

УДК 541.64 : 547.245

© 1991 г. Л. Л. Гайнцева, Г. Н. Куро, В. П. Барышок,
Н. Ф. Лазарева, Г. И. Рыбалко, В. И. Гайдялис,
А. И. Гирджюша, Л. С. Романенко

**СОПОЛИМЕРЫ 9-ВИНИЛКАРБАЗОЛА
С КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ ВИНИЛЬНЫМИ
МОНОМЕРАМИ**

Получены новые сополимеры 9-винилкарбазола с кремнийорганическими винильными соединениями, оценена относительная реакционная способность мономеров и микроструктура сополимеров. Показано, что некоторые из синтезированных сополимеров обладают сравнимой с поливинилкарбазолом фоточувствительностью, но имеют лучшие механические свойства и поэтому могут быть рекомендованы в качестве материалов для записи информации.

Фоточувствительные пленки поли-9-винилкарбазола (ПВК) из-за низкой пластичности и адгезионной прочности не могут непосредственно использоваться для записи и хранения оптической информации. Улучшения пленкообразующих свойств фотопроводника можно добиться введением в его полимерную цепь звеньев различных пластифицирующих мономеров. Это, однако, почти всегда сопряжено с ухудшением фотоэлектрических характеристик образцов [1, 2].

В настоящей работе с целью создания высокочувствительных карбазолисодержащих полимеров с удовлетворительными физико-механическими свойствами осуществлен синтез сополимеров 9-винилкарбазол (ВК) с рядом винильных кремнийорганических мономеров. Изучена кинетика процесса, определены значения констант относительной активности сомономеров (r_1 и r_2) и величины Q , e . Установлено, что образцы полученных сополимеров обладают повышенной адгезионной прочностью, высокой собственной фоточувствительностью, легко сенсибилизируются и могут быть рекомендованы для применения в качестве фотопроводящих компонентов органических регистрирующих сред.

Исходные мономеры: триметилвинилсилан [3] (ТМВС) $n_D^{20}=1,3910$, $d_4^{20}=0,6903$, $T_{кип}=54,4^{\circ}/754$ мм рт. ст.; винилтриэтоксисилен [4] (ВТЭС) $n_D^{25}=1,3960$, $d_4^{20}=0,9027$, $T_{кип}=62-63^{\circ}/20$ мм рт. ст.; метилвинилдиэтоксисилен [5] (МВДЭС) $n_D^{20}=1,4000$, $d_4^{20}=0,8580$, $T_{кип}=133-134^{\circ}$; 1-винилсилатран [6] (ВС) $T_{пл}=163-165^{\circ}$; 2,6-диметил-2-винил-1,3-диокса-6-аза-2-сидациклооктан [7] (МВОСЦ) $n_D^{20}=1,4625$, $d_4^{20}=0,9943$, $T_{кип}=66-68^{\circ}/3$ мм рт. ст. и ВК [8] $T_{пл}=65^{\circ}$ получали по известным методикам. Растворители и ДАК ($T_{пл}=103^{\circ}$) очищали обычными способами.

Сополимеризацию проводили в ампулах в среде бензола при 70° в течение 6 ч. Содержимое ампул перед заполнением дважды дегазировали в вакууме ($p_{ост}=3 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.) при замораживании (-196°). Соотношение мономеров варьировали в пределах 5 : 95 – 95 : 5 мол. %. Концентрация ДАК во всех случаях составляла 2 вес. % от массы сомономеров.

Продукты реакции дважды переосаждали в метанол и сушили при 50° . Составы сополимеров рассчитывали по данным элементного анализа. Константы относительной активности вычисляли по уравнению Келена – Тюдоша.

Спектры ЯМР ^{13}C снимали в хлороформе при 20° (стандарт ГМДС) на приборе «TESLA BS-567».

Электрофотографическую (ЭФ) чувствительность несенсибилизованных и сенсибилизованных 2,4,7-тринитрофлуореноном (ТНФ) и пирилиевой солью (ПС) пленок (4 мкм) сополимеров исследовали по методике [9] при напряженности поля $E=7,5 \cdot 10^5$ В/см и положительном поверхностном потенциале. Образцы ЭФ-пленок готовили методом полива толуольных растворов смесей сополимеров и сенсибилизаторов на металлизированные лавсановые подложки с последующим высушиванием при 20° в течение 48 ч.

Таблица 1

Химические сдвиги ЯМР ^{13}C винильных производных карбазола, силанов и силатрана ($\text{CH}_2=\text{CHR}$)

Мономер	R	C_α , м.д.	C_β , м.д.	Δ , м.д.
ТМВС	$-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	140,6	131,3	9,3
ВТЭС	$-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{H}_5)_3$	136,9	129,95	6,35
МВДЭС	$-\text{SiCH}_3(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	134,63	133,69	0,94
ВС	$-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	140,56	128,98	11,58
МВОСЦ	$-\text{SiCH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NCH}_3$	136,72	131,46	4,27
ВК	$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}-$	129,81	101,08	29,79

Таблица 2

Константы сополимеризации ВК (M_1) и кремнийорганических винильных мономеров (M_2)

M_2	r_1	r_2	$1/r_1$	$r_1 r_2$	Q	e
ТМВС	7,73	0,56	0,13	4,33	0,06	-0,19
ВТЭС	5,17	0,68	0,19	3,52	0,10	-0,28
МВДЭС	7,92	0,63	0,12	4,99	0,06	-0,12
ВС	1,62	0,50	0,62	0,81	0,23	-1,47
МВОСЦ	3,91	0,65	0,26	2,54	0,16	-0,73

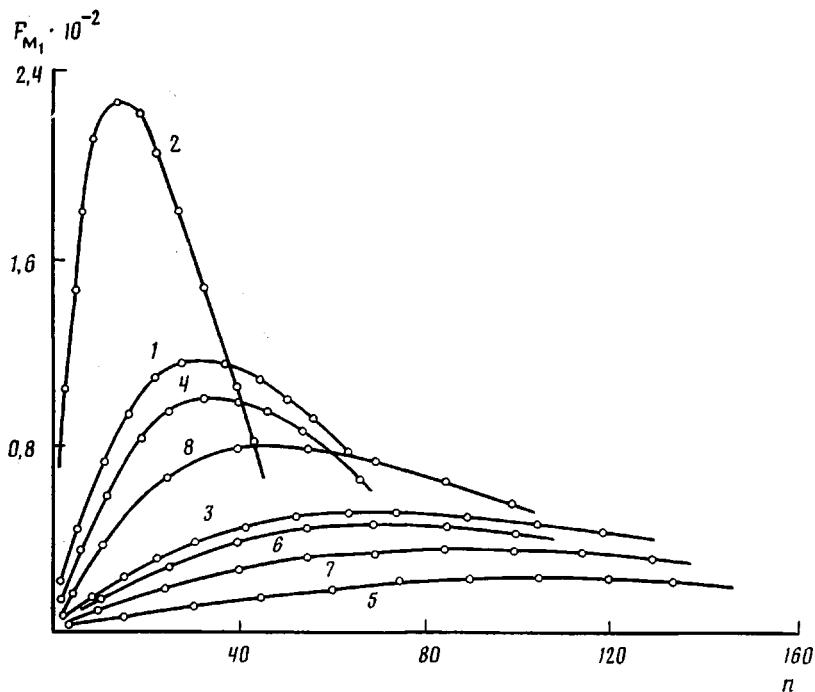
Адгезионную прочность полимеров определяли методом решетчатых надрезов [10].

Полярность двойных связей в исследуемых винильных производных силанов и силатранов, мерой которой может служить величина $\Delta=\delta\text{C}_\alpha-\delta\text{C}_\beta$, существенно ниже, чем у ВК (табл. 1). Отмеченный факт, а также сильное слабопольное смещение сигналов C_β в спектрах ЯМР ^{13}C ТМВС, ВТЭС, МВДЭС, ВС и МВОСЦ свидетельствуют о пониженной активности их в реакциях радикальной полимеризации. Действительно, в силу специфики электронного строения, стерической затрудненности и склонности к реакциям передачи цепи [11] исследуемые кремнийорганические мономеры (ТМВС, ВТЭС и ВДЭС) либо образуют олигомеры ($\bar{M}_n=500-1000$) с низкой конверсией (2–10 вес. %), либо вообще не вступают в реакцию радикальной гомополимеризации (ВС, МВОСЦ). В то же время они сравнительно легко вовлекаются в совместную полимеризацию более активным в радикальных условиях ВК [12].

Для эмпирической оценки вклада электронного строения и структуры кремнийорганических винильных мономеров в процесс сополимеризации с ВК вычислены значения их констант относительной активности (r_1, r_2) и величины Q, e (табл. 2).

Как видно из таблицы, винилсиланы и МВОСЦ по сравнению с ВС менее активны в сополимеризации с ВК. Варьирование заместителей у тетраэдрического атома кремния слабо влияет на полярность связи $\text{C}=\text{C}$, удельную активность мономеров Q и их относительную активность ($1/r_1$) к радикалу ВК. Более существенный вклад в реакционную способность винильной группы вносит силатрановый цикл в мономере ВС. Это, вероятно, обусловлено тем, что при переходе атома кремния из тетра-в пентакоординированное состояние сильно возрастает электронодонорность силатранильного заместителя [13, 14] и как следствие – полярность связи $\text{C}=\text{C}$ в ВС.

Сополимеризация ВК с ВС близка к идеальной ($r_1/r_2 \approx 1$) с малой склонностью к чередованию звеньев в макроцепи. Заметное отклонение r_1/r_2 от единицы для винилсиланов и МВОСЦ свидетельствует о преимущественном протекании блочной сополимеризации с ВК. Расчет внутримолекулярного распределения звеньев в макроцепи (рисунок) для исход-



Кривые распределения звеньев ВК (мол. доли) в сополимерах: 1 – ВК – ВС (0,9484), 2 – ВК – ВС (0,8736), 3 – ВК – МВОСЦ (0,9337), 4 – ВК – МВОСЦ (0,9043), 5 – ВК – ТМВС (0,9800), 6 – ВК – ТМВС (0,9697), 7 – ВК – ВТЭС (0,9580), 8 – ВК – ВТЭС (0,9462)

ных смесей, содержащих 95 (кривые 1, 3, 5, 7) и 90 мол. % ВК (кривые 2, 4, 6, 8) показывает, что в исследуемых сополимерах преобладают блочные структуры с количеством звеньев $VK > 10$ и вероятностью образования их $t M_1 M_1 \geq 88\%$. Так, в сополимере ВК с ВС (кривая 1) максимальные мольные доли звеньев ВК в блоке ($n=20-40$) равны $F_{M_1} \approx 0,012$. Увеличение концентрации ВС в исходной смеси с 5 до 10 мол. % (кривая 2) приводит к снижению числа звеньев ВК до 10–20 с одновременным возрастанием их максимальной доли в макромолекуле ($F_{M_1} = 0,02-0,023$). Аналогичная картина наблюдается и для сополимеров ВК с другими исследованными мономерами (кривые 3–8), причем мольные доли звеньев ВК в них ниже, но количество его звеньев в блоках больше (40–140).

Независимо от особенностей формирования макромолекул в полученных сополимерах не нарушаются условия перекрывания π -орбиталей карбазольных хромофоров [15, 16]. В отличие от сополимеров с прерванной последовательностью карбазольных звеньев в цепи [17, 18] они обладают повышенной ЭФ-чувствительностью ($S_{0,5}=0,3-0,4 \text{ м}^2/\text{Дж}, \lambda=340 \text{ нм}$), сопоставимой с ПВК ($S_{0,5}=0,5 \text{ м}^2/\text{Дж}, \lambda=340 \text{ нм}$). Величины спектральной ($S_{0,5}^\lambda$) и интегральной ($S_{0,5}^I$) чувствительностей сенсибилизованных ТНФ и ПС образцов сополимеров находятся также на уровне ЭФ-чувствительности сенсибилизованных пленок ПВК (табл. 3).

Снижение фоточувствительности отмечается лишь у образцов сополимеров ВК с ВС, где средняя длина Z_1 , звеньев в цепи менее пяти. Низкая чувствительность сенсибилизованных образцов сополимеров ВК с МВОСЦ связана, вероятно, с ингибирующим действием sp^3 -гибридизованного атома азота на сенсибилизатор.

Таким образом, сополимеры ВК с кремнийорганическими мономерами (ТМВС, ВТЭС и МВДЭС) обладают высокими значениями $S_{0,5}^I$ и $S_{0,5}^\lambda$, лучшей (2 балла) по сравнению с ПВК (3–4 балла) адгезионной прочностью и могут использоваться в производстве фототермопластических и ЭФ-регистрирующих сред.

Таблица 3

**Фотоэлектрические параметры и средняя длина звеньев ВК (Z_1)
и кремнийорганических мономеров (Z_2) в сополимерах**

Фоточувствительный слой	ВК в сополимере, моли	Средняя длина звена		[THF] = 3 мол. %			[PC] = 1 мол. %		
		Z_1	Z_2	ΔU^* , %	$S_{0,5}^{II}$, лк ⁻¹ с ⁻¹	S_{480}^{II} , м ² /Дж	ΔU^* , %	$S_{0,5}^{II}$, лк ⁻¹ с ⁻¹	S_{480}^{II} , м ² /Дж
ВК – ТМВС	0,8656 0,9800	8,7 148,2	1,6 1,0	4,7 12,1	2,5 4,0	4,4 6,7	15,0 28,6	4,9 7,2	7,5 17,6
ВК – ВТЭС	0,6438 0,9103 0,9580	6,2 47,5 50,2	1,7 1,1 1,0	0,5 4,7 5,3	0,5 2,5 3,3	1,1 4,8 5,4	25,0 16,4 18,2	2,1 4,0 5,1	3,6 7,8 11,8
ВК – МВДЭС	0,9052 0,9442 0,9643	8,6 24,8 72,5	1,6 1,0 1,0	2,4 2,5 5,0	3,1 4,4 5,1	5,1 8,1 6,6	26,0 35,0 26,5	7,4 10,0 8,7	13,4 14,4 16,2
ВК – ВС	0,7752 0,8736 0,9484	2,6 15,6 31,8	1,5 1,1 1,0	10,0 9,0 5,3	0,03 6,6 5,0	0,54 5,1 5,7	— 3,05 13,8	— 5,0 8,6	— 7,0 13,0
ВК – МВОСЦ	0,7780 0,9337	4,9 75,3	1,6 1,0	12,6 5,6	0,2 3,2	0,24 3,4	3,9 3,1	0,03 0,25	0,045 0,37
ПВК	1,0000	—	—	10,0	4,5	7,5	32,8	5,0	12,2

* Темновой спад поверхностного потенциала за 1 мин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamoto K., Kamo K., Mira K., Kasabayashi S., Mikawa H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1973. V. 46. № 9. P. 2883.
2. Соколов Н. И., Баженов М. Ю., Бекичева Л. И., Дзесова Ф. К. // Функциональные основы оптической памяти и среды. Киев, 1981. № 12. С. 130.
3. Петров А. Д., Миронов В. Ф., Глухов В. Г. // Журн. общ. химии. 1957. Т. 27. № 6. С. 1535.
4. Nagel R., Tamborski C., Post H. W. // Organ. Chem. 1951. № 16. P. 1758.
5. Cohen M., Ladd J. R. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 4. P. 988.
6. Frye C. L., Vogel G. E., Hall J. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1961. V. 83. № 4. P. 996.
7. Воронков М. Г., Кузнецов А. Л., Мирков Р. Г., Штернберг Б. З., Рахлин В. И. // Журн. общ. химии. 1985. Т. 55. № 5. С. 1038.
8. Трофимов Б. А., Михалева А. И., Нестеренко Р. Н., Сироткина Е. Е. // Тез. докл. I Совещ. по химреактивам Северо-Кавказского региона. Махачкала, 1988. С. 208.
9. Гренишин С. Г. Электрофотографический процесс. М., 1970. С. 118.
10. Карякина М. И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий. М., 1989. С. 133.
11. Лаврушин Б. Д., Чернявская Н. А., Туманский Б. А. // Тез. докл. конф. «Радикальная полимеризация». Горький, 1989. С. 67.
12. Курох Г. Н., Троценко Л. И., Гайнцева Л. Л., Суслова Е. Н., Турчанинов В. К., Скворцова Г. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 66.
13. Duneshrad A., Eaborn C., Kialton D. P. M. // J. Organomet. Chem. 1975. V. 85. № 1. P. 35.
14. Воронков М. Г., Бродская Э. И., Беляева В. В., Кашик Т. В., Барышок В. П., Ярош О. Г. // Журн. общ. химии. 1986. Т. 56. № 3. С. 621.
15. Williams D. T., Limbard W. W., Person T. M., Goedde A. O., Yanus J. F. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 4. P. 1501.
16. Okamoto K., Hayai A., Kasabayashi S. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1976. V. 14. № 4. P. 869.
17. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнёв А. В. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982.
18. Чайссер М. Г., Ванников А. В. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 17. М., 1982. С. 144.

**L. L. Gaintseva, G. N. Kurov, V. P. Baryshok, N. F. Lazareva,
G. I. Rybalko, V. I. Gaidyalis, A. I. Girdzhyushas,
L. S. Romanenko**

**COPOLYMERS OF 9-VINYLCARBAZOLE WITH ORGANOSILICON
VINYL MONOMERS**

S u m m a r y

New copolymers of 9-vinylcarbazole with organosilicon vinyl compounds have been synthesized, the relative reactivity of monomers and microstructure of copolymers have been evaluated. Some of the synthesized copolymers are shown to have the photosensitivity close to that of polyvinylcarbazole, but the better mechanical properties and therefore can be recommended as materials for the information record.