

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дургарьян С. Г., Тепляков В. В., Кожухова И. Н., Странникова Л. Э. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 67.
2. Stannet V. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. № 1/2. Р. 215.
3. Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 49.
4. Odian G., Kruse R. L. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1969. № 22. Р. 691.
5. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
6. Странникова Л. Э., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1266.
7. Тепляков В. В., Иевлев А. Л., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 818.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
20.09.88

УДК 541(64+14):537.24

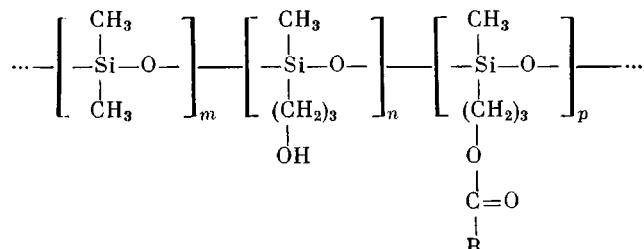
**Ю. С. Булышев, И. И. Пашкин, В. А. Тверской,
А. В. Ткачев**

ФОТОГЕНЕРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИСИЛОКСАНАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ

Изучена фотопроводимость полисилоксанов, содержащих в качестве боковых заместителей нитропроизводные флуоренона и дибензопиранона. Эффективность переноса носителей заряда определяется строением полимерной цепи, а эффективность фотогенерации – структурой хромофорной группировки. Величина фоточувствительности зависит от количества нитрогруппы, их положения в молекуле, а также от строения ароматического ядра хромофора. По спектральному порогу фотоэффекта обнаружено возрастание энергетической щели полимеров по мере увеличения степени нитрования заместителя.

К настоящему времени имеется значительное количество работ, посвященных исследованию механизмов фотопроводимости в органических полимерах, содержащих электронодонорные фрагменты [1, 2]. В то же время аналогичных исследований электроноакцепторных полимеров почти нет.

Нами изучена фотопроводимость новых полисилоксанов, содержащих электроноакцепторные группировки (нитропроизводные флуоренона и дибензопиранона), с общей формулой



Средняя ММ всех полимеров $\sim 3 \cdot 10^4$, значения m , n и p , а также структура бокового заместителя R приведены в табл. 1.

Полимеры получены ацилированием сополимера диметилсилоксана (0,25 мол. долей) и гидропропилсилоксана (0,75 мол. долей) хлорангидридами карбоновых кислот соответствующих соединений (например, для синтеза полимера IV использовали хлорангидрид 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты). Подробнее о синтезе полисилоксанов с нитроароматическими боковыми заместителями описан в работе [3].

Таблица 1

Структурные характеристики полимеров

Полимер	R	m	n	p
I		0,25	0,35	0,40
II		0,25	0,17	0,58
III		0,25	0,29	0,46
IV		0,25	0,40	0,35
V		0,25	0,34	0,41
VI		0,25	0,35	0,40

Таблица 2

Параметры, характеризующие фотопроводимость полимеров

Полимер	Φ , эл/квант	Φ_0	r_0 , нм	E_0 , эВ
I	$4,4 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
II	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,0085	2,00–2,25	2,53
III	$6,3 \cdot 10^{-3}$	0,025	2,00–2,25	2,63
IV	$2,5 \cdot 10^{-2}$	0,14	2,00	2,72
V	$1,6 \cdot 10^{-2}$	0,05	2,25–2,50	—
VI	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,08	2,25	—

Примечание. Значения Φ приведены при $\lambda=350$ нм и $F=10^6$ В/см.

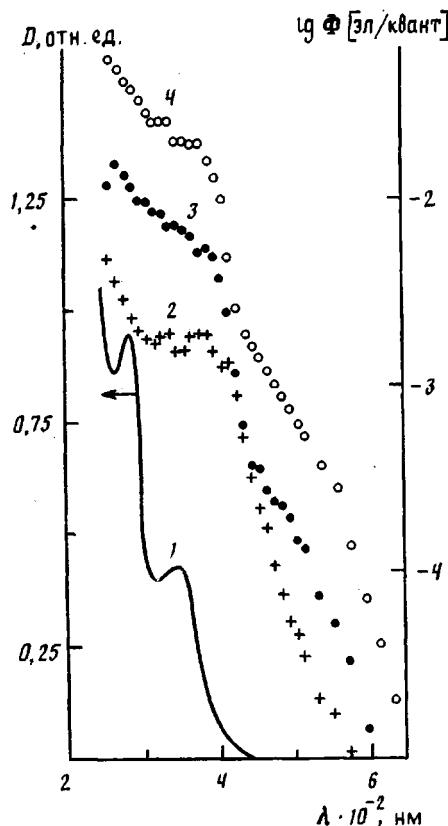


Рис.1

Рис. 1. Спектр оптического поглощения твердого слоя полимера IV толщиной 0,1 мкм (1) и спектры квантового выхода фотоэффекта полимеров II (2), III (3) и IV (4). Толщина слоев 2–3 мкм, $F=1,5 \cdot 10^6$ В/см

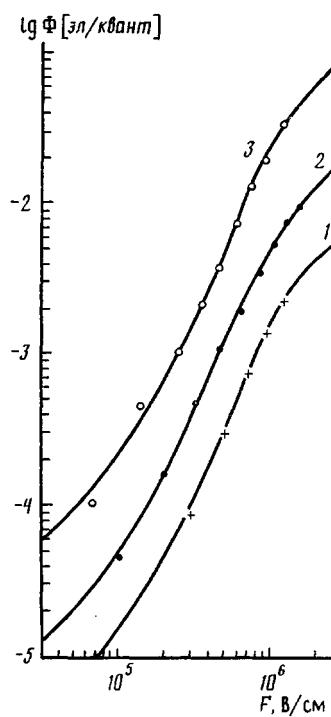


Рис. 2

Рис. 2. Полевые зависимости квантового выхода в образцах полимеров II (1), III (2) и IV (3). Толщина образцов 2–6 мкм, $\lambda=350$ нм. Сплошные линии – расчет по модели Онзагера с параметрами: $\Phi_0=0,093$ (1); 0,03 (2) и 0,14 (3). Для всех кривых $r_0=2,0$ нм и $\epsilon=3,3$

Фотопроводимость изучали по электрофотографической методике. Образцы в виде тонких пленок (толщиной 1–6 мкм) готовили поливом раствора полимера в диоксане на полированные алюминиевые подложки с последующей сушкой в течение 1 сут при комнатной температуре и 5–6 ч при 80–90°. Квантовый выход фотогенерации рассчитывали в соответствии с выражением

$$\Phi = -[\epsilon \epsilon_0 / e I_0 L] (dU/dt),$$

где dU/dt – скорость начального спада потенциала электрофотографического слоя при освещении; I_0 – интенсивность поглощенного света; L – толщина образца; ϵ – диэлектрическая проницаемость вещества; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума; e – заряд электрона.

Более подробно техника проведения экспериментов и использованная аппаратура описаны в работе [4].

Для измерений брали по 3–4 образца каждого полимера различной толщины. Пленки всех полимеров заряжались в коронном разряде до потенциалов $2 \cdot 10^6$ В/см и имели примерно одинаковую скорость темновой разрядки 1–2 В/с. Более высокая фоточувствительность полимеров при отрицательном поверхностном потенциале слоев свидетельствовала о преобладании электронной компоненты фототока над дырочной, т. е. они являлись полупроводниками n -типа.

Спектры квантового выхода фотоэффекта имеют резкий спад на краю поглощения полимеров (рис. 1), характерный для собственной фотопроводимости. При этом несобственная (фотостимулированная) генерация

носителей тока подавлялась проведением измерений при отрицательном поверхностном потенциале слоя, что исключало возможность полевой инъекции электронов из металлической подложки.

Полевые зависимости квантового выхода (рис. 2) удовлетворительно аппроксимируются онзагеровской моделью диссоциации ионных пар, создаваемых оптическим возбуждением [5, 6], согласно которой

$$\Phi(F) = \Phi_0 \cdot \Omega(r_0, F),$$

где Φ_0 — квантовый выход образования электронно-дырочных пар при освещении, а $\Omega(r_0, F)$ — вероятность диссоциации пары радиуса r_0 на свободные электрон и дырку в электрическом поле F .

Полученные при анализе спектральных и полевых зависимостей квантового выхода параметры, статистически усредненные по нескольким измерениям и по всем образцам каждого полимера, приведены в табл. 2.

Все изученные полимеры имеют примерно одинаковую темновую проводимость. Об этом свидетельствуют одинаковые скорости темновой разрядки слоев, а также близкие значения длины термализации r_0 , полученные из зависимостей $\Phi(F)$. В то же время различие в фоточувствительности полимеров достигает трех порядков. Следовательно, эффективность переноса носителей заряда определяется строением полимерной цепи (которая для всех шести полимеров одна и та же), а эффективность фотогенерации — структурой хромофорной группы.

Величина фоточувствительности в ряду полимеров I—IV закономерно возрастает (в ~ 40 раз при переходе от полимера I к полимеру II и далее в 3–4 раза по мере добавления каждой следующей нитрогруппы во флуореновый фрагмент). Аналогичный рост фотопроводимости обнаружен и в соответствующем ряду низкомолекулярных нитропроизводных флуорена [4], а также в нитропроизводных фенантридиона [7]. Причиной повышения фоточувствительности является, на наш взгляд, внутримолекулярное донорно-акцепторное взаимодействие между ароматическим ядром хромофорной группировки и NO_2 -группами.

Более низкая фоточувствительность полимера V по сравнению с полимером IV обусловлена, по-видимому, тем, что в хромофорной группировке полимера V две из трех нитрогрупп (в четвертом и пятом положениях) из-за стерических затруднений сильно развернуты относительно плоскости флуоренового ядра, что приводит к ослаблению их донорно-акцепторного взаимодействия с π -системой. Данные о геометрии молекул 2,4,5- и 2,4,7-тринитрофлуоренонов содержатся в работах [8, 9].

Полимеры III и VI содержат хромофоры, имеющие по две нитрогруппы. Поэтому втрое большая чувствительность полимера VI может быть связана с более высокой эффективностью фотогенерации, присущей дibenзопирановому хромофору, по сравнению с флуореновым.

Спектральные кривые квантового выхода фотогенерации изученных полимеров, как и в случае некоторых других органических полупроводников [6], в припороговой области спектра удовлетворительно аппроксимируются эмпирической зависимостью

$$\Phi(hv) \sim (hv - E_0)^{5/2},$$

где E_0 — спектральный порог собственной фотопроводимости; hv — энергия кванта. Значения E_0 некоторых полимеров, полученные в результате линейной экстраполяции зависимости $\Phi(hv)$ в координатах $\Phi^{2/5} - hv$ приведены в табл. 2.

Известно, что величина E_0 для органических молекулярных кристаллов типа антрацена является достаточно хорошим приближением адиабатической энергетической щели E_g между уровнями проводимости релаксированных носителей заряда противоположного знака [6]. По-видимому, это справедливо и в случае изученных нами полимеров, поскольку об-

щие закономерности фотопроводимости для соединений этих двух классов аналогичны.

Таким образом, обнаруженный нами систематический сдвиг спектрального порога фотоэффекта в ряду полимеров II—IV (табл. 2) означает увеличение энергетической щели. Этот факт согласуется с обнаруженым ранее гипсохромным смещением длинноволновой полосы поглощения флуоренона по мере увеличения степени его нитрования [4]. Причиной такого изменения оптических и фотоэлектрических свойств является, по-видимому, ослабление сопряжения бензольных ядер молекулы флуоренона между собой и с центральным пятичленным циклом при введении в нее электроакцепторных заместителей. Так, длина бифенильной связи между бензольными ядрами систематически возрастает при введении в молекулу флуоренона каждой последующей NO₂-группы: от 1,46 Å для 2-нитрофлуоренона [10] до 1,49 Å для 2,7-динитрофлуоренона [11] и 1,52 Å в случае 2,4,7-тринитрофлуоренона [9]. При этом если в первом случае длина бифенильной связи близка к стандартной длине ординарной углерод-углеродной связи в *sp*²-состоянии, характерном для сопряженных систем (1,474 Å), то в последнем приближается к длине связи алифатических (несопряженных) соединений (1,54 Å).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hatano M., Tanikawa K. // Progr. Organ. Coat. 1978. V. 6. № 1. P. 65.
2. Mort J. // Advances Phys. 1980. V. 29. № 2. P. 367.
3. Пашкин И. И., Школьник М. И., Евин И. А., Юдина Г. И., Тверской В. А., Копылов В. М., Андреевский А. М., Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Праведников А. Н., Дюмаев К. М. А. с. 976421 СССР // Б. И. 1982. № 43.
4. Булышев Ю. С., Каширский И. М., Синицкий В. В., Андреевский А. М., Поплавский А. Н., Дюмаев К. М. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 1. С. 43.
5. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. № 8. P. 554.
6. Силиньш Э. А., Курик М. В., Чапек Б. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. Рига, 1988. 332 с.
7. Булышев Ю. С., Каширский И. М., Андреевский А. М., Поплавский А. Н., Дюмаев К. М. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 10. С. 1328.
8. Семидетко О. В., Четкина Л. А., Бельский В. К., Поплавский А. Н., Андреевский А. М., Дюмаев К. М. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 299. № 2. С. 375.
9. Dorset D. L., Hybl A., Ammon H. L. // Acta Crystallogr. B. 1972. V. 28. № 11. P. 3122.
10. Фурманова Н. Г., Андрианов В. И., Андреевский А. М., Поплавский А. Н. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 1. С. 82.
11. Baughman R. G. // Cryst. Struct. Commun. 1982. V. 11. № 2. P. 479.

Иркутский государственный
университет

Поступила в редакцию
27.09.88

УДК 541.64:542:391

О. Н. Кузнецова, Н. И. Аввакумова

ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛАМИНА НА ПОЛИМЕРИЗАЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

С помощью полуэмпирического квантово-химического метода полного пренебрежения дифференциальным перекрыванием ППДП/2 исследовано влияние комплексообразования метакриловой кислоты с диэтиламином в толуоле, диоксане, воде на реакционную способность двойной связи в молекуле метакриловой кислоты. Проведено сопоставление теоретических результатов с экспериментальными.

Комплексно-радикальная полимеризация позволяет в широких пределах управлять внутримолекулярной структурой сополимеров и эффективно воздействовать на свойства образующихся полимеров.