

© 1990 г. Ю. П. Гетманчук, Н. Е. Загданская, Р. Н. Кузьмин,
И. Н. Ицковская, А. И. Глущенко

КАТИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
9-АНТРАЦЕНИЛГЛИЦИДИЛОВОГО ЭФИРА
И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СООЛИГОМЕРОВ

Статья посвящена синтезу и исследованию фотоэлектрических свойств антраценодержащих соолигомеров. В качестве исходных антраценодержащих мономеров выбраны его эпоксидные производные, которые позволяют избежать ингибиравание процесса полимеризации, что свойственно полимеризации винильных производных антрацена. Исследованы полупроводниковые свойства синтезированных гомо- и соолигомеров.

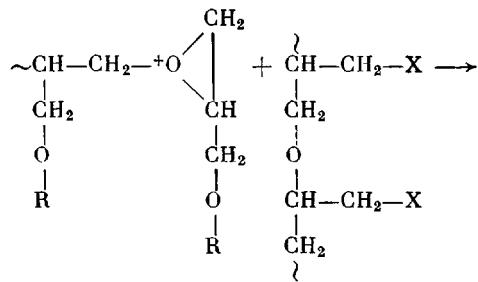
Антрацен и его низкомолекулярные производные обладают уникальными фотохимическими и фотоэлектрическими свойствами, нашедшими практическое применение [1]. В то же время полимеры и олигомеры с антраценовыми заместителями в цепи традиционно считаются малодоступными соединениями. Связано это с тем, что при полимеризации винильных производных антрацена по любому механизму (радикальному, анионному или катионному) происходит изомеризация активного центра с образованием более устойчивых его состояний в положении 10 ядра антрацена. Все это ведет, с одной стороны, к частичному ингибированию процесса, с другой — к появлению в полимерной цепи аномальных звеньев с частично утраченной ароматичностью, что значительно ухудшает фотоэлектрические свойства таких полимеров.

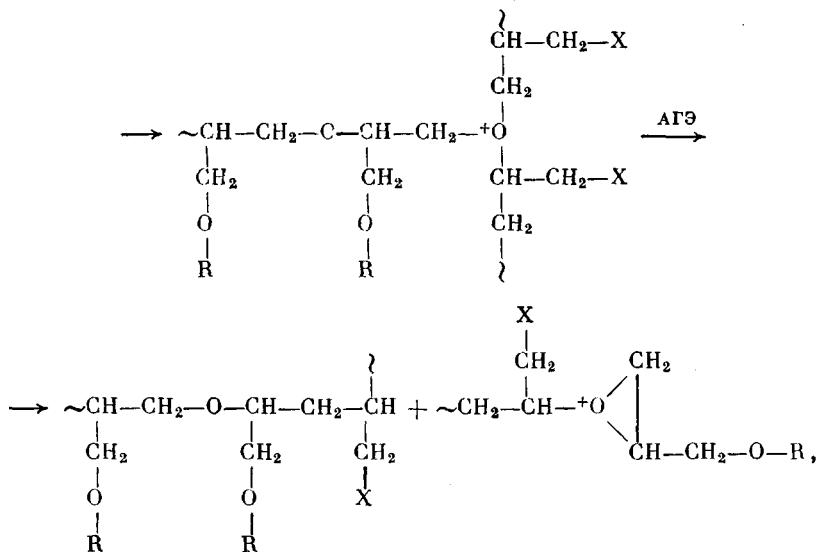
При полимеризации эпоксидных производных антрацена [2] изомеризация активных центров не происходит благодаря высокой устойчивости оксониевых ионов. При этом аномальные звенья полностью отсутствуют и ингибирования не происходит.

Настоящая работа посвящена катионной сополимеризации 9-антраценилглицидилового эфира (АГЭ) с глицидилкарбазолом (ГК), эпихлоргидрином (ЭХГ), фенилглицидиловым (ФГ), аллилглицидиловым (АГ) и *n*-бутилглицидиловым (БК) эфирами.

Сополимеризацию проводили в присутствии эфирата трехфтористого бора (ЭТБ) при 20° в течение 24 ч. Соолигомеры высаждали в метанол. Состав соолигомеров при различных соотношениях компонентов определяли с помощью элементного анализа и спектров ПМР.

Кроме статистических соолигомеров получили блок-соолигомеры методом передачи цепи на олигомер с разрывом. В качестве передатчика цепи использовали олигомер эпихлоргидрина, полученный в присутствии ЭТБ при 20° в течение 48 ч, а также олигомер оксипропиленгликоля с $M=420$ и 1030, выпускавший промышленностью. В присутствии этих олигомеров осуществляли полимеризацию АГЭ по следующей схеме:





где $\text{X}=\text{H}, \text{Cl}$; $\text{R}=9\text{-антрацинил}$.

Процесс идет статистически и образуется смесь, формально соответствующая одному из вариантов приведенной выше формулы. С помощью ПМР-спектров доказано, что полимеризация идет без участия положения 10 антраценового ядра. В ароматической области (7–8,5 м. д.) имеется три уширенные сигналы с соотношением интенсивностей 3 : 2 : 4, что аналогично соотношению интенсивностей сигналов для мономера АГЭ. Из этого следует, что выделенный продукт — монозамещенный по антрацену олигомер, поскольку в случае образования дизамещенного продукта наблюдалось бы исчезновение сигнала одного из ароматических протонов. Молекулярные массы олигомеров — от 800 до 1200.

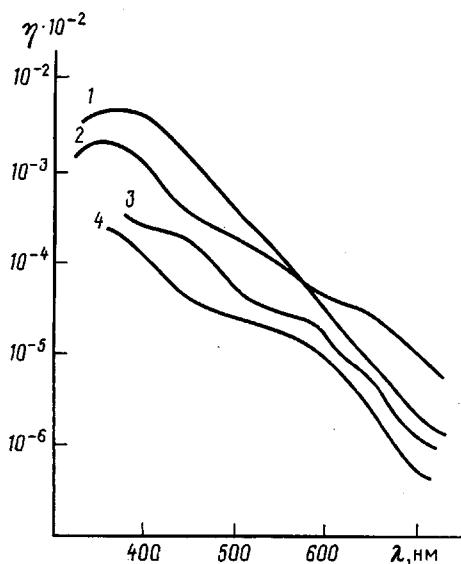
Полупроводниковые свойства синтезированных материалов исследовали в режиме фотостимулированной разрядки незамкнутого плоского конденсатора с положительно заряженной свободной поверхностью [3]. При освещении полимерного слоя в нем возникает фотопроводимость, вследствие чего потенциал V начинает изменяться. Плотность фототока связана со скоростью спада потенциала dV/dt выражением

$$j = (\varepsilon \varepsilon_0 / d) \frac{dV}{dt}, \quad (1)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость полимера, ε_0 — постоянная вакуума, d — толщина слоя. Квантовая эффективность фотогенерации электронно-дырочных пар может быть определена по формуле

$$\eta_\lambda = \frac{1}{e} j/L \quad (2)$$

Здесь e — заряд электрона, $L \left(\frac{\text{фотон}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}} \right)$ — количество поглощенного слоем излучения заданной длины волны λ . На рисунке показаны зависимость квантовой эффективности от длины волны возбуждающего света в соолигомере АГЭ — ГК (соотношение 1 : 1) в сравнении с гомополимерами полизоксипропилкарбазола (ПЭПК) и ОАГЭ, а также механической смесью ПЭПК : ОАГЭ = 1 : 1. Все олигомеры были сенсибилизированы к длинноволновой области спектра введением легирующих добавок тринитрофлуоренона (ТНФ). В области длин волн $\lambda < 575$ нм квантовая эффективность генерации, а, следовательно, и подвижность носителей в ОАГЭ несколько ниже, чем в ПЭПК. Это, по-видимому, связано с тем, что эффективное рас-



Зависимость квантовой эффективности фотогенерации носителей заряда η от длины волны возбуждающего света.
 1 – ПЭПК, 2 – ОАГЭ, 3 – сополимер АГЭ : ГК = 1 : 1, 4 – механическая смесь ПЭПК : ОАГЭ = 1 : 1

стояние между отдельными хромофорами в ОАГЭ больше. В области $\lambda > 575$ нм начинает сказываться различие в энергиях возбуждения комплексов. В ОАГЭ : ТНФ она существенно ниже, поэтому у антраценсодержащего олигомера η_λ оказывается более высоким. Низкие значения квантовой эффективности в соолигомере АГЭ – ГК, очевидно, обусловлены различиями в энергиях ионизации мономерных звеньев АГЭ и ГК. В результате даже в пределах одной олигомерной молекулы возникает дополнительная разупорядоченность с соответственным уменьшением эффективности фотогенерации и дрейфовой подвижности носителей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. М., 1970. С. 696.
2. Гетманчук Ю. П., Ицковская И. Н., Манжара В. В. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 20. С. 130.
3. Электреты // Под ред. Сесслера Г. М. М., 1983. С. 486.

Киевский государственный
университет им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
13.10.89

УДК 541.64:539.2

© 1990 г. О. Г. Новикова, Ю. А. Шангин, А. Д. Яковлев,
С. А. Честнаков, С. В. Козлов

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОЛИГОМЕРНЫМ КАУЧУКОМ

Исследована возможность коллоидно-химического модифицирования ПЭНП в водной суспензии. На примере смесей ПЭ с 1,4-цис-бутадиено-ым каучуком показаны некоторые аспекты совместимости компонентов. Методами ИК-спектроскопии, дифференциальной термографии, сканирующей электронной микроскопии изучено влияние олигомерного каучука на кристаллизацию ПЭ. Выявлено воздействие модификатора на морфологию кристаллической структуры полимера, что связывали со сложным взаимодействием компонентов – адсорбционным в водной суспензии и диффузионным в процессе термообработки композиции.

Регулирование надмолекулярной структуры полимеров введением малых добавок модификаторов позволяет направленно изменять их свойства. Имеются многочисленные сведения о модификации ПЭ каучуком.