

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБАЗОЛА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ КОКСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

С.С. Рогачева¹, О.В. Ротарь², В.М. Сутягин², А.А. Ляпков²

¹Юргинский технологический институт, г. Юрга;

²Томский политехнический университет, г. Томск

Исследована люминесценция растворов, порошков и пленок ряда производных карбазола, олигомеров и полимера 9-винилкарбазола, а также их комплексов с нитропроизводными бензольного и карбазольного ряда. Показано, что интенсивность и форма спектров люминесценции определяется наличием акцепторов электрона и энергией средства их к электрону, а также условиями формирования и термообработки пленок. Наблюдаемое тушение флуоресценции обусловлено не только комплексообразованием, но и переносом энергии по индуктивно-резонансному механизму.

Карбазол, являющийся одним из главных компонентов каменноугольной смолы, хорошо известен как потенциально ценный продукт для получения красителей, лекарственных соединений, взрывчатых веществ, инсектицидов и др. Однако ассортимент выпускаемых продуктов на его основе мал по сравнению с огромными сырьевыми ресурсами (до 30 тыс. т/год в Кузбассе). Полимеры на основе карбазола известны давно. Так поли-9-винилкарбазол (ПВК) применялся во время второй мировой войны в Германии и США под торговой маркой «лувикан» как отличный диэлектрик, превосходящий полистирол. Открытие фоточувствительных свойств у ПВК показало пути создания разнообразных систем фиксации визуальной информации: термопластической записи, голографии, электрофотографии. 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 возможности записи информации. Использование карбазола в производстве фоточувствительного материала позволит также решить и экологическую задачу, осуществляя переход к малоотходному производству.

Цель работы состояла в изучении спектральных характеристик полимеров на основе карбазола и его производных для исследования пространственного строения комплексов с переносом заряда с участием производных карбазола в качестве доноров электронов

Известно [1], что передачу энергии возбуждения можно классифицировать по следующим признакам: передача заряда и передача возбуждения. Исследования по переносу заряда в ПВК в олигомерах 9-винилкарбазола (ПВК-О), 3-ацетил-9-винилкарбазола (3-Ац-ПВК) в ряду производных карбазола отражены в [2, 3]. В данной работе изучался перенос энергии возбуждения в указанных системах методами электронной спектроскопии и люминесцентного анализа.

Для исследований использовали 9-ПВК-О и 3-Ац-ПВК с молекулярной массой 2000, полученные путем взаимодействия карбазола и 3-ацетилкарбазола с винилаце-

татом [4], ПВК, синтезированной полимеризацией 9-винилкарбазола в присутствии перекиси бензоила с молекулярной массой 36000, а также карбазол, 9-этилкарбазол (9-ЭК), 3-ацетил-9-этилкарбазол (3-Ац-9-ЭК) – все эти соединения являются донорами электронов. В качестве акцепторов электронов использовали нитробензол (НБ) *m*-динитробензол (*m*-ДНБ), пикриновую кислоту (ПК) и нитропроизводные карбазола – 3-нитрокарбазол (3-НК), 3-нитро-6-ацетил-9-этилкарбазол (3-Н-6-Ац-9-ЭК), 3,6-динитро-9-этилкарбазол (3,6-ДН-9-ЭК).

Исследуемые образцы представляли собой растворы и тонкие пленки (ПВК, ПВК-О, 3-Ац-ПВК), полученные поливом растворов в толуоле на кварцевые подложки. Концентрация доноров электронов в растворе составляла 10^{-2} моль/л, концентрацию акцепторов электронов варьировали в пределах $2 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

Спектры поглощения исследовали на приборе Specord UV75, люминесценцию возбуждали светом с $\lambda=313$ нм, выделяемым из спектра ртутной лампы, или лазерным излучением ЛГИ-21 с $\lambda=337$ нм и регистрировали прибором SPM-2 с фотоэлектрической приставкой. Приемником излучения служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79, спектральное распределение чувствительности которого учитывали при построении всех спектров.

Для разбавленных растворов ($10^{-6} \dots 10^{-2}$ моль/л) производных карбазола характерна мономерная флуоресценция ($\lambda_{\text{макс}} \sim 370 \dots 384$ нм). В порошкообразном состоянии, кроме мономерной флуоресценции, наблюдается и эксимерная ($\lambda_{\text{макс}} \sim 410 \dots 420$ нм), а также фосфоресценция ($\lambda_{\text{макс}} \sim 541 \dots 550$ нм) с временем жизни $\tau=8$ с. Нитропроизводные карбазола люминесценции не имеют.

В спектрах флуоресценции растворов ПВК-О, 3-Ац-ПВК и ПВК при 293 К наблюдается мономерное и эксимерное излучение. Спектр люминесценции пленок указанных соединений состоит из полос мономерного, эксимерного излучения и флуоресценции (рис. 1).

Положение полос люминесценции пленок ПВК-О, 3-Ац-ПВК, приготовленных из растворов в толуоле, ацетоне, пиридине, остается неизменным, однако наблюдается различие в интенсивности этих спектров. Вероятность дезактивационных процессов, обуславливающих туше-

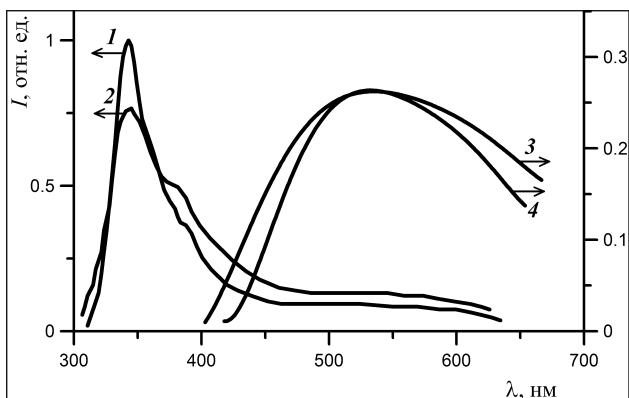


Рис. 1. Спектры люминесценции (1, 2) и фосфоресценции (3, 4) пленок ПВК (1, 3) и ПВК-О (2, 4)

ние люминесценции, определяется, по-видимому, не только взаимным расположением энергетических уровней ПВК-О, 3-Ац-ПВК и остатков растворителя в пленке, но и структурой пленки, оказавшейся сильно зависимой от используемого растворителя. Пленки, полученные из растворов в толуоле или CCl_4 , однородны и аморфны. В пленках, образующихся из раствора ПВК-О и 3-Ац-ПВК в ацетоне или пиридине, также аморфных заметны неоднородности (сгустки) размерами $\sim 1,5$ мкм.

Значительные изменения в спектрах люминесценции наблюдаются при наличии в пленках (растворах) примеси нитропроизводных. В пленках полосы мономерного и эксимерного свечения полностью исчезают, появляется новая широкая полоса в области 450...800 нм (рис. 2).

Положение полосы определяется типом примеси, причем $\lambda_{\text{макс}}$ тем больше, чем больше сродство акцепторной примеси к электрону. Дополнительное излучение (в пленках), отсутствующее в спектрах исходных соединений, а также тушение мономерной и эксимерной флуоресценции производных карбазола в растворах, обусловлено комплексообразованием между донорами электронов и нитропроизводными. Наблюдается корреляция между положением полос излучения и слабого дополнительного поглощения этих пленок, обусловлен-

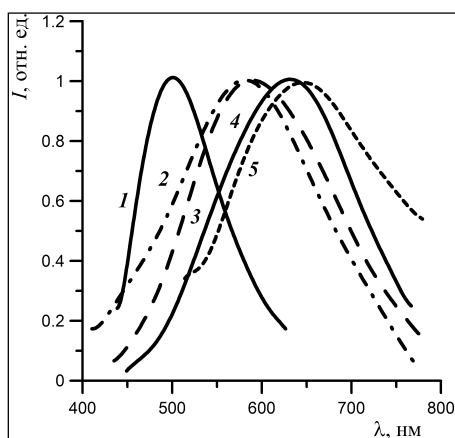


Рис. 2. Спектры люминесценции пленок ПВК с примесью нитробензола (1), 3-нитрокарбазола (2), 3,6-динитро-9-этилкарбазола (3), м-динитробензола (4) и пикриновой кислоты (5)

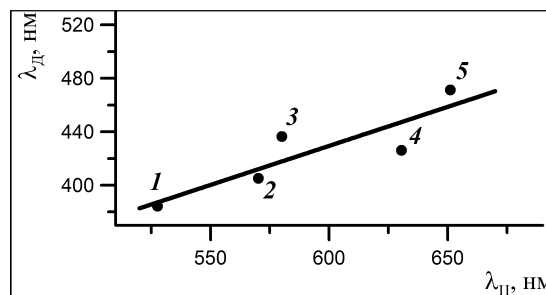


Рис. 3. Связь между положением полос дополнительного поглощения и излучения пленок ПВК, содержащих примесь нитросоединений. Номера точек соответствуют типам нитросоединений, указанных соответствующими кривыми на рис. 2

ного донорно-акцепторного комплекса в основном состоянии (рис. 3).

Образование комплекса с переносом заряда (КПЗ) между ПВК-О, 3-Ац-ПВК, ПВК и нитропроизводными зависит от температуры, а также от условий образования пленок, при которых происходят конформационные превращения макромолекул полимера.

Это подтверждается исследованием спектров люминесценции пленок, полученных при обычных условиях (комнатная температура) и подвергнутых последующей термообработке в течение 10 часов. В ПВК-О после термообработки исчезает полоса (КПЗ) и появляется люминесценция, характерная для «чистого» ПВК-О. В спектрах пленок ПВК и ПВК-О без примеси нитропроизводных термообработка в указанных условиях никаких изменений спектров не вызывает (рис. 4).

По-видимому, с ростом молекулярной массы макромолекул возрастает вероятность захвата молекул акцептора глобулами, из которых состоит пленка. В ПВК-О термообработка приводит к упорядочению сравнительно коротких и жестких молекул и взаимодействия с акцепторами не наблюдается.

Используя правило Левшина [5], были определены энергии чисто электронного перехода $S \rightarrow S^*$ производ-

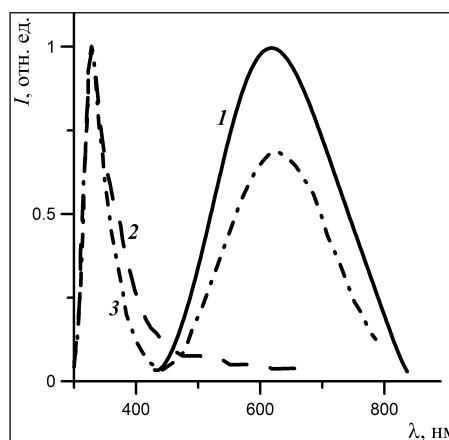


Рис. 4. Спектры люминесценции пленок, подвергнутых термообработке: 1 – исходная пленка ПВК-О; 2 – после термообработки при 373 К в течение 10 ч; 3 – пленка высокомолекулярного ПВК с примесью м-ДНБ после термообработки при 423 К

Таблица 1

Энергия $S \rightarrow S^*$ перехода в спектрах производных карбазола, ПВК и ПВК-О

Соединения	Карбазол	9-ЭК	3-Ац-9-ЭК	ПВК-О	ПВК
Энергия перехода, E , эВ	3,04	3,53	3,62	3,53	3,53
Положение максимума, см^{-1}	29500	28550	29300	28600	28600

ных карбазола, ПВК и ПВК-О (табл. 1). Эта энергия соответствует точке пересечения кривых поглощения и флуоресценции указанных соединений.

Энергия чисто электронного $S \rightarrow S^*$ перехода не всегда соответствует положению максимума поглощения, но, располагая кривой оптического поглощения, можно производить оценки энергии по положению участка длинноволнового спада кривой поглощения. Для изучаемых акцепторов электронов флуоресценции не наблюдается. Поэтому для этих веществ возможна только при-

Интегралы перекрытия (W , л/моль) эксимерной флуоресценции ПВК и ПВК-О со спектрами поглощения нитросоединений (в растворе толуола)

Доноры	Акцепторы				
	НБ	м-ДНБ	ПК	3-НК	3-Н-6-Ац-9-ЭК
ПВК	$15,080 \cdot 10^{-4}$	$0,859 \cdot 10^{-4}$	$32,842 \cdot 10^{-2}$	$33,140 \cdot 10^{-2}$	$40,050 \cdot 10^{-2}$
ПВК-О	$23,663 \cdot 10^{-4}$	$0,192 \cdot 10^{-4}$	$26,434 \cdot 10^{-3}$	$27,346 \cdot 10^{-3}$	$33,207 \cdot 10^{-3}$

ближенная оценка энергии электронного перехода. Например, для 3-Н-6-Ац-9-ЭК в растворе толуола участок длинноволнового спада поглощения ограничен длинами волн $\lambda_1=360$ нм (максимум поглощения) и $\lambda_2=405$ нм (конец крутого спада поглощения). Значение энергии $S \rightarrow S^*$ перехода лежит в пределах:

$$\dot{A}_1 = \frac{hc}{\lambda_1} = 3,43 \text{ эВ} \quad \dot{A}_2 = \frac{hc}{\lambda_2} = 3,05 \text{ эВ}$$

Энергии $S \rightarrow S^*$ перехода для акцепторов электронов представлены в табл. 2.

Из данных табл. 1 и 2 видно, что самое низкое возбужденное синглетное состояние у акцепторов электронов расположено ниже синглетного состояния доноров электронов, следовательно, возможен перенос электронной энергии возбуждения от доноров к акцепторам электронов по индуктивно-резонансному механизму.

Возможна также передача энергии от эксимеров ПВК и ПВК-О к указанным акцепторам электрона. Были вычислены интегралы перекрытия между полосами, обусловленными эксимерной флуоресценцией ПВК и ПВК-О и полосами поглощения акцепторов (табл. 3).

Интеграл перекрытия флуоресценции донора и поглощения акцептора рассчитывался по формуле [6]:

$$\Omega = \int_0^{\infty} \frac{f_A^v \cdot \epsilon_A^v}{\nu^4} \cdot d\nu$$

The luminescence of solutions, powders and films of some carbazole derivatives, oligomers and 9-vinylcarbazole polymer, and also their complexes with nitro-derivatives of benzene and carbazole series is investigated in the article. It is shown, that the intensity and form of luminescence spectra is defined by the presence of electron acceptors and energy of their affinity to the electron, as well as by the conditions of films formation and heat treatment. The observed fluorescence suppression is caused not only by complex-formation, but also by energy transference over the inductive-resonant mechanism.

Таблица 2

Энергия $S \rightarrow S^*$ перехода в спектрах акцепторов электронов

Соединения	НБ	м-ДНБ	ПК	3-Н-6-Ац-9-ЭК	3,6-ДН-9-ЭК
E_1 , эВ	3,74	3,53	3,43	3,43	3,36
E_2 , эВ	3,43	3,43	3,00	3,05	3,05

где f_A^v – относительная квантовая интенсивность, нормированная к единице по волновой шкале, т.е.

$$\int_0^{\infty} f_A^v \cdot d\nu = 1; \quad \epsilon_A^v \text{ – молярный десятичный коэффициент}$$

поглощения акцептора.

Таким образом, наблюдаемое тушение флуоресценции ПВК, ПВК-О и ряда производных карбазола нитропроизводными обусловлено не только комплексообразованием, но и переносом энергии по индуктивно-резо-

Таблица 3

нансному механизму. Интенсивность и форма спектров люминесценции определяется наличием акцепторов электрона и энергией сродства их к электрону, а также условиями формирования и термообработки пленок, что может служить предпосылкой для разработки слоев с заранее заданными свойствами.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. Химия мономеров на основе карбазола. Новосибирск: Наука, 1995. 534 с.
2. Курик М.В., Манжара В.С., Рогачева С.С., Сироткина Е.Е. Изучение комплексов с переносом заряда в ряду производных карбазола // Журн. научн. и прикладн. фотогр. и кинематогр. 1981 № 1. С. 4–6.
3. Курик М.В., Манжара В.С., Рогачева С.С., Сироткина Е.Е. Изучение переноса заряда в олигомерах на основе карбазола // Высокмолекулярные соединения. 1980. Т. 22 Б, № 12. С. 894–896.
4. Сироткина Е.Е., Лопатинский В.П., Пирогов В.Д. Способ получения олигомеров поливинилкарбазола // Авт. свид. СССР № 413808. Бюл. изобр. № 25. 1976.
5. Сутягин В.М., Лопатинский В.П. Полимеры на основе карбазола. Томск: Изд-во ТПУ, 2003. 338 с.
6. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства / А.В. Банников и др. М.: Наука, 1982. 149 с.