

ПВТ, в водно-ацетонитрильных смесях. Из тройных фазовых диаграмм (рис. 2) МПВТ – вода – ацетонитрил видно, что увеличение содержания N–H-групп в конечном продукте сопровождается расширением области существования однофазной системы. Если МПВТ, не содержащий N–H-группы, растворим в ацетонитриле с небольшой примесью воды, то МПВТ, содержащий 8,9 мол.% ионогенных звеньев, по способности растворяться в данной системе незначительно уступает исходному ПВТ.

Приведенные выше факты свидетельствуют о существенном влиянии степени превращения реакции модификации полимера на свойства конечного продукта и показывают возможность подбора растворителей и пластификаторов для МПВТ посредством изменения гидрофильно-гидрофобного баланса в полимерной цепи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Анненков В. В., Верещагин Л. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.
2. Бычкова Т. И., Изюмников А. Л., Работнова Е. Н., Цайлингольд В. Л., Ермакова В. Д., Кригер А. Г., Фрончек Э. В. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 456.
3. Кижняев В. Н., Круглова В. А., Ратовский Г. В., Протасова Л. Е., Верещагин Л. И., Гареев Г. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 765.
4. Masanory Hara, Jhi-Li Wu, Lee A. H. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2214.
5. Эскин В. Е., Мазарик С. Я., Жураев У. Б., Рудковская Г. Д. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2219.
6. Асатрян Г. Г., Карапетян З. А., Асратян Т. В., Смирнов Б. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 537.
7. Тагер А. А., Сафонов А. П., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Тагарова Л. А., Кашик Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2421.
8. Сафонов А. П., Тагер А. А., Войт В. В., Лопырев В. А., Ермакова Т. Г., Тагарова Л. А., Шаглаева Н. С. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2360.

Иркутский государственный университет

Поступила в редакцию
26.12.90

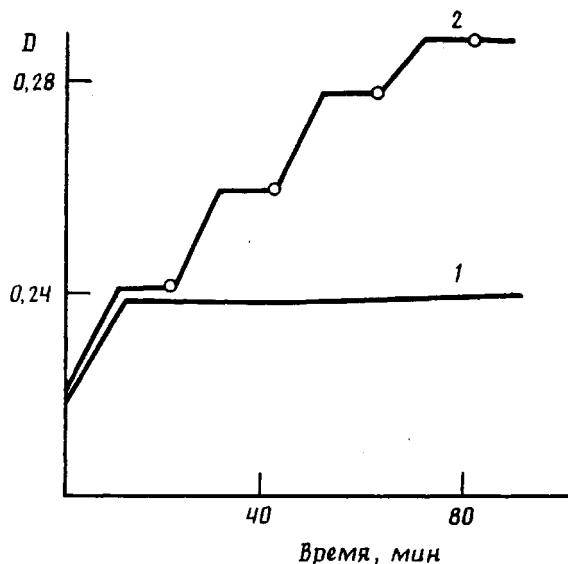
УДК 541(49+64) : 539.199

© 1991 г. Л. Я. Танцюра, В. М. Комко

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОДВИЖНОСТИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ В КАРБАЗОЛИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

Исследовано влияние режимов высушивания пленок, приготовленных из толуольного раствора поли-N-эпоксипропилкарбазола, сенсибилизированного 2,4,7,9-тетранитро-9-флуореноном, на образование донорно-акцепторных комплексов между карбазольными ядрами и молекулами сенсибилизатора. Многократное чередование высушивания с выдержкой пленок в парах толуола приводит к увеличению концентрации комплексов, что связывается с увеличением молекулярной подвижности пленок.

Полимеры, содержащие в боковых привесках карбазольные кольца, применяются при изготовлении реверсивных регистрирующих сред в электрографии и голограммии [1,2]. Среди карбазолилсодержащих полимеров (КП) одним из наиболее известных является поли-N-эпоксипропил-



Зависимость оптической плотности пленки ПЭПК:ТЕНФ на $\lambda=520$ нм от времени высушивания: 1 – непрерывное высушивание (363 К), 2 – чередование высушивания с выдержкой в парах толуола. Кружками отмечены моменты, когда образец помещали в пары толуола

карбазол (ПЭПК). Собственное поглощение и фоточувствительность ПЭПК обусловлены наличием карбазольного кольца и находятся при $\lambda < 360$ нм. Спектральная сенсибилизация ПЭПК к видимому свету осуществляется введением электроноакцепторных добавок, образующих с карбазольными ядрами комплексы с переносом заряда, или донорно-акцепторные (ДА) комплексы, благодаря чему в спектре поглощения появляется полоса в области 440–680 нм. Проведенные ранее исследования [3, 4] показали, что не все молекулы донора и акцептора электронов образуют ДА-комплексы, т. е. пленки содержат как ДА-комплексы, так и свободные молекулы донора и акцептора электронов. Представляет интерес выяснить, как влияет молекулярная подвижность в пленках КП на процесс формирования ДА-комплексов.

Для приготовления пленок использовали 5%-ный толуольный раствор ПЭПК, сенсибилизованный 3 мас. %, 2,4,7,9-тетранитро-9-флуореноном¹ (ТЕНФ). Среднечисленные значения ММ полимера составляют 800–900. Область температур стеклования 343–378 К. ПЭПК и ТЕНФ растворяли в толуоле отдельно, затем растворы сливали и фильтровали от случайных примесей. Полученный раствор наносили на стеклянные подложки с проводящим покрытием двуокиси олова. Исследования проводили на образцах двух серий. Образцы первой серии готовили при непрерывном высушивании в термошкафу (363 К). При приготовлении второй серии образцов процесс высушивания в термошкафу чередовали с помещением образцов в атмосферу насыщенных паров толуола. Время нахождения образца в парах толуола выбирали с помощью микрointерферометра Линника. Контролируя поверхность пленки, определяли время воздействия паров толуола, при котором наблюдалось смещение интерференционных полос от поверхности пленки и стеклянной подложки, покрытой двуокисью олова. Толщина пленки после высушивания составляла 3–5 мкм.

¹ ПЭПК и ТЕНФ синтезированы в Институте физико-органической химии и углеводородной химии АН УССР.

На рисунке изображен график изменения оптической плотности пленки на $\lambda=520$ нм от времени высушивания для различных режимов. Как видно, при непрерывном высушивании (кривая 1) величина оптической плотности D уже после 10 мин сушки достигает насыщения, и дальнейшее высушивание не приводит к росту D . В то же время, если при прекращении роста D (кривая 2) образец поместить в атмосферу паров толуола, а затем продолжить высушивание в термошкафу, то наблюдается повышение оптической плотности пленки до момента достижения состояния нового насыщения. Чередуя высушивание в термошкафу и выдержку в парах толуола многократно, достигают состояния, при котором величина D будет иметь максимально возможное для данного образца значение.

Для объяснения полученных результатов можно предположить следующее. Чтобы объемные молекулы ПЭПК и ТЕНФ образовали ДА-комплекс, они должны быть ориентированы относительно друг друга таким образом, чтобы существовала вероятность одному из π-электронов молекулы донора электронов (ПЭПК) находиться на пустой молекулярной орбите молекулы акцептора электронов (ТЕНФ). При удалении растворителя во время сушки образца в первую очередь образуют ДА-комpleксы те молекулы донора и акцептора электронов, взаимное расположение которых наиболее благоприятно для этого. По мере высушивания число таких молекул уменьшается и процесс комплексообразования достигает насыщения (кривая 1). При высушивании пленка обедняется растворителем не равномерно по толщине; это приводит к формированию на ее поверхности слоя с повышенной плотностью, препятствующего удалению остатков растворителя. Последующая выдержка образца в атмосфере насыщенных паров толуола увеличивает молекулярную подвижность пленки, благодаря чему часть оставшихся свободных молекул донора и акцептора электронов занимает положение, благоприятное для комплексообразования, а разрыхление поверхностного слоя способствует удалению растворителя из внутренних слоев пленки. Это приводит к тому, что величина оптической плотности в области поглощения ДА-комплекса опять растет, выходя со временем высушивания на следующую «полочку» с более высокой оптической плотностью (кривая 2).

Таким образом, из проведенных исследований видно, что чередование высушивания пленки КП, сенсибилизированной электроно-акцепторной добавкой, с выдержкой в парах растворителя приводит к росту оптической плотности в области поглощения ДА-комплекса, что связывается с повышением концентрации ДА-комплекса благодаря увеличению молекулярной подвижности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Азилов Г. В. Органическая электрофотографическая пленка. М., 1985. С. 103.
2. Гетманчук Ю. П., Соколов Н. И. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Вып. 14. Киев, 1983. С. 11.
3. Weiser G. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. № 12. P. 5028.
4. Танциура Л. Я. // Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Вып. 20. Киев, 1989. С. 20.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступила в редакцию
28.12.90