличения светочувствительности является сенсибилизация ПВФ слабыми  $\pi$ -электроноакцепторами, средство к электрону которых меньше 1,5 эВ. Действительно, добавление в пленку слабых  $\pi$ -электроноакцепторов антрахинонового ряда существенно уменьшает величину экспозиции. Так, в присутствии 1 мол. % 1-метокси-9,10-антрахинона скорость фотохимической деструкции ПВФ возрастает в 5 раз (рис. 1, кривая 5), увеличивая тем самым светочувствительность пленок до  $S_{0,2}=0,01 \text{ м}^2/\text{Дж}$ . Легирование сильными  $\pi$ -электроноакцепторами приводит к резкому увеличению скорости темновой деструкции [8].

Таким образом, параметры светочувствительных слоев на основе ПВФ свидетельствуют о возможности использования реакции фотоокислительной деструкции полимера для фотохимической записи оптической информации и для регистрации больших световых потоков ( $>10^{20}$  фотон/ $\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ) в спектральной области 250–350 нм. В отличие от аналогичных условий регистрации информации на слоях поли-9-винилкарбазола [9] для ПВФ не требуется остаточных количеств фотохимически активных растворителей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Смирнов В. И., Куроев Г. Н., Скворцова Г. Г. // Электроника органических материалов. М., 1985. С. 294.
2. Смирнов В. И., Бабушкин В. А., Куроев Г. Н., Черкасов Ю. А., Гайнцева Л. С. А. с. 1151914 СССР // Б. И. 1985. № 15.
3. Смирнов В. И., Куроев Г. Н., Черкасов Ю. А., Гайнцева Л. Л. // Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии, 1985. Т. 30. № 3. С. 192.
4. Daveloose D., Leterrier F. // Photochem. and Photobiology. 1978. V. 28. P. 23.
5. Рэнби Б., Рабик Я. // Фотодеструкция, фотоокисление, фотостабилизация полимеров/Под ред. Эмануэля Н. М. М., 1978. С. 100.
6. Верцимаха Я. Н., Кондратенко П. А., Курик М. В. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев, 1981. № 12. С. 73.
7. Богдан Л. С., Курик М. В., Сандул Т. А. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев, 1981. № 12. С. 85.
8. Gebus B., Knoesel R. // Makromolek. Chem. 1974. B. 175. S. 1439.
9. Курик М. В., Манжара В. С., Сироткина Е. Е. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев, 1979. № 10. С. 46.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
13.V.1988