

FOTOPOLIMERI PE BAZĂ DE IZOTIOCIANATOCARBAZOLILMETACRILAȚI

Galina DRAGALINA, Nicanor BARBĂ, Ludmila VLAD, Ștefan ROBU, Igor DEMENTIEV

Catedra Chimie Analitică și Organică

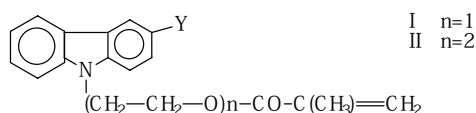
Dans la présente publication on propose des résultats visant le domaine de la synthèse des monomères et des polymères carbazoliques, contenant le substituent NCS, qui va activer les propriétés phototermoplastiques des matériaux à la base de ces polymères. La présente recherche permettra d'effectuer les synthèses dirigées des monomères et des polymères avec des propriétés planifiées.

Una dintre direcțiile prioritare de cercetări dezvoltate la Catedra Chimie Analitică și Organică este elaborarea și studiul purtătorilor de informație, inclusiv a materialelor fototermoplastice pe baza polimerilor ce conțin în structura lor nuclee carbazolice, care, precum a fost demonstrat, sunt responsabile de fotosensibilitate. Asemenea materiale sunt pe larg folosite la înregistrarea și transmiterea informației, la protejarea documentelor de valoare, precum și a produselor industriale și alimentare contra falsificărilor, la depistarea defectelor prin metoda interferometriei, la confecționarea exponatelor holografice [1,2].

Polimerii carbazolici pot fi utilizați la producerea materialelor fototermoplastice doar în cazul când întrunesc anumite exigențe; ele trebuie să fie transparente, să manifeste adezivitate pentru suport, anumite caracteristici termomecanice și deformante etc. [3].

În scopul atingerii posibilității de a efectua sinteza dirijată a materialelor fototermoplastice cu anumite proprietăți, a fost efectuată sinteza diversilor derivați ai monomerilor carbazolici cu studierea ulterioară a proprietăților materialelor elaborate pe baza lor.

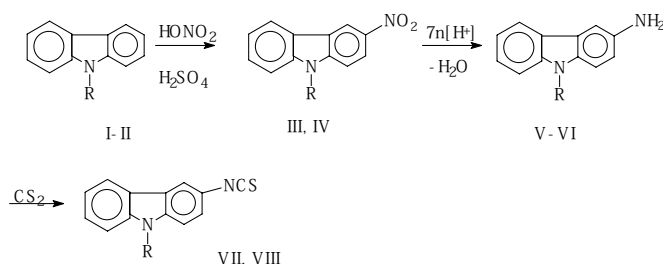
Cercetările au fost axate pe introducerea diversilor substituenți în nucleul carbazolic, inclusiv a grupelor nitro, amino, clor, brom [4]. Concomitent au fost variate și catenele responsabile de polimerizare, care sunt atașate la atomul de azot al nucleului carbazolic. Sinteza acestui tip de monomeri (I-II) a fost efectuată în scopul sporirii capacității plastifiante a polimerilor carbazolici [4].



I-II

Cea mai activă poziție a nucleului carbazolic este la C₃. Substituenții Y pot fi introduși cu un randament de 65-78% după mecanismul substituției electrofile. Lucrarea de față demonstrează posibilitatea creării în poziția 3 carbazolică a unei grupe foarte active – NCS, grupă care permite obținerea unei serii de derivați ai polimerilor carbazolici și studierea materialelor fototermoplastice pe baza lor.

Punctul de pornire îl constituie nitrarea carbazolimetacrialaților I-II, apoi reducerea nitrocompusilor III-IV cu praf de zinc în prezența clorurii de amoniu până la aminele corespunzătoare V-VI. Acestea, la rândul lor, fiind tratate cu sulfura de carbon în prezență de trietilamină, formează ditiocarbamați de trietilamoniu, care sunt compuși instabili și ușor pot să scindeze sub acțiunea etilclorformiatului, dând izotiocianații VII-VIII:



Unde:
R = (CH₂-CH₂-O)_n-CO-C(CH₃)=CH₂

pentru I, III, V, VII n=1
pentru II, IV, VI, VIII n=2

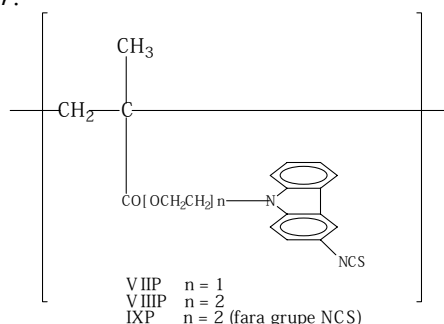
Partea experimentală

Sinteza monomerului 3-izotiocianato-9-carbazoliletimetacrilat (VII). La amestecul de 1,62 g (0,05 mol) 3-nitro-9-carbazoliletimetacrilat (III), 1,3 g clorură de amoniu, 45 ml acetonă și 4 ml apă se adaugă, în porțiuni mici la agitare energetică, 7,0 g praf de zinc, astfel încât temperatura să nu întrecă 50-55°C (reacția este exotermă). După consumarea prafului de zinc, amestecul mai este agitat o oră la această temperatură. Sedimentul este filtrat, spălat pe filtru cu acetonă și răcit până la temperatură camerei. La filtratul ce conține 3-amino-9-carbazoliletimetacrilat (V) se adaugă 0,36 ml (0,06 mol) sulfură de carbon, 1,5 ml (0,12 mol) trietilamină și se menține 24 ore la 5-8°C. Se formează un sediment galben cristalin de ditiocarbamat de trietilamină, a cărui descompunere se efectuează cu 0,8 ml (0,075 mol) de etilclorformiat prin încălzire ușoară timp de 5-10 minute. Amestecul reactant este transferat într-o pâlnie de decantare, amestecat cu apă, iar produsul organic este extras cu eter, spălat și uscat. Prin cromatografiere pe silicagel cu amestec de hexan și benzen (1:1) este separat 3-izotiocianato-9-carbazoliletimetacrilatul (VII). Randamentul – 1,29 g (74%), temperatura de topire 150-151°C. Găsit %: C 67,71; H 4,96; N 8,43; S 9,55.

Calculat pentru $C_{19}H_{16}N_2SO_2$: C 67,85; H 4,76; N 8,33; S 9,52.

Datele spectrului IR (vaz.) ν , cm^{-1} : 730, 750, 1120, 1260 (arom.C-H); 960, 1640 (C=C); 1050, 1170 (-C-O-C-); 1725 (C=O); 2150 (-N=C=S).

Exemple de sinteză a polimerilor:



Amestecul de 1,0 g de monomer (VII), 0,0212 g azo-bis-izobutironitril (AIBN) și 1 ml de ciclohexanonă este încălzit în fiolă în atmosferă de azot la 100°C timp de 8 ore. Conținutul fiolei este diluat cu ciclohexanonă și apoi sedimentat în metanol. Randamentul polimerului VII P este 0,94 g.

În mod similar au fost obținuți compușii analogici IV, VI și VIII, iar în baza izotiocianatometacrilatului VIII a fost sintetizat polimerul corespunzător VIII P.

Studiul proprietăților fotoelectrice. Pe un suport metalizat se depune un strat de polimer (VIIP și VIIIP) cu grosimea de 2 μm , sensibilizat cu 10% de 2,4,7-trinitrofluorenonă. Pentru a stabili efectul grupei NCS din componența polimerilor VIIP și VIIIP, studiul proprietăților fotoelectrice a fost efectuat în comparație cu polimerul analog care nu conține această grupă – 9-carbazoliletimetacrilatul (IXP).

Cercetările electrofotosensibilității straturilor din polimerii fotoconductibili VIIP și VIIIP au demonstrat că aceștia posedă electrofotosensibilitate de 1,5-2,0 ori mai mare decât polimerul fotoconductibil analog poli-9-carbazoliletimetacrilatul IXP (a se vedea Tabelul).

Cercetarea electrofotosensibilității (s) s-a efectuat cu ajutorul metodei de relaxare a potențialului electric, pe film încărcat cu ajutorul unui sistem de tip „coroană”. Curba caracteristică de relaxare a potențialului la o temperatură anumită este reprezentată în Figural.

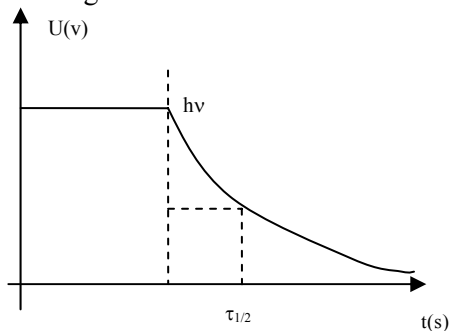


Fig.1.

Fotosensibilitatea straturilor de fotopolimeri cu rezistență înaltă $> 10^{10} \Omega \cdot m$ se determină din relația:

$$s = 1 / E \cdot \tau_{1/2} (lx^{-1} \cdot s^{-1}),$$

unde E reprezintă luminozitatea, iar $\tau_{1/2}$ este timpul de înjumătățire a valorii potențialului electric U. Cercetările electrosensibilității și ale altor parametri fotoelectrici se efectuează în diapazonul de temperatură 20-100°C.

Tabel

| Polimer fotoconductibil | Temperatura de vitrifiere T _g , °C | Viscozitatea caracteristică [η], De/g | Valoarea potențialului pe suprafața stratului U, volți la T≈20°C | Electrofotosensibilitatea, s·10 ³ | | Rezistența specifică r·10 ⁻¹² , Ωm |
|-------------------------|---|---------------------------------------|--|--|------|---|
| | | | | lx ⁻¹ | 80°C | |
| VIIP | 146-148 | 0,13 | 480 | 8,0 | 4,5 | 3,5 |
| VIIIP | 95-97 | 0,15 | 480 | 5,0 | 3,2 | 2,5 |
| IXP | 93-95 | 0,14 | 380 | 3,0 | 2,5 | 1,6 |

Cercetările fotosensibilității spectrale au demonstrat că pentru straturile fotopolimerice de derivați cu grupa NCS, precum și pentru fotopolimerul analog, repartizarea benzilor de absorbție este asemănătoare. În spectrele electronice, în diapazonul 400-700 nm se observă trei benzi de absorbție ce corespund cu valorile energetice 2,81 eV, 2,66 eV și 2,43 eV [5]. Acestea confirmă formarea complexilor cu transfer de sarcină dintre nucleele carbazolice ale polimerilor fotoconductibili și 2,4,7-trinitrofluorenonă.

Rezultatele obținute permit a recomanda polimerii fotoconductibili sintetizați pentru utilizare în micro-electronică, la crearea dispozitivelor pe bază de fotosemiconductori organici și a filmelor electrofotografice pentru înregistrarea informației.

Referințe:

1. Grazulevichius J.V., Strohriegl P., Pielichowski K. Carbazol-containing polymers: synthesis, properties and applications // Progres Polym. Sci. - Vol.28. - 2003. - P.1297-1353.
2. Barbă N.A., Dragalina G.A., Dementiev I.V., Robu S.V. Materialele fotosensibile pe bază de polimeri carbazolici. Sinteza și cercetări fizico-chimice ale compușilor coordinativi și polimeri. - Chișinău: Știința, 1986, p.43-47.
3. Картужанский А.Л. Перспективы и возможности научной фотографии. – Ленинград: Химия, 1988.
4. Robu Ș., Barba N., Dragalina G., Dementiev I. Donor-acceptor of the base of carbazolylalchilmetacrilate copolymers for registration optical information // Proceedings of SIOEL-98. - Bucharest, 1998, p.85-90.
5. Руссу О.Д., Дементьев И.В., Барба Н.А. Полимерные органические полупроводники и регистрирующие среды на их основе. - Киев, 1989, с.28.

Notă: Cercetările au fost efectuate în cadrul Proiectului 07.408.04.06 PF al Consiliului Suprem pentru Știință și Dezvoltare Tehnică al AȘM.

Prezentat la 16.02.2007