

SINTEZA ȘI CERCETAREA UNOR COPOLIMERI DIN N-VINILCARBAZOL CU ALCHENE SUPERIOARE

Ștefan ROBU, Dmitri MITCOV, Petru BULMAGA, Galina DRAGALINA, Nicanor BARBĂ

Catedra Chimie Analitică și Organică

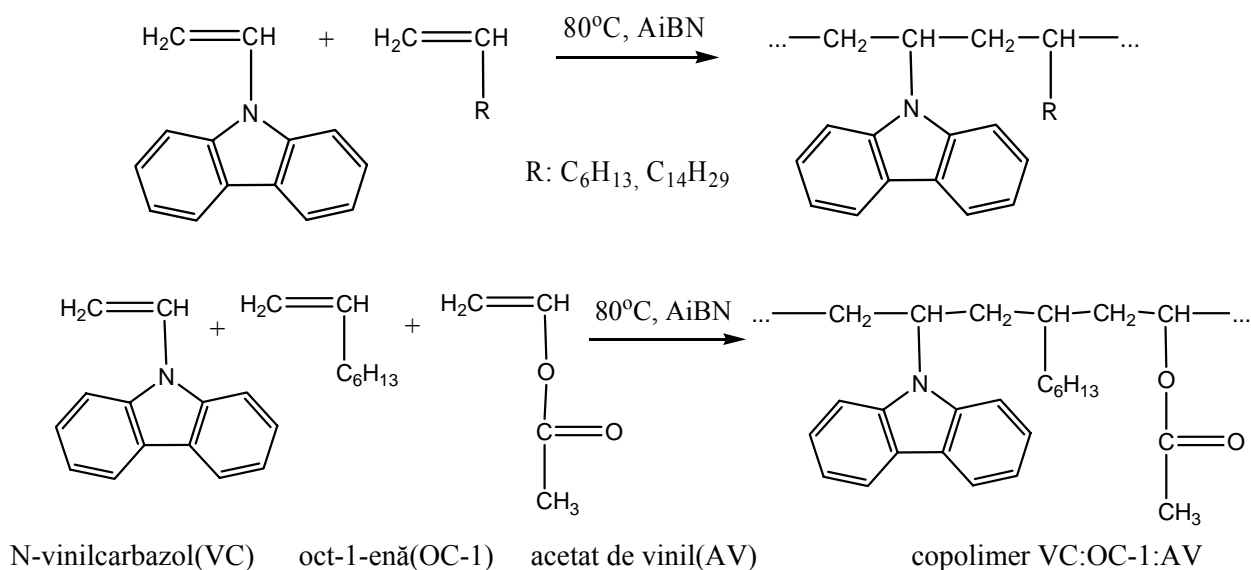
The synthesis and investigations of binary N-vinylcarbazole copolymers with higher alkenes and ternary N-vinylcarbazole copolymers with oct-1-ene, hexadec-1-ene and vinylacetate are presented in this paper. The structure of synthesized copolymers was determined using IR and ^1H NMR spectroscopies and elemental analysis. Copolymerization constants were determined using UV spectroscopy. The results of copolymer thin films, sensitized with iodoform, cross-linking after UV and laser ($\lambda = 0,42 \mu\text{m}$) irradiation are presented. It was determined that thin films deposited from these copolymers cross-link 1,5–2,0 times faster than other carbazole containing copolymers known in literature. In coherent He-Cd ($\lambda = 0,42 \mu\text{m}$) laser light were recorded high quality holograms, that allow to recommend these fotorezistive materials as optical information recording media.

Introducere

Polimerii carbazolici poli-N-vinilcarbazolul, poliepoxiopropilcarbazolul și copolimerii de N-vinilcarbazol (VC) cu alchilmetacrilati sunt utilizați pe larg în tehnică în calitate de semiconductori organici și pentru elaborarea mediilor de înregistrare a imaginilor obișnuite, precum și a celor holografice. În ultimul timp o atenție deosebită în literatură se acordă mediilor fotorezistive din polimeri carbazolici ce conțin 8-12 mas% CHI_3 , CHBr_3 în calitate de agent de fotoreticulare [1-3]. Cu toate că sensibilitatea acestor materiale constituie cca 10^{-2} – 10^{-3} j/cm^2 , pe acești purtători de informație se obțin imagini holografice de cea mai înaltă calitate [4,5]. În scopul elaborării de noi medii fotorezistive a fost efectuată sinteza și cercetarea unor copolimeri binari și ternari pe bază de N-vinilcarbazol.

Partea experimentală și analiza spectrală

Sinteza copolimerilor de N-vinilcarbazol (VC) cu oct-1-enă (OC-1), N-vinilcarbazol cu hexadec-1-enă (HD-1) și a copolimerilor ternari de N-vinilcarbazol cu oct-1-enă și acetat de vinil (AV) în diferit raport molar s-a realizat după mecanismul radicalic în prezența inițiatorului azobisisobutironitril (AIBN), în solvent (toluen, tetrahidrofuran), în fiole de sticlă.



Condițiile de polimerizare, compoziția molară a copolimerilor și unele proprietăți caracteristice sunt prezentate în Tabelul 1. Toți copolimerii au fost supuși purificării prin sedimentare în metanol.

Tabelul 1

Condițiile de polimerizare și unele proprietăți caracteristice

Compoziția amestecului de monomeri*, mol %			Durata polimerizării, ore	Solventul	Temperatura, °C	
					de vitrifiere	de curgere
VC	OC-1	HD-1				
100	-	-	12	toluen	151	211
70	30	-	8	toluen	123-124	145-146
60	40	-	8	toluen	109-110	136-139
50	50	-	8	toluen/THF	102-105	135-137
60	-	40	8	toluen	92-94	120-122
50	-	50	8	toluen/THF	84-85	>125
VC	OC-1	AV				
70	20	10	6	toluen	120-121	148-149
60	30	10	6	toluen	110-111	131-133
60	20	20	6	toluen	112-113	132-134
60	10	30	6	toluen	108-110	130-132
50	25	25	6	toluen	104-106	138-139
* Concentrația inițiatorului (AiBN) – 2 mol %, Polimerizările s-au efectuat la temperatura de 80°C						

După cum se observă din Tabelul 1, copolimerii binari, precum și cei ternari posedă temperaturi de vitrifiere (T_g) și de curgere (T_c) cu mult mai joase decât poli-N-vinilcarbazolul ($T_g = 153$ °C, $T_c = 211$ °C), ceea ce este în corelare cu efectul de plastifiere a alchenelor sus-numite. Cel mai mare efect de plastifiere îl observăm în cadrul hexadec-1-enei. Copolimerul VC:HD-1 (50:50 mol%) posedă $T_g = 84-85$ °C și $T_c = 125-126$ °C, ceea ce îl apropie de cerințele impuse purtătorilor de informație fototermoplastici. Vizual se observă și îmbunătățirea proprietăților fizico-mecanice ale straturilor subțiri din acești copolimeri.

Structura și compoziția copolimerilor a fost studiată cu ajutorul metodelor spectrale UV-VIS, IR și RMN.

Cu ajutorul spectrelor de absorbție în domeniul UV s-au determinat valorile constantelor de copolimerizare r_1 – pentru N-vinilcarbazol și r_2 – pentru oct-1-enă și hexadec-1-enă. Calculele constantelor r_1 și r_2 s-au realizat reieșind din ecuația Mayo-Lewis:

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A] \cdot r_1[A] + [B]}{[B] \cdot r_2[B] + [A]}$$

Prin metoda spectrală UV-VIS s-a stabilit compoziția copolimerilor la timp de polimerizare 30 și 60 min. Luând în considerație variația intensității benzii de absorbție $\lambda = 295$ nm (Tab.2), s-a stabilit valoarea constantelor: $r_1(\text{VC}) = 0,47$ și $r_2(\text{OC-1}) = 0,09$. Produsul subunitar $r_1 \times r_2 = 0,04$ confirmă preventiv obținerea copolimerilor.

Tabelul 2

Timp, min.	Raportul molar al monomerilor în amestecul inițial		Absorbanța soluțiilor de copolimeri $\lambda = 295$ nm	Conținutul de N-VC în copolimer, mol %	Conținutul de OC-1 în copolimer, mol %
	VC	OC-1			
30	50	50	0,54	60,17	39,83
30	70	30	0,5	65,42	34,58
30	30	70	0,66	53,79	46,21
60	50	50	0,48	53,71	46,29
60	70	30	0,48	58,94	41,06
60	30	70	0,37	51,89	48,11

Pentru confirmarea structurii chimice s-au cercetat spectrele IR și RMN ale copolimerilor sintetizați. În Figura 1 sunt reprezentate spectrele IR pentru PVC, copolimerii binari VC:OC-1, VC:HD-1 și tercopolimerul VC:OC-1:AV. Schimbări mai pronunțate se observă în diapazonul de frecvență $\nu = 3150-2800 \text{ cm}^{-1}$ caracteristice vibrațiilor de valență ale grupelor metilenice, îndeosebi ale benzii de absorbție 2950 cm^{-1} .

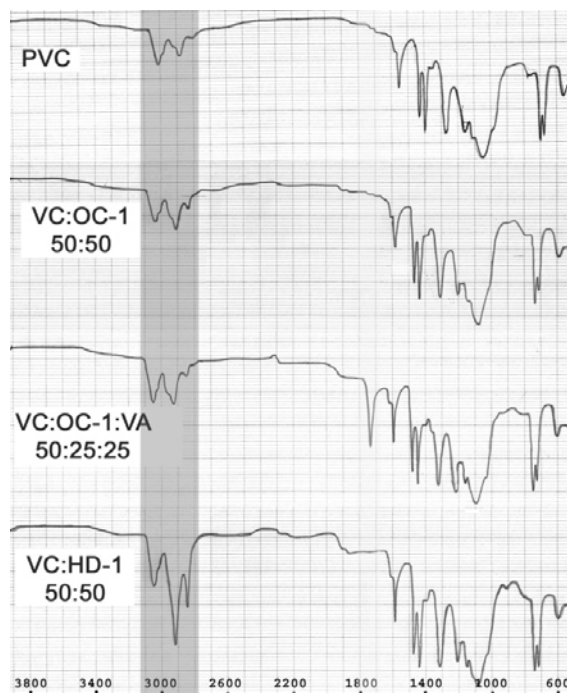


Fig.1. Spectrele IR ale polivinilcarbazolului și ale copolimerilor de N-vinilcarbazol.

Apariția benzii de absorbție $\nu_{C=O}=1720-1730 \text{ cm}^{-1}$ demonstrează prezența acetatului de vinil în catena macromoleculară.

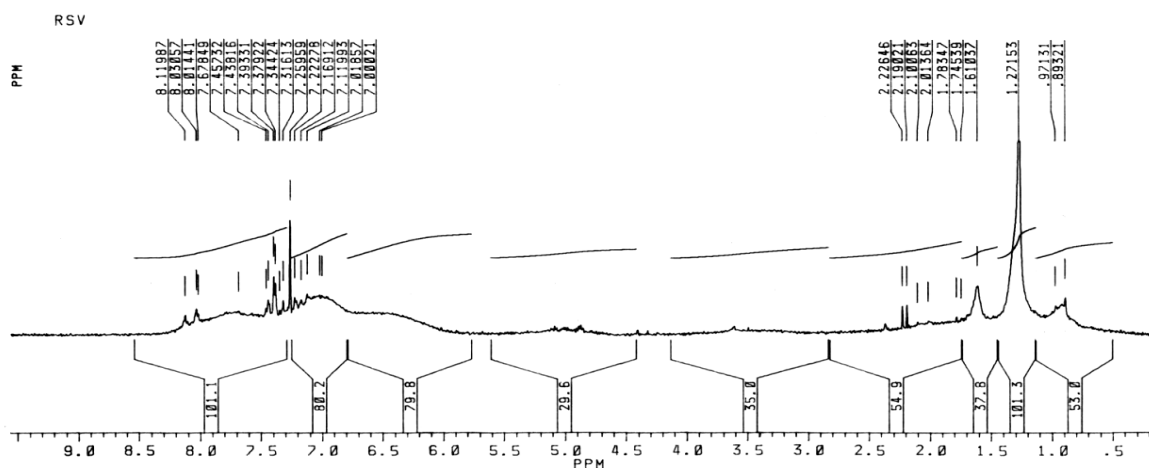


Fig.2. Spectrul RMN ^1H al copolimerului VC:HD-1 50:50.

Copolimerizarea între N-vinilcarbazol și alchene a fost demonstrată cu ajutorul spectrelor RMN- ^1H . Prezența fragmentelor de oct-1-enă sau hexadec-1-enă în structura copolimerului este confirmată de apariția semnalului nou 1,27 ppm (Fig.2), care lipsește în spectrul RMN al polivinilcarbazolului.

Studiul fotoreticării straturilor de copolimeri și utilizarea lor

Pentru efectuarea cercetărilor fotochimice din copolimerii obținuți s-au confecționat straturi subțiri (1-6,0 μm) cu adaos de 10 mas% de iodoform.

Grosimea straturilor s-a stabilit cu ajutorul unui dispozitiv de tip micrometru. Pentru cercetări s-au colectat complete de straturi de fotorezist de aceeași grosime. Iradierea straturilor cu lumina UV s-a efectuat cu ajutorul dispozitivului PRK-4, energia $E = 4 \text{ J} \times \text{cm}^{-2} \times \text{min}^{-1}$. Analiza reacțiilor fotochimice în straturi de copolimeri cu CHI_3 s-a efectuat cu ajutorul spectrelor de absorbție în domeniul vizibil $\lambda = 400\text{-}800 \text{ nm}$.

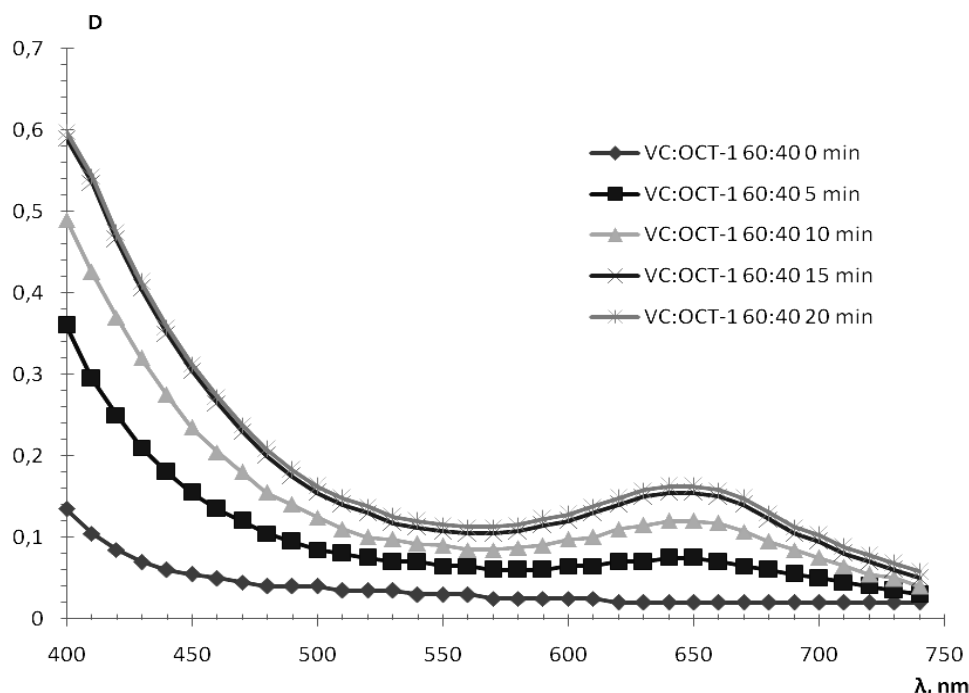
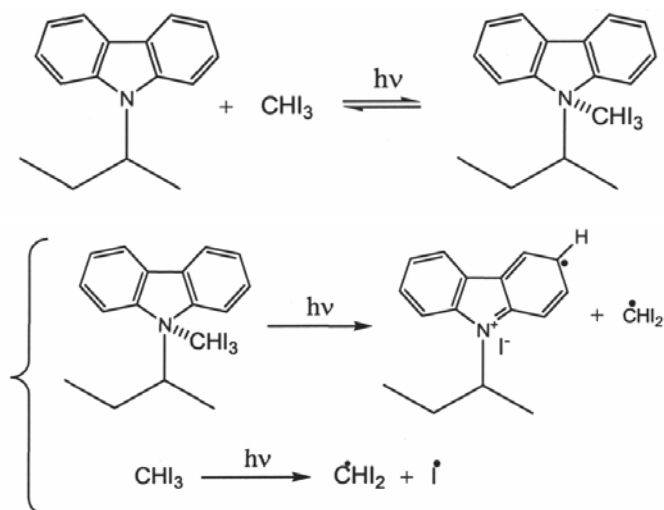


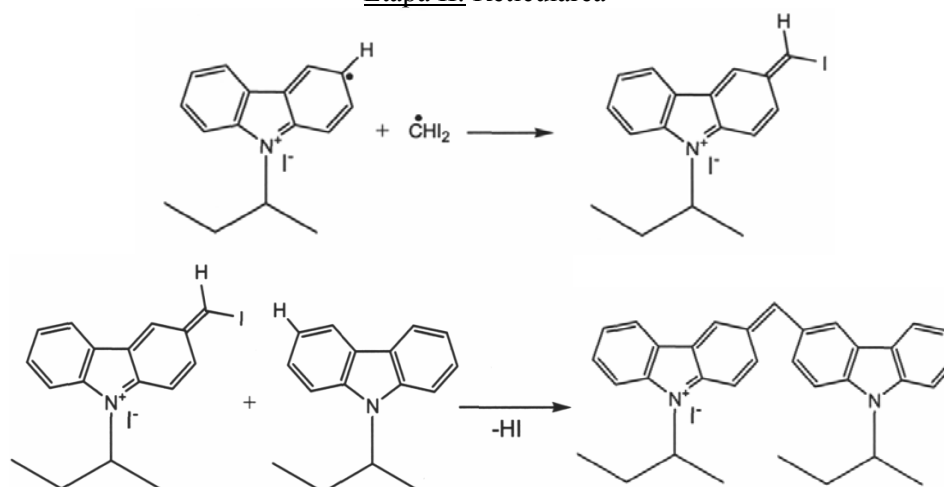
Fig.3. Schimbarea densității optice a straturilor fotorezistive din copolimer VC:OC-1 (60:40 mol%) cu iodoform în funcție de timpul de iradiere UV.

După cum se observă din Figura 3, ce reprezintă variația densității optice față de lungimea de undă, la iluminare UV, în diapazonul 640-650 nm apare o bandă nouă de absorbție, a cărei intensitate se mărește proporțional cu timpul de iradiere UV. Perioada de saturare a intensității benzilor 400-420 nm și 640-650 nm de absorbție reprezintă timpul de reticulare a stratului de fotorezist. De menționat că sub acțiunea luminii UV se schimbă și culoarea stratului fotosensibil, probabil din cauza apariției unor structuri chinoice [6], conform mecanismului de mai jos:

Etapa I: Formarea complexului cu transfer de sarcină (CTS)



Etapă II: Reticularea



Timpul de reticulare depinde și de grosimea stratului de fotorezist. Din Figura 4 observăm că reticularea straturilor cu grosimea de 4-6 μm durează 6-8 min. Reticularea straturilor cu grosimea de 1,0 μm și mai mici durează mai mult de 10 min. La fel, timpul de reticulare depinde și de concentrația iodoformului în copolimer. S-a stabilit că concentrația optimală de CHI_3 în straturi constituie 10-12 mas%. La concentrații mai mari de 12% se observă cristalizarea iodoformului, ceea ce conduce la înrăutățirea proprietăților optice ale stratului de fotorezist.

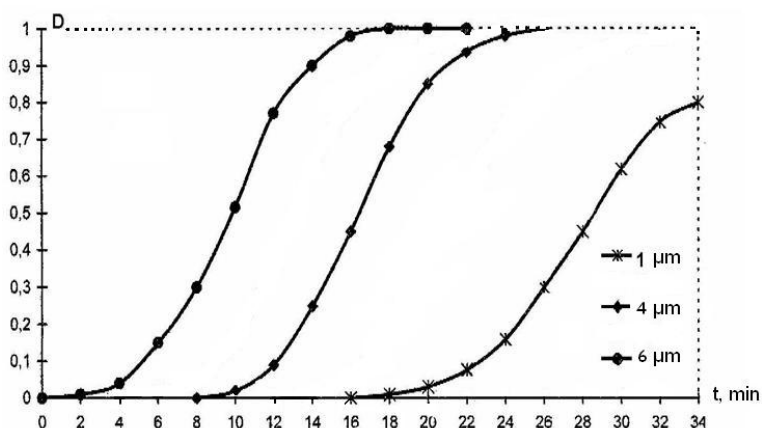


Fig.4. Dependența densității optice a straturilor fotorezistive de diferite grosimi din copolimer VC:OC-1 cu iodoform în funcție de durata iradierii UV.

Dacă la amestecul din copolimerul VC:OC-1 se adaugă 8-10 mas% de fotocrom 6'-bromo-8'-nitro-1,3,3-trimetilindolinospirobenzpiran, din cauza formării complexului cu transfer de sarcină dintre nucleele carbazolice și fotocrom, se obține o soluție de culoare violetă, din care se depun straturi de culoare violetă, iar în spectrul de absorbție apare o bandă nouă la 580-590 nm, caracteristică fotocromilor piranici. De menționat că la acțiunea razelor UV intensitatea benzii de absorbție scade în câteva minute (Fig.5) și parțial se produce reticularea stratului de fotorezist, ceea ce permite înregistrarea imaginilor datorită schimbării parțiale a vitezei de dezvoltare în solvenți organici a sectoarelor iluminate față de cele neiluminate. La iradiere îndelungată (10-15 min.) cu raze UV dispare banda de absorbție a fotocromului $\lambda = 580-590$ nm, caracteristică fotorezistului cu fotocrom.

În Centrul de Optoelectronică al Institutului de Fizică Aplicată al AȘM s-a demonstrat posibilitatea utilizării acestor straturi fotosensibile pentru înregistrarea rețelelor de difracție cu lumină coerentă a laserului He-Cd ($\lambda=0.42$ μm). Pe mostre de fotorezist din copolimeri VC:OC-1 (50:50 mol%) cu 10% CHI_3 s-au înregistrat rețele de difracție cu eficiență de difracție $\eta = 10-12\%$ și rezoluție fotografică 1500 mm^{-1} . S-au întreprins încercări de a înregistra imagini holografice cu lumină coerentă verde a laserului de Ar ($\lambda = 0,52$ μm), ce reprezintă o prioritate din punctul de vedere al tehnicii laser.

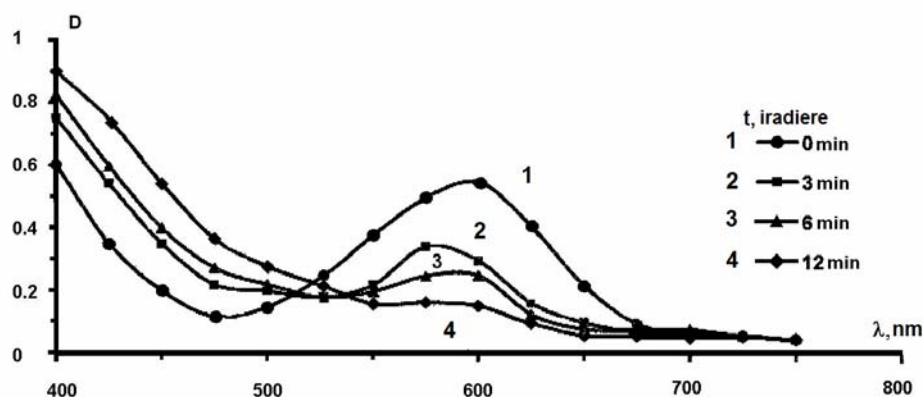


Fig.5. Variația densității optice în funcție de timpul de iluminare pentru fotorezist din copolimer VC:OC-1 cu CHI_3 și fotocrom spiropiranic.

Concluzii

1. Au fost sintetizați mai mulți copolimeri binari și ternari din N-vinilcarbazol cu alchene superioare (oct-1-enă, hexadec-1-enă) și cu acetat de vinil.

2. S-a stabilit valoarea constantelor de copolimerizare pentru perechea de monomeri VC:OC-1 ($r_1 = 0,47$ și $r_2 = 0,09$), al căror produs are valori subunitare, ceea ce demonstrează posibilitatea copolimerizării acestor monomeri.

3. S-a stabilit că straturile subțiri din copolimerii sintetizați cu adaos de 10-12 mas% CHI_3 se supun ușor reticulării la iradiere UV și pot fi utilizate ca materiale fotorezistive pentru înregistrarea informației. Prezența fotocromilor nitrospiropiranic accelerează de 1,5-2,0 ori procesul de fotostructurare.

4. S-a demonstrat posibilitatea înregistrării imaginilor holografice calitative în lumină coerentă a laserului He-Cd ($\lambda = 0,42 \mu\text{m}$) și în lumină verde a laserului Ar ($\lambda = 0,52 \mu\text{m}$) pentru medii fotorezistive ce conțin fotocrom spiropiranic.

Referințe:

1. Колнинов О.В., Колесникова В.В., Милинчук В.К. и др. // Журнал научной и прикладной фото- и кинематографии. - 1986. - Т.31. - №5. - С.345.
2. Колнинов О.В., Колесникова В.В., Милинчук В.К. и др. // Журнал научной и прикладной фотографии. - 1994. - Т.39. - №1. - С.23.
3. Grazulevicius J.V., Strohrriegl P., Pielichowski K. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications // Progress in Polymer Science. - 2003. - Vol.28. - P.1297-1353.
4. Bivol V., Robu S., Prisacari A.S. et al. // Proceedings SPIE. - 2001. - P.49.
5. Бивол В.В., Робу С.В., Присакаръ А.М. и др. // Химия высоких энергий. - 2006. - Т.40. - №3. - С.216-219.
6. Колнинов О.В., Колесникова В.В., Милинчук В.К. // Высокомолекулярное соединения А. - 1990. - Т.32. - №3. - С.473.

Notă: Cercetările au fost realizate în cadrul Proiectului 07.408.04.06.PF din Programul de Stat „Cercetări fundamentale și elaborări de materiale și dispozitive pentru aplicații fotonice și optoelectronice”.

Prezentat la 05.02.2008