

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ СОПОЛИМЕРОВ КАРБАЗОЛИЛЭТИЛМЕТАКРИЛАТА, СОДЕРЖАЩИХ ЗВЕНЬЯ ФОТОХРОМНЫХ МОНОМЕРОВ СПИРОПИРАНОВОГО И СПИРООКСАЗИНОВОГО СТРОЕНИЯ

*Игорь ДЕМЕНТЬЕВ**, *Штефан РОБУ*, *Людмила ВЛАД*,
Галина ДРАГАЛИНА, *Ион АНДРИЕШ***

Кафедра аналитической и органической химии

**Лаборатория физики тонких пленок*

***Центр информационных технологий*

Sunt prezentate rezultatele de sinteză a unor copolimeri ternari din carbazoliletilmacrilat cu octilmacrilat și monomeri fotocromici spiropiranici și spirooxaziniți, precum și cele privind proprietățile lor electrooptice. Straturile fotocromice din compoziții de acești copolimeri posedă caracteristici avansate de înregistrare și prelucrare a informațiilor optice. S-a demonstrat că cea mai înaltă fotosensibilitate în partea vizibilă și roșie a spectrului o manifestă fotopolimerii ce conțin fragmente de 6'-nitro-1-allyl-3,3-dimethylindolinospirobenzopyran.

The results of the synthesis of some ternary copolymers with carbazolyethylmethacrylate, octylmethacrylate and photocromic spiroopyran and oxazine monomers, along with their optical properties investigations are presented in this paper. The thin layers made up of these photocromic polymers exhibit pronounced semiconductor properties and can be used for optical information recording. The most photosensitive in visible and red regions of spectra are photopolymers made up on base of 6'-nitro-1-allyl-3,3-dimethylindolinospirobenzopyran.

Семейство карбазолсодержащих сополимеров, допированных различными фотохромными добавками, широко используется в настоящее время в качестве исходных материалов для получения фотополимерных полупроводниковых соединений при регистрации и обработке оптической информации [1-3]. Среди сополимеров, сенсibiliзирующихся различными электроакцепторными соединениями, можно отметить такие, как поли-N-винилкарбазол (ПВК), сополимеры из N-винилкарбазола с алкилметакрилатами, композиции ПВК с термопластическими полимерами, поли-N-эпоксипропилкарбазол (ПЕПК) и его производные, а также сополимеры из карбазолилэтилметакрилата. На их основе были разработаны оптические носители с фотографической чувствительностью до 10^{-4} - 10^{-5} Дж/см² и дифракционной эффективностью до 10%. Так, фотополимерные материалы из бинарных сополимеров N-карбазолилэтилметакрилата с октил- или цетилметакрилатом, сенсibiliзированные 2,4,7-тринитрофлуореноном или другими электродонорными добавками, обладают фоточувствительностью порядка 10^{-5} - 10^{-6} Дж/см² в сине-зеленой области спектра и сравнительно низкой фоточувствительностью (10^{-3} - 10^{-4} Дж/см²) в видимой и красной областях спектра.

Наличие большого разнообразия фотосенсibiliзирующих агентов, структурирующихся в полимерные цепочки карбазолсодержащих сополимеров, обеспечивает гибкие возможности для синтеза фотографических и фоторезистивных материалов с улучшенными характеристиками для регистрации оптической информации. Наиболее перспективными, с нашей точки зрения, материалами такого рода являются сополимеры N-карбазолилэтилметакрилата (КЭМ) с октилметакрилатом (ОМА), допированные мономерами пиранового и оксазинового строения. Синтезированные на их основе фотохромные слои обладают практически такими же свойствами фотохромизма, что и слои, полученные из полимерных композиций с внедрением аналогичных низкомолекулярных фотохромов. Фотополимерные слои обладают ярко выраженными полупроводниковыми свойствами и могут использоваться для записи и обработки оптической информации. Наибольшую фоточувствительность проявляют при этом фотополимеры на основе 6'-нитро-1-аллил-3,3-диметилиндолиноспиробензопирана. Фотохромные сополимеры обладают невысокой молекулярной массой и, как следствие, хорошими деформационными характеристиками в режиме фототермопластической записи.

Экспериментальная часть

Синтез тройных сополимеров из КЭМ, ОМА и фотохромных мономеров (ФХМ) осуществлялся радикальным методом полимеризации в присутствии 2 моль% инициатора азо-бис-изобутиронитрила в толуоле или в тетрагидрофуране в атмосфере инертного газа в закрытых ампулах. Полимеризацию проводили при температуре 80° С в течение 6-12 часов. Все полимеры очищались пересаживанием из растворов толуола в метаноле. Полученные полимеры просушивали в вакуум-сушильном шкафу при температуре 40° С до постоянной массы. Строение мономерных фрагментов пиранового (I) и оксазинового (II) ряда приведено на рис. 1.

Индивидуальность фотохромных сополимеров подтверждена строением ИК спектров (рис.2). Состав и основные характеристики полученных сополимеров представлены в таблице. Из нее видно, что характеристическая вязкость сополимеров составляет 0,05-0,10 Дл/г, температура стеклования изменяется от 80 до 90° С для пирановых сополимеров и от 65 до 73° С для оксазиновых фотохромных сополимеров.

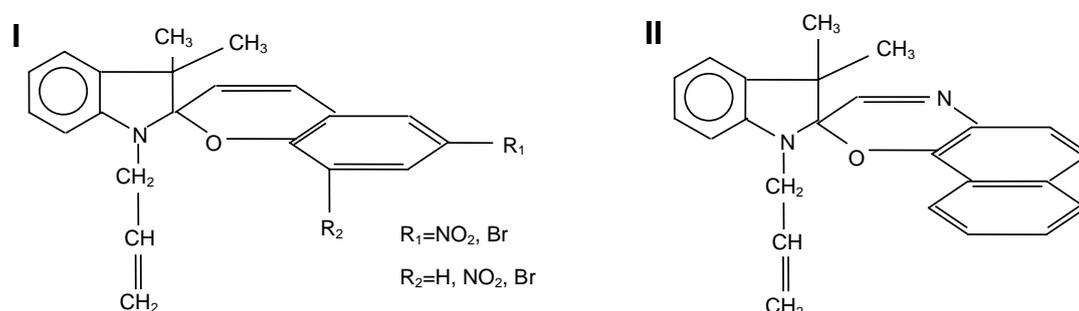


Рис.1. Строение мономерных фрагментов пиранового (I) и оксазинового (II) ряда.

Таблица

Состав и основные характеристики сополимеров

№	Состав сополимеров, мол. %*			Выход сополимера, %	Характерист. вязкость, Дл/г	Температура стеклования, °С
	КЭМ	ОМА	ФХМ			
пиранового строения						
1	70	28	-	79,5	0,09	90
2	70	22	6	77,5	0,07	75
3	70	19	9	83,8	0,10	80
4	60	29	9	89,7	0,08	80
5	70	16	12	83,7	0,05	85
оксазинового строения						
6	60	22	6	84,3	0,09	65
7	70	22	6	86,5	0,07	73
8	70	19	9	85,9	0,08	70
9	60	29	9	83,4	0,05	64
10	70	16	12	64,2	0,05	-

* Все сополимеры были получены радикальной полимеризацией в присутствии 2 мол.% азо-бис-изобутиронитрила.

Фотохромные слои наносились с помощью установки менискового типа методом полива из растворов толуола или хлорбензола на гибкую основу из полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Для получения требуемой толщины фотохромного слоя использовались растворы с концентрацией в интервале 10-20%. При изготовлении фоточувствительных слоёв их сенсибилизировали 12% 2,4,7-тринитрофлуореноном и наносили на прозрачную металлизированную основу ПЭТФ с удельным сопротивлением 10³ кОм/□. Толщину слоев контролировали с помощью интерферометра МИИ-4 или с помощью микрометра.

Результаты и их обсуждение

Строение фотохромных материалов как пиранового, так и оксазинового ряда, было подтверждено ИК-спектроскопией. Как следует из рис. 2а и 2б, вступление аллильных фотохромных материалов в реакцию сополимеризации приводит к исчезновению полосы поглощения $\nu = 890-900\text{см}^{-1}$. Строение фотохромных сополимеров стирола, бутилметакрилата, 8'-нитро-6'-метакрилолиндолино-спиробензпирана и других было раньше доказано ЯМР спектроскопией ^1H появлением сигнала 7,2 м.д., характерного для карбазольных ядер. Получение сополимеров подтверждается также тем, что слои сополимеров, содержащие до 12 моль% фотохромных звеньев, являются прозрачными.

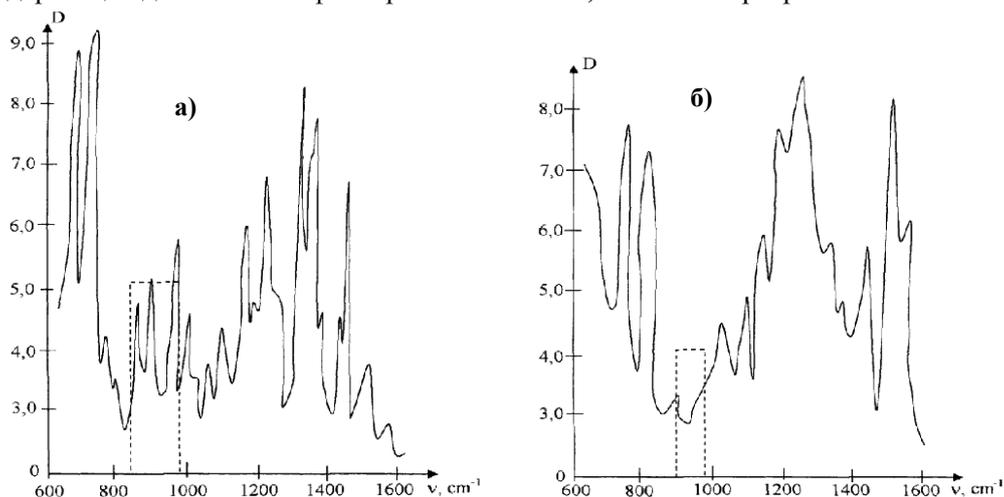


Рис.2. ИК- спектры: а) мономерного фотохрома 6'-нитро-1-аллил-3,3-диметилиндолинспиробензпирана; б) фотохромного сополимера, содержащего звенья 6'-нитро-1-аллил-3,3- диметилиндолинспиробензпирана.

Фотохромные слои мономеров и сополимеров изучались с помощью электронных спектров в видимой области. Мономерные фотохромы смешивались с сополимером стирола с бутилметакрилатом (1:1), фотохромные характеристики которого были изучены ранее [4]. Фотохромные слои, содержащие фотохромные звенья в главной цепи, после УФ-облучения имеют полосу поглощения 590-600 нм и по интенсивности окрашивания практически не отличаются от фотохромных слоев, содержащих низкомолекулярные фотохромы. Необходимо, однако, отметить, что время отбеливания (релаксации окраски) полимеров, содержащих ФХМ, больше, чем в случае низкомолекулярных фотохромных материалов. Так, например, низкомолекулярные оксазиновые фотохромные слои отбеливаются за 3-5 сек., тогда как полимерные фотохромы этого ряда отбеливаются гораздо медленнее, что коррелирует с литературными данными [4]. Фотохромные слои пиранового ряда релаксируют очень медленно (до нескольких часов) как в виде мономерных композиций, так и в виде сополимеров.

Одна из задач данного исследования состояла в том, чтобы показать, что синтезированные сополимеры КЭМ:ОМА:ФХМ помимо фотохромных свойств обладают также и фоточувствительными свойствами. Сенсibilизация полимерных фотохромных материалов проводилась 2,4,7-тринитрофлюореноном (ТНФ). Концентрация ТНФ во всех случаях составляла 12 масс. %.

Изучение спектральной фоточувствительности полимерных слоев, содержащих различные количества фотохромных материалов, показало, что во всем диапазоне спектра 400÷700 нм наилучшими характеристиками обладают слои, содержащие ~12% ФХМ (рис. 3). Высокие значения фототока ΔJ в области 430÷450 нм обусловлены наличием фотохромного материала, имеющего собственную полосу поглощения в этом диапазоне. При концентрации ФХМ в слое более 12% наблюдается резкое уменьшение фотопроводимости, что связано с повышением темновой проводимости (рис. 4).

Электрофотографическую чувствительность S слоёв изучали по методике спада потенциала [6], в которой S задается выражением $S = 1/E\tau_{1/2}$, где E – освещённость в люксах, $\tau_{1/2}$ – время полуспада поверхностного потенциала после световой экспозиции фотополимерного слоя .

Сравнительный анализ температурных зависимостей электрофоточувствительности для слоев различного сополимерного состава подтверждает общую закономерность (рис. 5). Как следует из этого анализа, наибольшей фоточувствительностью обладают фотохромные слои, содержащие звенья пиранового строения. Известно, что сенсибилизатор ТНФ, да и фотохромные материалы, образуют с кабрзолными ядрами комплексы с переносом заряда, что ведёт к появлению фоточувствительности в видимой части спектра [4,6]. Более низкая фоточувствительность полученных слоёв, содержащих фотохромные звенья оксазинового строения, связана, по-видимому, с отсутствием нитрогрупп в их составе и подавлением эффекта образования комплексов с переносом заряда.

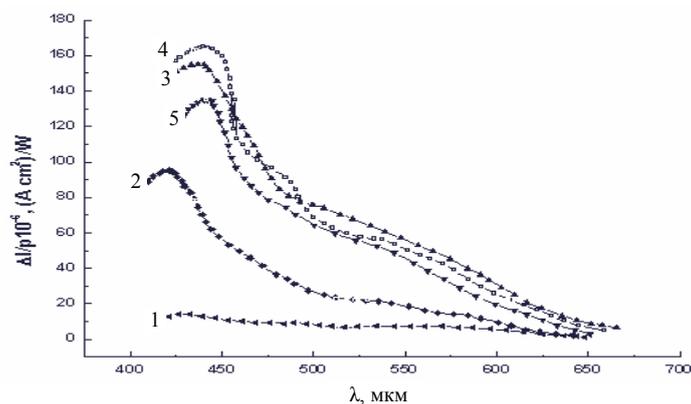


Рис.3. Спектральное распределение фоточувствительности полимерных слоев для различных концентраций ФХМ: 1 – 0%, 2 – 6%, 3 – 8%, 4 – 10%, 5 – 12%.

Из рисунка 5 видно также, что максимальная фоточувствительность фотополимерных слоёв наблюдается в интервале температур 40-60° С. С ростом температуры фоточувствительность резко уменьшается, что, по-видимому, связано с возрастанием подвижности цепи сополимеров. Следует отметить, что при T~80° С и выше фоточувствительность проявляют лишь сополимеры, содержащие спиропирановые звенья.

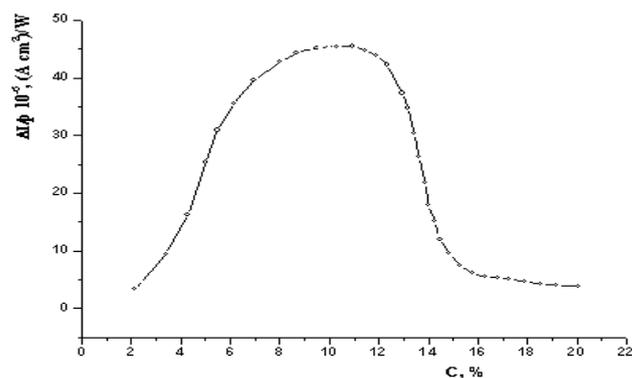


Рис.4. Зависимость максимальной фоточувствительности слоев при $\lambda=440$ нм от концентрации ФХМ.

Изучены также деформационные характеристики фотохромных слоев в электрофотографическом режиме записи [7]. Для этого использовалась оптическая установка по измерению кинетики интенсивности света, проходящего через ФП-слой в процессе его деформирования коронным разрядом. Как видно из рис. 6, наибольшим значением скорости деформации обладают ФП-слои из сополимеров, содержащих фотохромные звенья пиранового и оксазинового строения, что, по-видимому, связано с их более низкой молекулярной массой и более низкими значениями температуры стеклования. Ранее было показано, что ФП-слои начинают деформироваться в поле коронного разряда при достижении температуры стеклования. Появление максимума на кривых $\nu = f(T^0)$ связано с уменьшением удельного сопротивления и величины потенциала на поверхности фотополимерных слоёв [7].

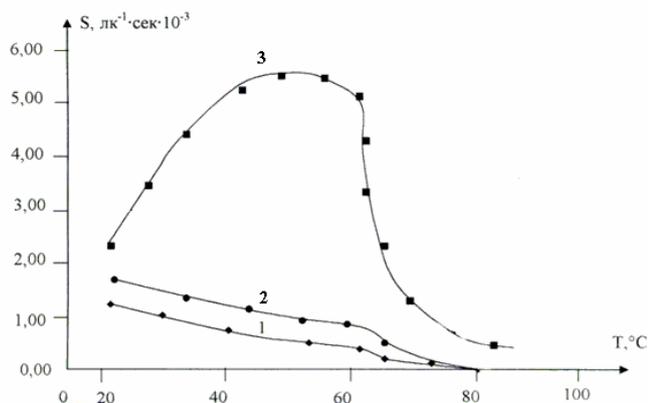


Рис.5. Зависимость фоточувствительности от температуры для слоёв из сополимера КЭМ:ОМА (70:30 моль%) (кривая 1), сополимера КЭМ:ОМА:ФХМ оксазинового строения (кривая 2) и сополимеров КЭМ:ОМА:ФХМ пиранового строения (кривая 3).

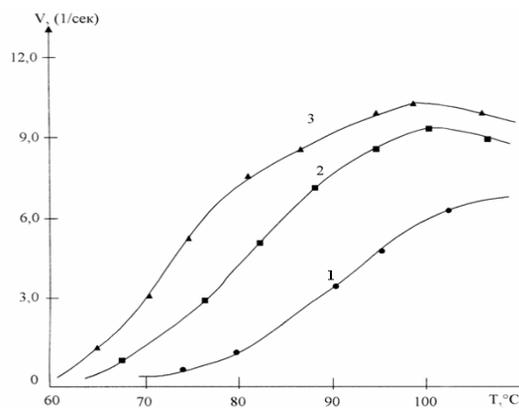


Рис.6. Зависимость скорости деформации от температуры для слоёв из сополимера КЭМ:ОМА (60:40 мол.%) (кривая 1), из сополимера КЭМ:ОМА:ФХМ оксазинового строения (кривая 2) и из сополимеров КЭМ:ОМА:ФХМ пиранового строения (кривая 3).

Выводы

1. Доказана возможность синтеза фотохромных мономеров как пиранового, так и оксазинового строения, а также возможность их сополимеризации с карбазолилэтилметакрилатом. Методом радикальной полимеризации удалось получить сополимеры с содержанием фотохромных звеньев до 12 моль%.
2. Установлено, что фоточувствительность сенсibilизированных фотохромных слоев выше, чем у соответствующих слоев на основе карбазолилэтилметакрилатов, и достигает значения $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ лк}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$.
3. Синтезированные фотохромные сополимеры обладают невысокой молекулярной массой ($[\eta] \sim 0,05 - 0,10 \text{ Дл/г}$) и, как следствие, наилучшими деформационными характеристиками в электрофотографическом режиме.
4. Присутствие 9-12 моль% фотохромных звеньев в сополимерах снижает температуру стеклования на $10-15^\circ \text{C}$, что ведёт к улучшению термопластических свойств материалов.
5. Доказано, что наилучшими свойствами для регистрации изображений обладают фотохромные материалы, содержащие звенья 6'-нитро-1-аллил-3,3-диметилиндолинспиробензпирана.

Литература:

1. Любимов А.Р., Займенко Н.Л., Маревцев В.С., Черкашин М.И. // Изв. АН СССР. Серия Химия. - 1982. - №3. - С.658-660.
2. Durg M., Ma V., Cortellamo G. // Synthesis. - 1995. - No3. - P.1294.
3. Барачевский В.А. Фотохромизм и его применение. - Москва: Химия, 1987.
4. Robu S.V., Dragalina G.A., Dementiev I.V., Rotari E.V., Chapurin I.V. Studying of spectral and Holographic characteristics of Two-Layer Recording Media Based on Carbazolic Copolymers. Proceedings of the American Chemical Society. Division of Polymeric Materials: Science and Engineering, Boston. - 2002. - Vol.87. - P.290-292.
5. Гренишин С.Г. Электрофотографический процесс. - Москва: Наука, 1970.
6. Ванников А.В., Гришина А.Д. Фотохимия полимерных донорно-акцепторных комплексов. - Москва: Наука, 1984.
7. Панасюк Л.М. Фототермопластическая запись на системах полупроводник-термопластик: Некоторые особенности формирования изображения // Способы записи информации на бессеребряных носителях. - Киев: Вища школа, 1977, с.14-24.

Работа выполнена в рамках проекта 07.408.04.06 РР Комитета по науке и технологическому развитию АН Молдовы.

Prezentat la 19.02.2007