



Рисунок 2. Микрофотография поверхности волокна TICI, испытанного на растяжение после предварительного изгиба

О справедливости изложенного выше свидетельствует микрофотография, представленная на рис. 2, на которой видно, что линии скольжения, образовавшиеся при изгибе (короткие грубые линии) и в процессе растяжения, принадлежат разным системам скольжения. В то же время наиболее пластичные части волокна TICI, которые дают предельную пластическую деформацию до 100 %, подвержены меньшему влиянию предварительного знакопеременного изгиба

на прочностные и пластические характеристики волокон. Чем меньше пластичность исходного образца, тем больше внутренние напряжения, возникающие в его поверхностных слоях при изгибе под тем же радиусом кривизны, поэтому плотность дислокаций леса больше и существеннее изменение механических характеристик волокна в результате изгибных воздействий.

Известно, что дислокации оказывают на сопротивление кристалла деформации двойное влияние: при малых плотностях они ослабляют кристалл, при больших, напротив, — упрочняют [2], что и наблюдалось в проведенных экспериментах.

Список литературы

1. Келси Р. Механические испытания монокристаллических волокон // Монокристаллические волокна и армированные ими материалы. — М.: Мир, 1973. — С. 129–147.
2. Павлов П. В. Физика твердого тела / П. В. Павлов, А. Ф. Хохлов. — М.: Высш. шк., 1985. — 384 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ПОЛИВИНИЛКАРБАЗОЛА

О.В. Ротарь, В.М. Сутягин, А.В. Лымарева

Исследована зависимость fotocувствительных свойств поливинилкарбазола и его производных от механизма полимеризации. Методами электронной спектроскопии, флуоресценции установлено донорно-акцепторное взаимодействие винилкарбазола с галогенметанами. Показана возможность использования полимера, содержащего хлор в основной цепи, в качестве fotocувствительного материала.

Ключевые слова: 9-винилкарбазол, четыреххлористый углерод, донорно-акцепторное взаимодействие fotocувствительные материалы

ВВЕДЕНИЕ

Поливинилкарбазол (ПВК) по-прежнему является объектом многочисленных исследований. Если раньше, в основном, изучались его диэлектрические, прочностные, теплофизические свойства, то с открытием fotocувствительных свойств, исследования направлены на изучение ПВК и его производных как фотопроводника. До сих пор имеется ограниченное число научно-обоснованных данных по взаимосвязи fotocувствительности со строением поливинилкарбазолов, полученных различными путями с использованием инициаторов радикального типа и катионных

катализаторов. Спектр фотоэлектрической чувствительности самого ПВК, в основном, охватывает близкую УФ - область и по величине чувствительности без добавок сенситизаторов ПВК уступает аморфному селену. Все работы, связанные с использованием полимеров на основе карбазола в качестве fotocувствительного материала, касаются, в основном, введением различных заместителей в ароматическое кольцо ПВК. Чувствительность ПВК может быть значительно увеличена, а его спектр смещен в видимую область путем введения акцепторов электронов. Как правило, использовались низкие (до 10%) концентрации тринитрофлуоренона.

Но введение в матрицу полимерного донора низкомолекулярного компонента для образования, например, комплекса с переносом заряда ухудшает физико-механические характеристики слоя. Для улучшения пленкообразующих свойств необходимо добавлять пластификаторы, которые способствуют понижению температуры размягчения, вызывают ухудшение фоточувствительных свойств слоев. Кроме того, степень понижения температуры ограничивает совместимость полимера с пластификатором. При введении большого количества пластификатора происходит резкое ухудшение качества пленки - она мутнеет, делается непрозрачной, теряет эластичность, трескается, изменяется растворимость. Появление даже одного из перечисленных недостатков резко ограничивает возможность применения полимера как фоточувствительного материала. В литературе можно найти немало примеров инициирования полимеризации 9-винилкарбазола (ВК) методом, так называемого, переноса заряда. В качестве инициаторов таких процессов используют тетранитрометан, п-хлоранил, 1,3,5-тринитробензол, тетрацианоэтилен, малеиновый ангидрид [1-2]. По аналогичному механизму могут реагировать и другие инициаторы, в том числе нитросоединения, CCl_4 и четырехбромистый углерод. Хотя полимеризация слабыми акцепторами изучена рядом авторов, тем не менее, механизм реакции является предметом значительных разногласий. Поэтому возник интерес исследовать зависимость фоточувствительности ПВК от способа получения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика проведения полимеризации. В ампулы помещают 0,1г ВК, приливают соответствующее количество растворителя, продувают в течение 10 минут сухим азотом, запаивают и помещают в термостат. Через определенные промежутки времени ампулы вынимают, вскрывают, высаживают полимер в (осадитель – гексан) и в маточнике определяют количество не вступившего в реакцию мономера методом гидролитического оксимирования.

Состав сополимера определяли методом УФ - спектроскопии, измеряя оптическую плотность при длине волны 344нм.

Спектры флуоресценции исследовали на приборе, люминесценцию возбуждали светом с длиной волны 313нм, выделяемым из спектра ртутной лампы и регистрировали прибором с фотоэлектрической приставкой.

Электрофотографические свойства синтезированных материалов испытывались на специальной установке. Образцы готовились поливом 10% раствора полимера в бензоле на металлическую подложку, затем сушились при комнатной температуре в течение 2-х суток. Зарядка осуществлялась в поле коронного разряда положительного потенциала, Измерение скорости фотоиндуцированного разряда при освещении интегральным светом фотолампы и теплового разряда производились при помощи прозрачного вибрирующего электрода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования полимеризации ВК в CCl_4 под влиянием динитрила азоизо-масляной кислоты (ДАК) показали, что скорость полимеризации протекает с одинаковой скоростью в присутствии радикального инициатора и без него. Реакция протекала без индукционного периода с максимальной скоростью, затем она постепенно убывала. Такая картина протекания процесса может быть объяснена различными механизмами. Измерение хлора, вошедшего в полимер, показало, что оно было максимальным в начале реакции (1,5 % через 15 минут), а затем оставалось постоянным. Из зависимости числа полимерных цепей от времени полимеризации можно сделать вывод о том, что имеет место быстрое инициирование с передачей цепи, характерное для катионной полимеризации.

Скорость реакции описывается уравнением вида:

$$W = K \cdot [\text{BK}] \cdot [\text{CCl}_4], \text{ моль/л с,}$$

Где: W - скорость реакции, а [BK] и $[\text{CCl}_4]$ - концентрации мономера и акцептора электронов, соответственно. Энергия активации равна $15,2 \pm 0,5$ кДж/моль.

Исследования 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов в указанной выше реакции показали, что их реакционная способность коррелирует с σ_p -параметром уравнения Гаммета. Корреляционное соотношение имеет вид:

$$K/K_0 = -0,40 \sigma_p$$

Полученное значение, равное -0,40, свидетельствует, вероятно, в пользу большей делокализации заряда в переходном состоянии ВК катионной полимеризации ВК по сравнению с переходным состоянием, возникающим при его протонировании.

Полимеризация 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов протекает аналогично полимеризации тех же алкенов под действием CCl_4 . Это подтверждает вывод о том, что

электроноакцепторные заместители в положениях 3 и 6 ядра ВК уменьшают экранирование α -атом углерода по сравнению с незамещенным ВК, тем самым понижая реакционную способность 3,6-замещенных 9-винилкарбазолов.

Дополнительным подтверждением катионного механизма полимеризации ВК в присутствии CCl_4 служат кривые ММР полимеров. В нашем случае они унимодальные. В случае протекания реакции по радикальному и катионному механизмам, они имели бы два максимума.

При изучении спектров флуоресценции толуольных растворов ВК было показано, что он состоит из трех эксимеров (испускание при 420 нм, 375 нм и 450 нм). Третий эксимер, вероятно, ответственен за образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между ВК и CCl_4 . В этой области спектра для раствора ВК в толуоле не наблюдалось образование каких-либо промежуточных частиц.

Дополнительным подтверждением образования КПЗ между мономером и акцептором служат данные, полученные при изучении спектров поглощения и флуоресценции систем, состоящих из карбазола, 9-фенилкарбазола, ПВК, ВК как доноров и CCl_4 в этаноле и толуоле при 293° К-как акцептора. Полученные из спектров поглощения данные указывают на то, что компоненты системы образуют между собой КПЗ. Спектр флуоресценции раствора ВК и ПВК в толуоле состоит из эмиссии известного сэндвичевого эксимера (испускание при 420 нм) и второго эксимера при 375 нм. Измерения показали, что CCl_4 выступает как эффективный тушитель флуоресценции карбазола и других соединений.

При изучении спектров УФ поглощения в УФ и видимой областях мы обнаружили, что для системы ВК- CCl_4 наблюдается появление двух новых полос при $\lambda = 500$ нм и $\lambda = 820$ нм. Первый максимум свидетельствует об образовании КПЗ между ВК и CCl_4 , а второй - об образовании дикатиона ВК. Следует заметить, что приведенные данные совпадают со спектральными характеристиками ВК, полученные при облучении мономера при 350° К в матрице [3] ($\lambda = 508, 619, 710$ и 780 нм), а также величиной для системы ВК-диэтилалюминий хлорид [2].

При полимеризации мономера в CCl_4 под действием ДАК или при облучении УФ-светом при добавлении 5% метанола наблюдалось ингибирование полимеризации. Эти данные свидетельствуют в пользу катионного механизма. Этот вывод также подтверждается данными Филимонова и других [4],

которые, изучая катализ реакции алкенилкарбазолов галогенметанами в спиртах, установили, что в реакционной системе наблюдается присоединение спиртов к алкенилкарбазолам с образованием соответствующих 9-(α -алкоксиалкил) карбазолов, при этом происходит полное ингибирование реакции.

С целью доказательства механизма полимеризации нами изучена сополимеризация ВК со стиролом в CCl_4 . Выбор стирола в качестве со(мономера) обусловлен его реакционной активностью и способностью полимеризоваться по радикальному, катионному и анионному способам. Установлено, что при любом исходном соотношении мономеров конечные продукты обогащены ВК. Это только возможно при катионном механизме. При радикальной сополимеризации сополимеры обогащены звеньями стирола. В таблице № 1 приведены значения констант сополимеризации системы ВК – стирол - CCl_4 . Известно, что простые виниловые эфиры мало склонны к радикальной полимеризации. Мы воспользовались этим обстоятельством и изучили сополимеризацию ВК с винилбутиловым эфиром (ВБЭ).

Таблица 1

Константы сополимеризации ВК–стирол- CCl_4

№ п/п	$K_{вк}$	$K_{ст}$	Литература
1	8.500	0.03	наши данные
2	0.015	5.60	[5]

Константы сополимеризации имеют следующие значения:

$K_{вк}=1.68\pm 0.01$ и $K_{вбэ}=0.03\pm 0.005$. Они однозначно свидетельствуют о том, что ВК является более активным мономером по сравнению с ВБЭ.

На основании экспериментальных данных можно предложить, что образование КПЗ между мономером и CCl_4 протекает быстро, затем он медленно диссоциирует на катион-радикал мономера и анион-радикал акцептора. Радикальная функция катион-радикала мономера подавляется из-за реакции с инициатором, который захватывает радикал, а оставшийся катион вызывает катионное развитие цепи.

Полимеры, полученные в среде галогенметанов, имеют аморфную структуру, о чем свидетельствуют размытые максимумы на рентгенограмме. Однако, фоточувствительные характеристики (потенциал зарядки, темновое и световое время $\frac{1}{2}$ спада заряда) имеют различные значения. Полимеры, имеющие в своем составе галогены, имеют

более высокие потенциалы зарядки (530-650 В), фоточувствительность на уровне лувика-на с тринитрофлуореноном (0.02 см/Дж с), темновое время $\frac{1}{2}$ спада заряда 2,3-3 минуты. Наличие хлора в главной цепи ПВК может привести к взаимодействию между ними и близко расположенными карбазольными кольцами, что, по-видимому, является причиной проявления электрофотографических свойств в полимере. Полимеры ВК, полученные методом радикальной полимеризации (инициатор ДАК, перекись бензоила), в виде пленки заряжались под действием коронного разряда в темноте. После этого пленки освещались светом определенной интенсивности и проводилось измерение времени $\frac{1}{2}$ спада потенциала зарядки. Как показали испытания, способ получения (полимеризация в растворе толуола, в блоке), природа инициатора и молекулярная масса не оказывали существенного влияния на потенциал зарядки (200 В) и фоточувствительность (0.001-0.0015 см/Дж с). Сополимеризация ВК с бутилметакрилатом (БМАК), стиролом и винилбутиловым эфиром проводилась не только как способ доказательства механизма полимеризации ВК. Как уже отмечалось ранее, хрупкость, высокая температура стеклования и плохая адгезия к металлической подложке ограничивает возможности применения ПВК как фотопроводящего материала. Нами установлено, что сополимеры имеют существенно меньшую фоточувствительность, чем ПВК, и она уменьшается с падением доли ВК в сополимере. Уменьшение фоточувствительности сополимера ВК с БМАК можно объяснить возникновение энергетических барьеров для миграции носителей зарядов в местах внедрения «инородных» звеньев, которые прерывают перекрывание орбиталей карбазольных колец вдоль макромолекулярной цепи.

Таблица 2

Фоточувствительные свойства сополимеров винилкарбазола

№ п/п	M ₂ 25% вес в сополимере	Потенциал зарядки, в	Фото-чувств. см ² /Дж с X 10 ⁻³
1	ВБЭ	800	0.12
2	СТ	550	0.20
3	БМАК	430	0.32
4	ВБЭ 5%ТНФ	320	1.16

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полимеры на основе карбазола, полученные в присутствии четыреххлористого углерода, имеют значительно высокие фоточувствительные характеристики по сравнению с ПВК, синтезированным альтернативными методами. Применение полимеров карбазола в качестве фоточувствительных носителей вместо солей серебра дает большой социально-экономический эффект из-за экономии дефицитного серебра, дешевизны и доступности карбазола, являющегося отходом коксохимического производства, а также расширением возможностей записи информации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ротарь О.В. Кинетика и механизм полимеризации 9-винилкарбазола в галоген замещенных метана. Дисс. канд. хим. наук.- Томск.- 1983.- 132 С.
2. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. Томск: Изд-во ТПУ, 2003, 448с.
3. Рогачева С.С., Ротарь О.В., Сутягин В.М., Ляпков А.А // Региональные проблемы. Биробиджан, Изд-во ИКАРП ДВО РАН, Т.13, №1, 2010, С.82-87.
4. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола, Новосиб Наука, Сибирская издательская фирма РАН, 1995, 534с.
5. Сутягин В.М., Лопатинский В.П., Ротарь О.В., Лыкова Е.Т. // Высокомолекул. соедин.- 1981.- т .23 Б.- № I.- с. 16-19.