

УДК 541.64:535.3:547.553

СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИХИНАЗОЛОНОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКИХ И ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ¹

© 2008 г. Г. И. Носова, Н. А. Соловская, К. А. Ромашкова,
А. В. Якиманский, Е. А. Александрова, В. В. Кудрявцев

*Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31*

Поступила в редакцию 24.04.2007 г.

Принята в печать 18.01.2008 г.

Синтезированы растворимые полиимиды, содержащие в качестве заместителей при имидном атоме азота остатки трифениламина, и полихиназолонны с дифенилоксидными, дифенилпропановыми, бензимидазольными, бензоксазольными, бензтиазольными, оксадиазольными и трифениламиновыми фрагментами в диаминой компоненте повторяющегося звена. Спектроскопическое изучение полихиназолоннов указывает на их способность к донорно-акцепторным взаимодействиям. Эмиссионные полосы полимеров имеют эксиплексную природу. Методом фотоиндуцированного спада поверхностного потенциала исследованы процессы фотогенерации носителей заряда в полученных полимерах. Показано, что по показателям собственной светочувствительности полихиназолонны находятся на уровне соответствующих полиимидов (или несколько превышают их), но для них характерна менее эффективная спектральная сенсibilизация красителями и донорно-акцепторными добавками.

Светочувствительные полимеры представляют теоретический интерес при установлении корреляций химического строения полимеров с их электрофизическими свойствами и находят практическое применение в разработках электролюминесцентных или фотопроводящих полимерных структур [1–3]. Полиимиды относятся к фотополупроводникам с проводимостью собственного типа, определяемой химической структурой этих полимеров и донорно-акцепторными взаимодействиями в них [4, 5]. По светочувствительности ПИ, содержащие звенья трифениламина, превосходят наиболее известный в электрофотографии поливинилкарбазол.

Электрофизические (светочувствительные) свойства полимеров связаны с возбуждением их π -электронных систем. Макромолекулы ПИ можно представить как донорно-акцепторные цепи чередующегося строения [6], где акцепторными электронами являются диимидные фрагменты, а донорами электронов – ариленовые остатки ди-

аминов. При наличии сильных акцепторных (высокое сродство к электрону E_a) и донорных звеньев (малая величина потенциала ионизации I) уже в основном состоянии образуются как внутримолекулярные, так и межцепные комплексы с переносом заряда (КПЗ). При наличии слабого акцептора и(или) донора существует вероятность переноса электрона в фотовозбужденном состоянии с образованием эксиплексов. В эксиплексах, как и в КПЗ, в возбужденном состоянии может происходить полное разделение зарядов. Возбуждение КПЗ приводит к быстрому процессу электронного переноса, в результате чего образуется связанная ионная пара анион-радикала дифталиимидного фрагмента и катион-радикала электроно-донорной компоненты (арильного остатка диамина). В электрическом поле контактные ионные пары в процессе термодиссоциации подвергаются разделению до частиц со свободными зарядами.

Межцепные взаимодействия акцепторных и донорных группировок определяют собственную светочувствительность ПИ ($S_{0,1}$). Добавление в ПИ различных красителей или соединений электроноакцепторного характера может как существенно повысить светочувствительность поли-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта ведущих научных школ РФ (НШ-824.2003.3).

E-mail: kudryav@hq.marco.ru (Носова Галина Ивановна).

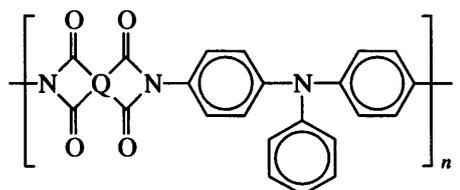
мерной композиции, так и сместить интервал максимальной чувствительности в видимую [5, 7] и ИК- [8] области спектра.

Ранее нами были синтезированы растворимые светочувствительные ароматические ПИ, повторяющиеся звенья которых содержат бензимидазольные, бензоксазольные, бензтиазольные и оксадиазольные фрагменты в диаминной компоненте [9]. Максимальная собственная и сенсбилизированная светочувствительность наблюдалась в случае ПИ с N-фенилбензимидазольным фрагментом в повторяющемся звене.

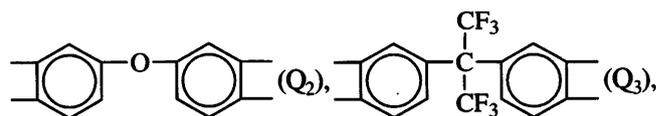
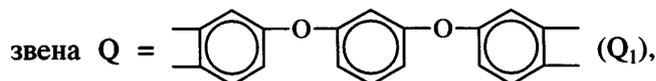
В настоящей работе изучена светочувствительность не описанных ранее ПИ и полихиназолонов (ПХ), содержащих звенья трифениламина. Кроме того, были синтезированы ПХ на основе тех же гетероциклических диаминов, что использовались в работе [9], и проведено сравнение светочувствительности соответствующих ПХ и ПИ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

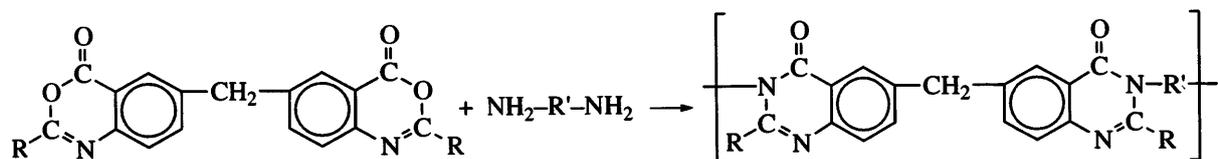
Объектами исследования служили ПИ



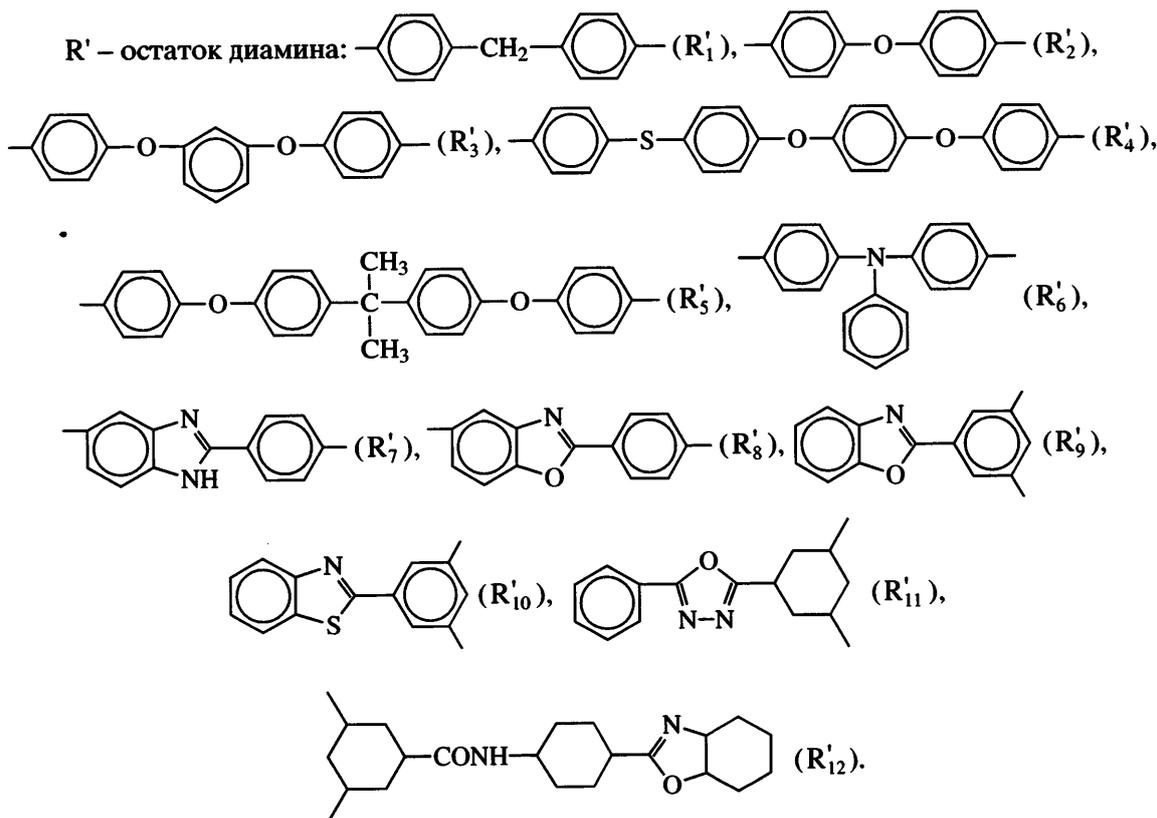
где диангидридная компонента повторяющегося



и полихиназолоны



где R = CH₃ (Q₁), C₆H₅ (Q₂), C₆H₅-C₆H₄ (Q₃), (Q₄), C₆H₅-CH₂ (Q₅);



N-Метилпирролидон (МП), ДМАА сушили над СаН₂ и перегоняли в вакууме. Диангидриды 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксифенокси)бензола ($Q = Q_1$), 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой ($Q = Q_2$) и 3,3',4,4'-дифенилгексафторизопропилидентетракарбоновой кислот ($Q = Q_3$) прогревали в вакууме при 170–200°C. 6,6'-Метилен-бис-(2-метил-3,1-бензоксазин-4-он) ($Q' = Q'_1$) и 6,6'-метилен-бис-(2-фенил-3,1-бензоксазин-4-он) ($Q' = Q'_2$) получали по методикам [10, 11] соответственно. 4,4'-Диаминотрифениламин был приобретен в коммерческой организации и перекристаллизован из спирта. 5-Амино-2-(4-аминофенил)бензимидазол (R'_7), 5-амино-2-(4-аминофенил)бензоксазол (R'_8), 2-(3,5-диаминофенил)бензоксазол (R'_9), 2-(3,5-диаминофенил)бензтиазол (R'_{10}), 2-фенил-5-(3,5-диаминофенил)-1,3,4-оксадиазол (R'_{11}), 3,5-диамино-N-(4-бензоксазол-2-ил-фенил)бензамид (R'_{12}) синтезировали в условиях работы [9]. Хлорангидриды 4-фенилбензойной кислоты получали в избытке тионила, а хлорангидриды тиофенкарбоновой и фенилуксусной кислот в бензоле – при небольшом избытке тионила.

Дибензоксазол 6,6'-метилен-бис-(2-дифенил-3,1-бензоксазин-4-он) (Q'_3) получали следующим образом. К охлажденному до 0°C раствору 4,4'-диаминодифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты (0.572 г) в 6 мл ДМАА прибавляли хлорангидрид 4-фенилбензойной кислоты (0.866 г). Затем температуру поднимали и реакционную массу перемешивали в течение 6 ч при 20°C и 1 ч при 50°C. К полученному раствору при 20°C добавляли 6 мл смеси уксусного ангидрида и пиридина, взятых в объемном соотношении 1 : 1. Реакционную массу перемешивали еще в течение 6 ч при 20°C и 2 ч при 70°C. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, водой и спиртом. Продукт реакции перекристаллизовывали из смеси ДМФА–уксусный ангидрид. Выход 70%, $T_{пл} = 316–314°C$. Из-за нерастворимости синтезированного дибензоксазинона в ДМСО было подтверждено строение предварительно выделенной нециклической формы этого соединения – 4,4'-(добензамид)дифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты. $T_{пл} = 280–281°C$. ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 4.03 (с, 2H, СН₂), 7.36–7.54 (м, 8H), 7.72 (д, 4H), 7.83(д, 4H), 7.94 (с, 2H);

8.03 (д, 4H). Аналогично получали 6,6'-метилен-бис-(2-тиенил-3,1-бензоксазин-4-он) (Q'_4) из 4,4'-диаминодифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты и хлорангидрида 2-тиофенкарбоновой кислоты. Выход 75%, $T_{пл} = 310–312°C$ (МП : уксусный ангидрид = 10 : 1). ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 4.28 (с, 2H, СН₂), 7.25 (т, 2H); 7.59 (с, 2H), 7.84 (с, 2H), 7.89–7.92 (м, 4H), 8.05 (с, 2H).

6,6'-Метилен-бис-(2-бензил-3,1-бензоксазин-4-он) (Q'_5) синтезировали исходя из 4,4'-диаминодифенилметан-3,3'-дикарбоновой кислоты и хлорангидрида 4-фенилуксусной кислоты. Выход 60%, $T_{пл} = 205–206°C$ (уксусный ангидрид). ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 4.20 (с, 2H, СН₂), 4.99 (с, 4H, СН₂), 6.98–7.02 (м, 6H), 7.29 (т, 4H), 7.59–7.64 (м, 4H), 8.00 (с, 2H).

Полиимиды I ($Q = Q_2$), II ($Q = Q_1$), III ($Q = Q_3$)

К раствору 4,4'-диаминотрифениламина в МП добавляли одной порцией стехиометрическое количество выбранного диангидрида. Вязкий раствор образовавшейся полиамидокислоты (концентрация 15 мас. %) перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре и 0.5 ч при 50°C, затем раствор разбавляли до концентрации 5–8 мас. % и вводили имидизующую смесь, состоящую из уксусного ангидрида и пиридина в объемном соотношении 2 : 1 (пятикратный избыток по отношению к мономерному звену полиимида). Раствор полимера нагревали при 60–70°C в течение 4 ч и выливали в спирт. Выделенный ПИ дополнительно очищали переосаждением из хлороформа в этанол.

Синтезированные ПИ имели высокие температуры размягчения (например, для ПИ-III $T_{размягч} = 335°C$), были растворимы в амидных растворителях и хлороформе, образовывали при нанесении на субстраты прочные прозрачные пленки (ПИ-III: $E = 3.22$ ГПа, $\sigma_p = 102$ МПа, $\epsilon_p = 43\%$).

Полихиназолонь I–XIV

Полихиназолонь получали по однотипной методике. В трехтубусной колбе, снабженной мешалкой и холодильником, под аргоном к раствору 0.5504 г (2.0 ммоль) 4,4'-диаминотрифенилами-

на (R'_6) в 4.1 мл *m*-крезола (концентрация мономеров 25 мас. %) прибавляли при перемешивании стехиометрическое количество 0.916 г (2.0 ммоль) 6,6'-метилена-бис-(2-фенил-3,1-бензоксазин-4-она) ($Q' = Q'_1$) и 0.26 г P_2O_5 в качестве водоотнимающего средства (70 мол. % от количества диамина). Температуру масляной бани в течение 1 ч поднимали от 20 до 150°C. Реакционную массу перемешивали 2 ч при 150°C, после чего в течение 1 ч температуру поднимали до 180°C и продолжали перемешивание еще 6 ч. Раствор полимера выливали в этанол. Высушенный полимер растворяли в хлороформе или в ДМАА и вновь высаждали в этанол. ПХ сушили в вакууме при 100°C. Характеристическая вязкость полимеров $[\eta] = 0.32\text{--}0.74$ дл/г. (Для ПХ ($Q'_1 - R'_5$): $E = 2.82$ ГПа, $\sigma_p = 82$ МПа, $\epsilon_p = 30\%$, $T_{\text{размягч}} = 265^\circ\text{C}$; ПХ ($Q'_2 - R'_3$): $E = 2.72$ ГПа, $\sigma_p = 79$ МПа, $\epsilon_p = 10\%$, $T_{\text{размягч}} = 249^\circ\text{C}$.) ПХ обладают высокой термостабильностью (по данным ТГА, $\tau_5 = 450\text{--}500^\circ\text{C}$, $\tau_{10} = 500\text{--}600^\circ\text{C}$) и, согласно термоволюметрическому анализу, характеризуются высоким коксовым остатком, который составляет 50 и 60% при 700 и 900°C соответственно (анализ проводили в вакууме при скорости подъема температуры 7 град/мин).

Пленки ПИ и ПХ наносили методом центрифугирования из 2%-ных растворов полимеров в хлороформе или ДМАА на стеклянные подложки с проводящим слоем ИТО. Покрываютия (1–2 мкм) сушили при 60°C на воздухе (10 ч), а затем при 80–100°C в вакууме до постоянной массы. В качестве сенсibiliзирующих добавок использовали 2,4,5,7-тетранитрофлуоренон (ТНФ), тетрацианэтилен (ТЦЭ), малахитовый зеленый (МЗ), Родамин 6Ж (Р6Ж) и N,N'-дициклогексилпериленидиимид (ЦГПИ).

Спектры ЯМР ^1H записывали на приборе "Bruker AC-200" (200 МГц) в ДМСO-d₆ относительно сигнала растворителя. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре "Specord M-40". Аппаратура и методика люминесцентных измерений описаны в работе [12], измерения в пленках проводили фронтально, в растворах – под углом 90°. Тушение флуоресценции красителя Р6Ж, являющегося оптическим сенсibilизатором фотопроводимости, осуществляли при возбуждении светом с $\lambda = 546$ нм. Краситель вводили

как в каждую пленку исследуемого полимера, так и в инертный полимер сравнения – ПММА-стандарт.

Измерения светочувствительности $S_{0,1}$ и квантового выхода фотогенерации носителей заряда η выполняли в электрофотографическом режиме в эквиэнергетическом спектре со средней плотностью потока фотонов 10^{13} см⁻² с⁻¹ по методике [8, 13, 14] в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2\text{--}1.0)E_0$, где E_0 – предельная напряженность поля для данного материала при положительной и отрицательной зарядке поверхности слоя. Светочувствительность $S_{0,1}$ определяли по критерию спада поверхностного потенциала слоя на 10% от начального значения ($\Delta V/V = 0.1$) как величину, обратную экспозиции $E = Ht_{0,1}$, необходимой для достижения критериального изменения поверхностного потенциала. Интегральную светочувствительность $S'_{0,1}$ находили по тому же критерию ($\Delta V/V = 0.1$) при экспонировании слоев под газогеновой лампой КГМ-300 мощностью 300 Вт.

По наклону зависимостей η от напряженности приложенного электрического поля по методике [15] с привлечением модели Онзагера [16] рассчитывали квантовый выход образования связанных пар η_0 и радиусы термализации r_t . Погрешность абсолютных измерений квантового выхода составляла 30%, относительных измерений – 10%.

Механические испытания пленок толщиной 30–40 мкм проводили на универсальной установке УТС 10 (фирма "UTStestsysteme", Германия) в режиме одноосного растяжения. В процессе испытаний находили модуль упругости E , предел пластичности σ_n , прочность σ_p и деформацию при разрыве ϵ_p . Величину $T_{\text{размягч}}$ определяли термомеханическим методом на приборе УМИВ-3 при скорости нагревания 5 град/мин и действии на образец растягивающей нагрузки 0.25 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проведено исследование фотогенерации носителей заряда в пленках (1–2 мкм) ПИ, полученных поликонденсацией в растворе МП 4,4'-диаминотрифениламина с диангидами 1,3-бис-(3,4'-дикарбоксифеноксид)бензола или 3,3',4,4'-дифенилгексафторизопротилдентетракарбон-

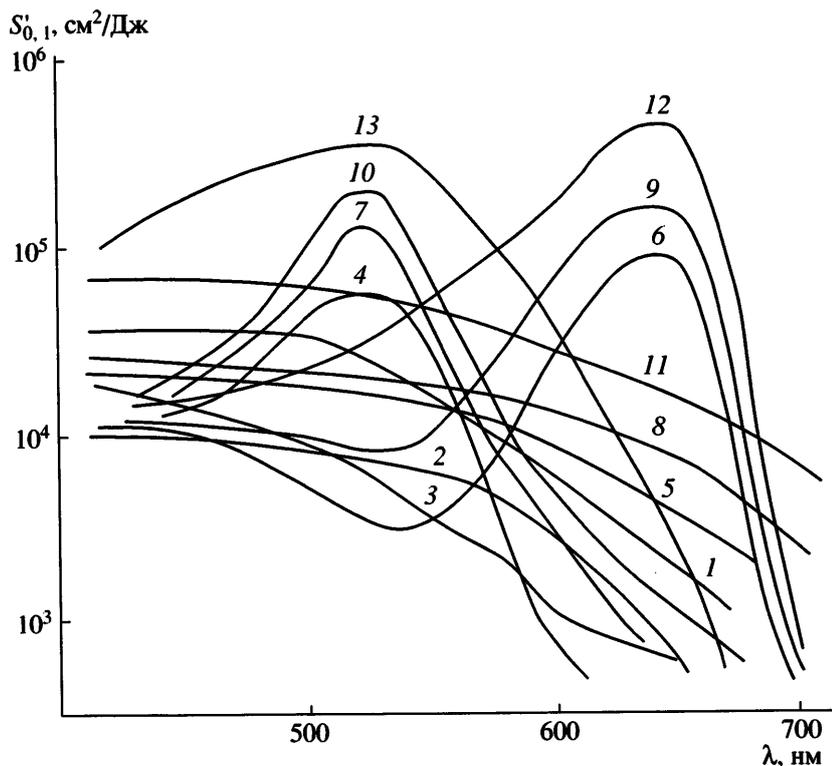


Рис. 1. Спектры собственной (1–3) и сенсibilизированной красителем (4–13) светочувствительности $S'_{0,1}$ для ПИ на основе 4,4'-диаминотрифениламина и диангидридов Q: 1 – ПИ-III (Q_3), 2 – ПИ-I (Q_2), 3 – ПИ-II (Q_1), 4 – ПИ-I + Р6Ж; 5 – ПИ-I + ТНФ; 6 – ПИ-I + МЗ; 7 – ПИ-II + Р6Ж; 8 – ПИ-II + ТНФ; 9 – ПИ-II + МЗ; 10 – ПИ-III + Р6Ж; 11 – ПИ-III + ТНФ; 12 – ПИ-III + МЗ; 13 – ПИ-III + ЦГПИ.

вой кислоты. В качестве объекта сравнения выбран соответствующий ПИ на основе диангирида 3,3',4,4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты [2].

Известно, что введение звеньев трифениламина, имеющего низкий потенциал ионизации (6.8 эВ), в цепи ПИ приводит к увеличению их фоточувствительности [2, 4, 5]. Светочувствительность синтезированных ПИ изменяется в ряду ПИ-III > ПИ-II > ПИ-I: энергетическая светочувствительность увеличивается с $\sim 2.5 \times 10^4$ до 2×10^5 см²/Дж (рис. 1), интегральная светочувствительность – с 2.5×10^{-2} до 6.5×10^{-2} (лк с)⁻¹, квантовый выход η – с 0.1 до 0.2 (табл. 1). Спектры собственной и сенсibilизированной светочувствительности $S'_{0,1}$ ПИ приведены на рис. 1. Напомним, что светочувствительность ПИ определяется как потенциалом ионизации диаминов, так и акцепторными свойствами исходных диангидридов. Максимальные значения $S_{0,1}$ получены для ПИ-III на основе диангирида 3,3',4,4'-дифе-

нилгексафторизопротипидентетракарбоновой кислоты ($Q = Q_3$, $E_a = 1.6$ эВ) (рис. 1), но, как и в случае изученных нами ранее ПИ, высокие значения $S_{0,1}$ получены и для ПИ на основе 1,3-бис-(3,4-дикарбоксифеноксид)бензола (Q_1), имеющего наименьшую величину сродства к электрону (1.13 эВ). Это свидетельствует о влиянии структурного фактора на фотопроводимость полимеров. Вероятно, в данном случае возрастает подвижность образующихся свободных носителей зарядов в электрическом поле.

При введении в полимерные слои акцепторных молекул ТНФ или красителей Р6Ж и МЗ происходило увеличение $S'_{0,1}$ (рис. 1). В рассматриваемом ряду ПИ максимальный сенсibilизирующий эффект наблюдается в слоях ПИ-III, содержащих 1 мас. % Р6Ж или 1 мас. % МЗ, для которых величина $S_{0,1}$ в максимумах поглощения красителей увеличивалась на порядок в случае Р6Ж и более чем на два порядка в случае МЗ при высоких значениях квантового выхода фотогене-

рации связанных и свободных носителей заряда ($\eta_0 = 0.41$, $\eta = 0.22$ и $\eta_0 = 0.45$, $\eta = 0.25$ соответственно). Эффективность сенсibilизации (отношение величины светочувствительности в области сенсibilизации 600–700 нм к собственной) достигала при этом 150.

Исследуемые ПХ получены нами в результате взаимодействия дибензоксазинов с ароматическими диаминами в *m*-крезоле. Поликонденсация протекает при 120–130°C в течение 3–4 ч, затем при 180–190°C в течение 2–3 ч завершается внутримолекулярная циклизация форполимеров. ПХ получены с выходом 95–98%. Все синтезированные полимеры были растворимы в амидных растворителях, а в ряде случаев и в хлороформе.

В электронных спектрах пленок различных ПХ (рис. 2 и 3) наряду с суммарным поглощением донора и акцептора появляется новое длинноволновое поглощение (полоса или плечо), включающее, по-видимому, несколько $\pi \rightarrow \pi^*$ - и $n \rightarrow \pi^*$ -переходов и $la \rightarrow \pi^*$ -переход с участием аминного атома азота хиразолонового кольца и π -системы заместителя R. Спектры флуоресценции ПХ исследованы нами в работе [17], в которой показано, что возбуждение пленок ПХ в области $\lambda \leq 366$ нм всегда приводит к появлению

Таблица 1. Собственная (при $\lambda = 440$ нм) и сенсibilизированная (при $\lambda = 550$ нм) интегральная светочувствительность $S_{0,1}$, квантовый выход фотогенерации носителей заряда η и образования связанных пар η_0 , а также радиус термализации r_T полиимидов, содержащих фрагменты трифениламина

Полиимид + сенсibilизатор	$S_{0,1} \times 10^2$, (лк с) ⁻¹	η	r_T , нм	η_0
ПИ-I	2.5	0.10	2.0	0.22
ПИ-I + МЗ	7.8	0.12	2.4	0.21
ПИ-I + Р6Ж	6.2	0.10	2.4	0.18
ПИ-II	4.5	0.13	2.2	0.25
ПИ-II + ТНФ	7.2	0.15	2.4	0.28
ПИ-II + МЗ	10.0	0.18	2.6	0.32
ПИ-II + Р6Ж	8.0	0.15	2.6	0.25
ПИ-III	6.5	0.22	2.0	0.45
ПИ-III + ТНФ	8.1	0.22	2.4	0.40
ПИ-III + МЗ	48.0	0.25	2.6	0.45
ПИ-III + Р6Ж	15.0	0.22	2.4	0.41
ПИ-III + ЦГПИ	3.8	0.17	2.6	0.30

Примечание. Добавка сенсibilизаторов МЗ, Р6Ж и ЦГПИ составляла 1%, а добавка ТНФ – 5% от массы сухого полимера.

в области $(26.0-12.0) \times 10^3$ см⁻¹ широкой полосы флуоресценции ПХ с полушириной $\Delta\nu(1/2)$ 7000–10000 см⁻¹ и очень большим стоксовым сдвигом.

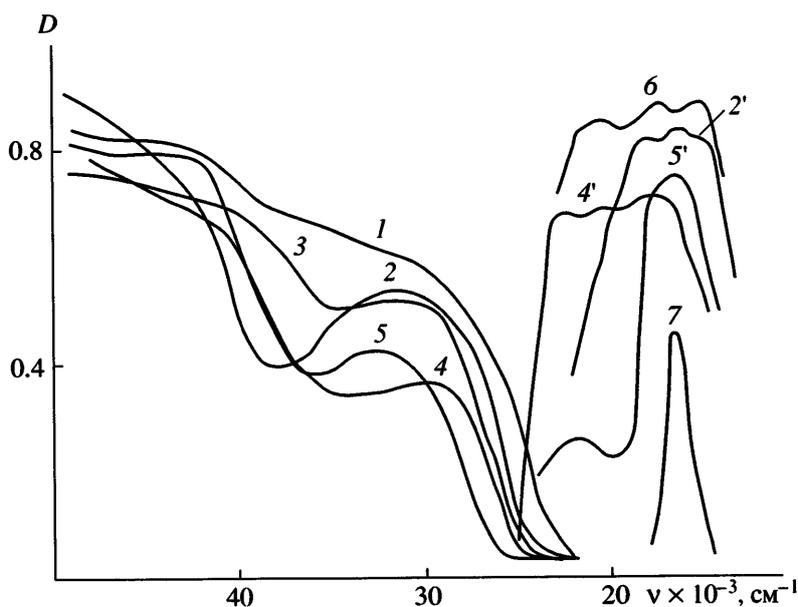


Рис. 2. Спектральные характеристики пленок ПХ на основе дибензоксазинона $Q' = Q'_2$ и различных диаминов. Спектры поглощения (слева) и флуоресценции (справа) ($\lambda_{возб} = 366$ нм): 1 – R₅ⁱ, 2, 2' – R₆ⁱ, 3 – R₉ⁱ, 4, 4' – R₇ⁱ, 5, 5' – R₃ⁱ, 6 – ПИ-III, 7 – пленка Р6Ж в метакрилате.

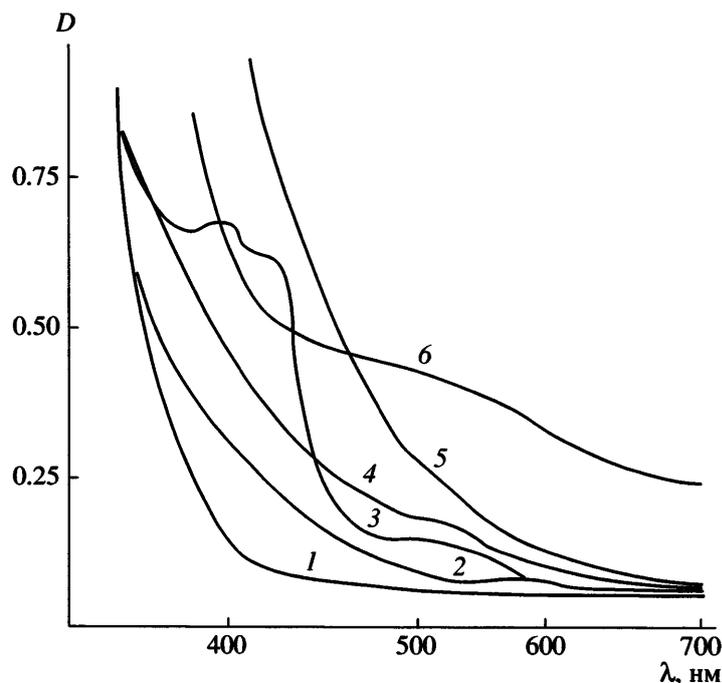


Рис. 3. Длинноволновые полосы поглощения пленок ПХ-IV (Q_2' , R_3) (1–5) и ПХ-XIV (Q_2' , R_6) (6). 2–5 – Комплексы ПХ-IV с добавками донорно-акцепторного типа, взятыми в количестве 10% от массы полимера: 2 – диаминодуrol, 3 – ТЦЭ, 4 – хлоранил, 5 – ТНФ.

Величина последнего зависит от положения полос компонент, причем количество полос (от одной до трех) определяется строением аминной компоненты повторяющегося звена полимера.

Например, в случае ПХ ($Q' = Q_2'$, $R = R_7$), содержащего 2-фенилбензимидазольное звено (рис. 2, кривая 4), первая (коротковолновая) полоса флуоресценции (23300 см^{-1}) значительно перекрывается с длинноволновой полосой поглощения; это свидетельствует в пользу того, что первая представляет собой автономный молекулярный $\pi^* \rightarrow \pi$ -переход со значительным вкладом переноса заряда, близкий по природе к соответствующему переходу в молекулах 5(6)-амино-2-(4-аминофенил)бензимидазола. Остальные две компоненты в спектре флуоресценции этого полимера (20400 и 18500 см^{-1}), очевидно, представляют собой излучение эксиплексов, как, впрочем, и обе полосы в спектрах других исследуемых ПХ.

Длинноволновое поглощение ПХ в области $500\text{--}600 \text{ нм}$ характеризуется низкой интенсивностью, в большинстве случаев не имеющей максимума. Края полос закономерно смещаются, как и в случае ПИ, в длинноволновую область с уменьшением потенциала ионизации ариленового

остатка диамина (рис. 3, кривые 1, 6). Для ПХ на основе сильного электродонорного 4,4'-диаминотрифениламина выявлена широкая полоса в видимой области спектра при $460\text{--}600 \text{ нм}$ (кривая 6), отвечающая по форме полосам с переносом заряда. (В ПИ полоса межцепного КПЗ находится при $470\text{--}480 \text{ нм}$ [4].) Отсутствие выраженного максимума поглощения, очевидно, связано с наложением более интенсивного коротковолнового поглощения, в которое вносят вклад и внутримолекулярные комплексы. В случае более слабого донорного остатка бис-(3-фенокси)бензола (кривая 1) выявить максимумы в спектрах ПХ не удастся, вероятно, из-за перекрывания сильным поглощением звеньев соответствующего ПХ.

ПХ, как и ПИ, способны к образованию межцепных КПЗ. На это указывает способность ПХ к комплексообразованию с посторонними низкомолекулярными акцепторами и донорами электронов. Приведенные на рис. 3 спектры пленок ПХ ($Q' = Q_2'$, $R = R_3$), содержащего сильный акцептор электронов – *n*-хлоранил ($E_a = 2.45 \text{ эВ}$), показывают широкую полосу при 570 нм (кривая 4), а с акцепторными добавками ТЦЭ и ТНФ обнаруживается полоса в области 530 и 520 нм со-

Таблица 2. Собственная (при $\lambda = 440$ нм) и сенсibilизированная (при $\lambda = 550$ нм) интегральная светочувствительность $S_{0,1}$, квантовый выход фотогенерации носителей заряда η и образования связанных пар η_0 , а также радиус термализации r_T полихиназолонов

Образец, №	Q'	R'	$S_{0,1} \times 10^3, (\text{лк с})^{-1}$	η	$r_T, \text{нм}$	η_0
I	1	3	7.5	0.09	2.3	0.2
II	1	5	1.8	0.03	2.0	0.07
III	2	5	3.2	0.06	2.2	0.13
IV	2	3	6.0	0.12	2.0	0.25
V	2	4	0.97	0.014	2.7	0.03
VI	2	2	0.83	0.01	1.7	0.02
VII	2	1	0.94	0.012	1.5	0.035
VIII	2	7	7.4	0.12	2.0	0.24
IX	2	9	8.0	0.13	2.0	0.25
X	2	10	5.9	0.10	2.0	0.25
XI	2	11	9.6	0.125	1.8	0.35
XII	2	12	6.7	0.12	2.0	0.25
XIII	2	8	4.2	0.10	1.7	0.23
XIV	2	6	20.0	0.11	2.0	0.22
XV	3	3	6.5	0.10	1.5	0.25
XVI	4	7	0.82	0.02	2.0	0.04
XVII	5	3	0.54	0.08	1.5	0.2
VIII + ТНФ	2	7	9.1	0.08	2.4	0.16
VIII + МЗ	2	7	40	0.15	2.2	0.30
VIII + Р6Ж	2	7	24	0.14	2.2	0.28
I + ЦГПИ	1	3	20	0.1	2.2	0.2
II + ТНФ	1	5	3.2	0.04	2.0	0.08
III + ТНФ	2	5	3.6	0.05	2.3	0.1
III + МЗ	2	5	5.2	0.5	2.5	0.11
IV + ТЦЭ	2	3	8.8	0.08	2.4	0.16
IV + хлоранил	2	3	10	0.09	2.4	0.18
IV + ЦГПИ	2	3	30.0	0.08	2.5	0.18
XIV + ТНФ	2	6	20.0	0.10	2.4	0.17
XIV + МЗ	2	6	32.0	0.11	2.5	0.20
XIV + Р6Ж	2	6	21.0	0.10	2.5	0.20
XIV + ТЦЭ	2	6	40.0	0.12	2.4	0.21
XIV + хлоранил	2	6	15.0	0.08	2.0	0.17

ответственно (кривые 3, 5). Кривая 6 (рис. 3) отвечает пленке ПХ, содержащей сильный донор электронов – диаминодурол ($I = 6.43$ эВ). Образующийся комплекс характеризуется слабой полосой в области 600 нм. Это указывает на то, что остаток диамина в синтезированном ПХ имеет электродонорный характер и способен к образованию КПЗ с *n*-хлоранилом, ТЦН и ТНФ, а электроакцепторные хиназолоновые структурные элементы цепей – с диаминодуролом. Очевидно,

что в ПХ, как и в ПИ, структурные элементы макромолекулы вступают в межцепные донорно-акцепторные взаимодействия, определяющие собственную светочувствительность полимера.

Синтезированные ПХ по показателям интегральной и спектральной светочувствительности находятся на уровне ПИ, полученных на основе одних и тех же диаминов (табл. 2, рис. 4 и 5), а в ряде случаев превосходят их [9, 18]. По всей видимости, образование ионных пар происходит, как и

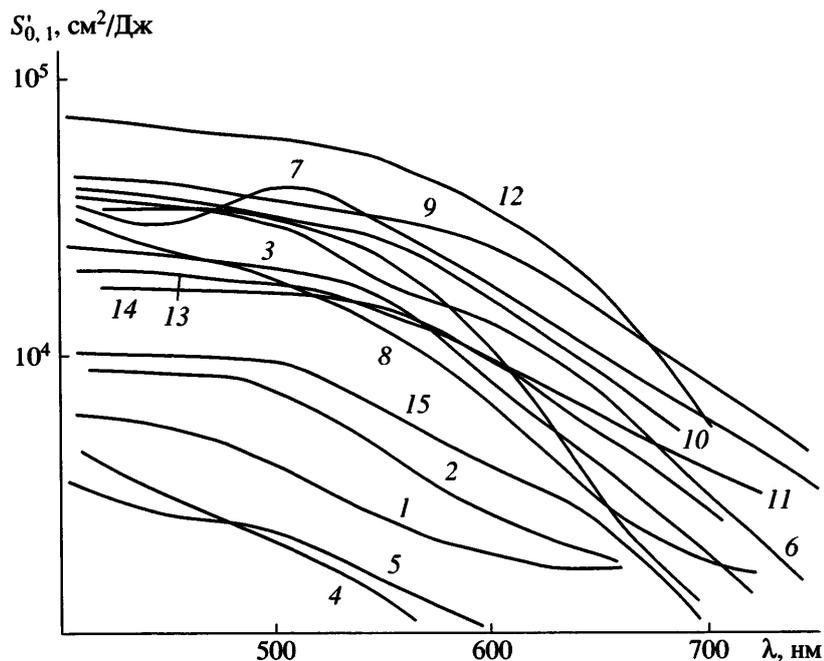


Рис. 4. Спектры собственной светочувствительности $S'_{0,1}$ пленок ПХ (Q', R'): 1 – ПХ-II (Q'_1, R'_5), 2 – ПХ-III (Q'_2, R'_5), 3 – ПХ-IV (Q'_2, R'_3), 4 – ПХ-V (Q'_2, R'_4), 5 – ПХ-VI (Q'_2, R'_2), 6 – ПХ-VIII (Q'_2, R'_7), 7 – ПХ-IX (Q'_2, R'_9), 8 – ПХ-X (Q'_2, R'_{10}), 9 – ПХ-XI (Q'_2, R'_{11}), 10 – ПХ-XII (Q'_2, R'_{12}), 11 – ПХ-XIII (Q'_2, R'_8), 12 – ПХ-XIV (Q'_2, R'_6), 13 – ПХ-XV (Q'_3, R'_3), 14 – ПХ-XVII (Q'_5, R'_3), 15 – ПХ-XVI (Q'_4, R'_7).

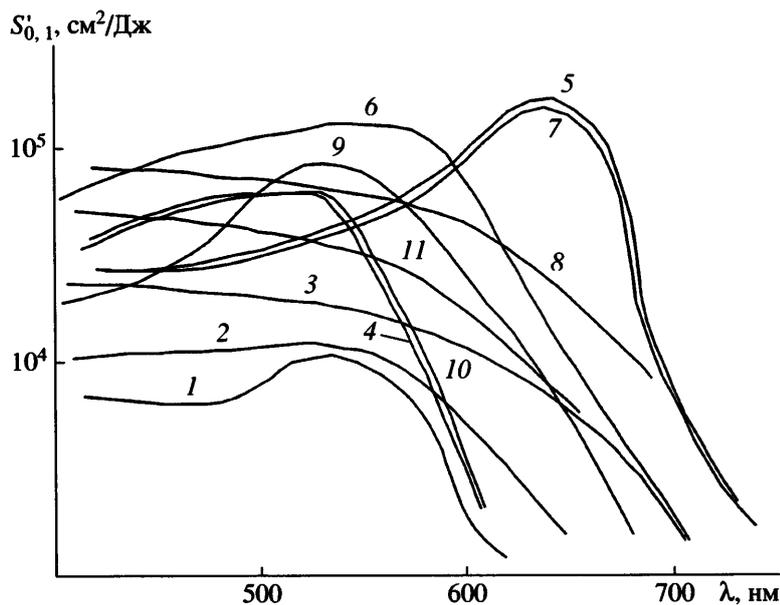


Рис. 5. Спектры светочувствительности $S'_{0,1}$ пленок ПХ (Q'_2, R'), содержащих сенситизаторы акцепторного типа (5%) или красители (1% от массы полимера): 1 – ПИ-III (R'_5) + Р6Ж, 2 – ПИ-III (R'_5) + Р6Ж + ТНФ, 3 – ПИ-VIII (R'_7) + ТНФ, 4 – ПИ-VIII (R'_7) + Р6Ж, 5 – ПИ-VIII (R'_7) + МЗ, 6 – ПИ-VIII (R'_7) + ЦГПИ, 7 – ПИ-XIV (R'_6) + МЗ, 8 – ПИ-XIV (R'_6) + ТНФ, 9 – ПИ-XIV (R'_6) + Р6Ж, 10 – ПИ-IX (R'_9) + Р6Ж, 11 – ПИ-IX (R'_9) + ТНФ.

в случае ПИ, из образующихся при фотовозбуждении эксиплексов.

ПХ содержат в положении 2 хиразолонового цикла различные заместители: метил, фенил, дифенил, тиенил и бензил. Следует отметить, что замена метильного радикала ($Q' = Q'_1$) на фенильный ($Q' = Q'_2$) в хиразолоновом цикле приводит к улучшению растворимости полимеров. ПХ при $R = C_6H_5$ растворимы не только в МП, но и в ДМАА, а также в хлороформе ($R' = R'_5, R'_6, R'_9$ и R'_{11}). При этом светочувствительность $S_{0,1}$ в ряде случаев возрастала почти в 2 раза (табл. 2, образцы I и II), что, вероятно, связано с изменением как акцепторных свойств хиразолонового фрагмента, так и с влиянием стерического фактора. Замещение фенильного на бензильный ($Q' = Q'_5$) или дифенильный ($Q' = Q'_3$) фрагмент не влияло на фотопроводящие свойства ПХ, а введение тиенила ($Q' = Q'_4$) вызвало существенное понижение $S_{0,1}$ (до 8.2×10^{-4} (лк с) $^{-1}$).

Сравнение данных по $S_{0,1}$ для ранее изученных ПИ [18] и ПХ, полученных на основе мостиковых диаминов, показывает, что указанные полимеры обладают одинаковым уровнем светочувствительных свойств. При этом введение в двуядерные мостиковые диамины ($R' = R'_1, R'_2$) двух фенокси групп ($R' = R'_5$) приводило к увеличению $S_{0,1}$ как для ПИ, так и для ПХ (табл. 2, образцы III, VI, VII) и смещению спектра $S_{0,1}(\lambda)$ в длинноволновую область. Следует отметить, что для ПХ-IV, синтезированного на основе 4,4'-бис-(аминофенил)резорцина ($Q'_2R'_3$), светочувствительность ($S_{0,1} = 6.0 \times 10^{-3}$ (лк с) $^{-1}$, $\eta = 0.12$) более чем в 2 раза выше, чем для соответствующего ПИ ($Q_1R'_3$) ($S_{0,1} = 2.3 \times 10^{-3}$ (лк с) $^{-1}$, $\eta = 0.026$). Однако в случае полимеров на основе 4,4'-бис-(аминофенокси)дифенилпропана ($R' = R'_5$) сравнение выглядит не в пользу ПХ: $S_{0,1} = 5.1 \times 10^{-2}$ (лк с) $^{-1}$, $\eta = 0.080$ и $S_{0,1} = 3.2 \times 10^{-3}$ (лк с) $^{-1}$, $\eta = 0.060$ для ПИ ($Q_1R'_5$) и ПХ-III ($Q'_2R'_5$) соответственно.

Введение гетероциклов в аминную составляющую ($R' = R'_7 - R'_{12}$) мономерного звена ПХ привело, как и в случае ПИ [9], к повышению их собственной светочувствительности. При этом в ряду ПХ данное явление в большей степени характерно для полимеров, содержащих гетероциклы в боковой цепи (табл. 2, образцы IX–XII), а в ряду ПИ – в основной цепи ($R' = R'_8$). Интегральная светочувствительность рассматриваемых ПХ находится на уровне $S'_{0,1} = 5.0 \times 10^4$ см 2 /Дж, что на порядок выше, чем у соответствующих ПИ, а энергетическая светочувствительность ПХ в 3–4 раза превышает таковую в случае ПИ. Слабое поглощение в длинноволновой области характеризуется величиной E_{opt} в пределах 3.07–3.50. Высокая собственная $S_{0,1}$ исследуемых ПХ (рис. 4) при наличии слабого длинноволнового поглощения свидетельствует о высоком квантовом выходе фотогенерации носителей заряда и эффективном переносе заряда в КПЗ в возбужденном состоянии. В то же время большинство представленных ПХ демонстрируют значительно меньшую эффективность сенсibilизации фотопроцесса по сравнению с ПИ (рис. 1, 4, 5).

Представляло интерес сравнить фоточувствительность ПИ и ПХ, полученных при использовании в качестве мономера 4,4'-диаминотрифениламина. Исследование показало, что введение звеньев трифениламина в полихиразолоновую цепь, как и в ПИ, привело к расширению спектральной области чувствительности (рис. 4, 5) и к четырехкратному увеличению собственной $S_{0,1}$ по сравнению с указанными ПХ (табл. 1, 2). ПХ-XIV ($Q'_2R'_6$) (рис. 4) обладает максимальной собственной светочувствительностью ($S_{0,1} = 8.2 \times 10^4$ см 2 /Дж) в ряду исследованных ПИ и ПХ. В то же время снижение эффективности сенсibilизации светочувствительности ПХ по сравнению с ПИ особенно заметно в случае ПХ, содержащего остаток трифениламина. Так, введение в полимерные слои молекул ТНФ в случае ПИ приводит к увеличению $S_{0,1}$ на порядок, тогда как в случае ПХ – только в 5 раз.

При введении в полимерные слои ПХ сенсibilизирующих добавок ТНФ, ТЦЭ, МЗ или РБЖ происходило расширение спектральной области чувствительности на весь видимый диапазон

спектра. При этом $S_{0,1}$ увеличивалась в 1.5–2 раза, а при добавлении ЦГПИ – в 3–4 раза (табл. 2, рис. 5). В зависимости от окружения характер флуоресцирующего эксиплекса может изменяться. Так, добавление некоторых красителей в пленки ПХ приводит к сенсibilизированной фотогенерации носителей заряда, которая сопровождается тушением флуоресценции красителя, причем безызлучательный перенос энергии невозможен, так как не соблюдается необходимое для этого условие – перекрывание спектров флуоресценции красителя и поглощения полимера. Процесс сенсibilизации обусловлен образованием нефлуоресцирующего эксиплекса с участием красителя и донора электронов в исходном полимере, который далее трансформируется в ион-радикальную пару с последующим образованием свободных носителей заряда. Исследование сенсibilизации ПХ на примере красителя Р6Ж показало, что большинство ПХ не тушат или слабо тушат флуоресценцию красителя Р6Ж, на что указывает соотношение $\phi_c : \phi_x = 1-2$ (ϕ_c и ϕ_x – квантовый выход флуоресценции сенсibilизатора в инертном полимере – ПММА и данном полимере соответственно). При введении в цепь ПХ бензоксазольных, бензтиазольных и бензоксадиазольных фрагментов в ряде случаев степень тушения возрастала до $\phi_c/\phi_x = 3-7$ и только для ПХ-VIII (Q_2R_7') $\phi_c/\phi_x = 106$. Действительно, при введении Р6Ж и МЗ в пленки бензимидазолсодержащего ПХ наблюдалось наиболее заметное возрастание $S_{0,1}$ (табл. 2 и рис. 4, 5) по сравнению с другими ПХ.

По данным расчета модельного соединения 2-фенил-3-фенилхиназолона, плоскости хиназолоновой гетероциклической системы и ароматического заместителя в положении 3 взаимно перпендикулярны. Значительное отклонение от копланарности свидетельствует о неэффективности π -сопряжения в ПХ уже в пределах одного повторяющегося звена, что приводит к локализации π -электронов в пределах структурных элементов полимерной цепи, а для таких систем, как правило, сенсibilизация фотопроцесса неэффективна [4].

Авторы выражают благодарность К.К. Калниньшу за консультацию и расчет модельного соединения полихиназолона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванников А.В. // Рос. хим. журн. 2001. № 5–6. С. 41.
2. Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Василенко Н.А., Маленко С.В., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 4. С. 720.
3. Hasegawa M., Horie K. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. № 1. P. 259.
4. Румянцев Б.М., Берендяев В.И., Котов Б.В. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1787.
5. Котов Б.В., Берендяев В.И., Румянцев Б.М., Беспалов Б.П., Лунина Е.В., Василенко Н.А. // Докл. РАН. 1999. Т. 367. № 1. С. 81.
6. Котов Б.В. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2709.
7. Мьльников В.С. Фотопроводимость полимеров. Л.: Химия, 1990.
8. Александрова Е.Л., Соколова Н.Б., Василенко Н.А. // Опт. журн. 2000. Т. 67. № 6. С. 61.
9. Носова Г.И., Александрова Е.Л., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Гофман И.В., Лукьяшина В.А., Жукова Е.В., Кудрявцев В.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 9. С. 1584.
10. Fukami A., Itsaka K., Kubota S. // J. Macromol. Sci., Chem. 1990. V. 27. № 2. P. 179.
11. Kubota S., Moriwaki T., Ando T., Eton S., Fukami A. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1986. V. 24. № 9. P. 2047.
12. Ртищев Н.И., Ельцов А.В., Квитко И.Я., Алам Л.Б. // Журн. общ. химии. 1980. Т. 50. № 9. С. 2070.
13. Гурвич Л.В., Караченцев Г.В., Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химической связи, потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974.
14. Силиньш Э.А., Курик М.В., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Рига: Зинатне, 1988. С. 99, 189.
15. Александрова Е.Л., Черкасов Ю.А. // Оптика и спектроскопия. 1998. Т. 84. № 3. С. 455.
16. Onsager L. // Phys. Rev. 1938. V. 54. P. 554.
17. Ртищев Н.И., Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Кудрявцев В.В. // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. № 10. С. 1661.
18. Александрова Е.Л., Носова Г.И., Соловская Н.А., Ромашкова К.А., Лукьяшина В.А., Конозобко Е.В., Кудрявцев В.В. // Физика и техника полупроводников. 2004. Т. 38. № 6. С. 678.

Photosensitivity of Polyimides and Polyquinazolones Based on Aromatic and Heteroaromatic Diamines

G. I. Nosova, N. A. Solovskaya, K. A. Romashkova,
A. V. Yakimanskii, A. E. Aleksandrova, and V. V. Kudryavtsev

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

e-mail: kudryav@hq.macro.ru

Abstract—Soluble polyimides containing triphenylamine residues as substituents at the imide nitrogen atom and polyquinazolones with diphenyl oxide, diphenylpropane, benzimidazole, benzoxazole, benzothiazole, oxadiazole, and triphenylamine moieties in the diamine component of the repeating unit have been synthesized. The spectroscopic study of polyquinazolones indicates their capability for donor–acceptor interactions. Emission bands of the polymers are of the exciplex nature. The photogeneration of current carriers in the polymers under study has been examined by the method of surface potential photoinduced decay. It has been shown that the intrinsic photosensitivity of polyquinazolones is nearly the same as (or somewhat higher than) that of the corresponding polyimides, but the former polymers are characterized by a less efficient spectral sensitization by dyes and donor–acceptor additives.