

Р. С. Давлетбаев, А. И. Ахметшина, А. П. Тупиков,
И. М. Давлетбаева

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ

ЛАНТАНОИД-КООРДИНИРОВАННЫХ ГЕТЕРОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ключевые слова: макроинициаторы анионной природы, лантаноиды, поли-N-винилкарбазол, электропроводность, 2,4-толуилендиизоцианат, фотолюминесценция.

Изучены полимеры, полученные на основе макроинициатора анионной природы, 2,4-толуилендиизоцианата, N-винилкарбазола и соединений лантаноидов. Установлено, что лантаноид-координированные полимеры проявляют наряду с полупроводниковыми свойствами фотолюминесцентную активность.

Key words: anionic macroinitiators, lanthanides, poly (N-vinylcarbazole), electroconductivity, 2,4-toluene diisocyanate, photoluminescence.

Polymers derived from anionic macroinitiator, 2,4-toluene diisocyanate, N-vinylcarbazole and lanthanide compounds was investigated. It was established that lanthanide-coordinated polymers exhibit semiconducting properties and photoluminescent activity.

Введение

На современном этапе развития науки и технологий особое внимание привлекают полимерные материалы с фото-, электропроводящими и люминесцентными свойствами. Фотопроводящие материалы получают на основе полимеров с сопряженными и гетероатомными связями (полифенилены) [1], полимеров с насыщенными связями (производные поли-N-винилкарбазола), металлоорганических полимеров и гетерогенных систем [2]. Основной областью применения подобных материалов является лазерная печать. Прозрачные полимерные пленки используются в качестве электрофотографических фоторецепторов, на которых происходит формирование изображения.

В области физики полимеров одним из значимых событий следует считать открытие явления электролюминесценции высокомолекулярных материалов. С появлением электролюминесцентных полимеров стало возможным создание плоских полихромных тонкослойных гибких мониторов, оптоэлектронных элементов для современных систем накопления и обработки информации, а также средств оптоволоконной связи [3]. В настоящее время высокотехнологические отрасли промышленности нуждаются в разработке полимеров, обладающих, например, одновременно высокой оптической прозрачностью, нелинейными оптическими свойствами, высокой проводимостью, термостабильностью. Полимерные органические люминофоры являются основным материалом для разработки тонких и гибких полихромных дисплеев и органических светодиодных источников излучения [4]. По мнению экспертов, мониторы на основе органических материалов в недалеком будущем полностью заменят жидкокристаллические и плазменные. Изделия на основе органических электролюминофоров экологически и физически безопасны, поскольку не содержат вредных компонентов, а рабочее напряжение не превышает

10 В. Кроме того органические светоизлучающие диоды актуальны для разработки экономичных и эффективных источников излучения. Для достижения электролюминесцентности необходимо, чтобы полимер обладал оптической прозрачностью, полупроводимостью и способностью к люминесцентному свечению. Важными являются и необходимые спектральные характеристики люминофоров, и понижение концентрационного тушения люминесценции. Для сочетания комплекса свойств в качестве матрицы для светоизлучающего вещества используют либо смесь низкомолекулярных соединений с присущими им недостатками, либо полимеры.

Наиболее широко изучаемым полимером в качестве основы, способствующей проявлению дырочной проводимости, является поли-N-винилкарбазол (ПВК), проявляющий кроме того, способность к собственной фотолюминесцентной активности. Одним из преимуществ ПВК является его хорошая способность к формированию пленок.

Целью данной работы является исследование фотолюминесцентных свойств и электропроводности оптически прозрачных полимеров, полученных на основе макроинициатора анионной природы, 2,4-толуилендиизоцианата и N-винилкарбазола.

Экспериментальная часть

Полимерные материалы получали на основе макроинициатора анионной природы – блок-сополимера оксида пропилена с оксидом этилена следующего строения: $\text{HO}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{15}[\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}]_{51}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_{15}\text{OK}$, содержащего 10 % концевых калий-алкоголятных групп от общего числа функциональных групп (ППЭГ-К) [5,6]. В качестве реагента, проявляющего способность к полиприсоединению по анионному механизму, был использован 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ). Для придания полимерам фотолюминесцентных свойств в систему вводили N-винилкарбазол (ВК), полимеризация

которого инициировалась пероксидом бензоила. Также вводились соли $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ или $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. В качестве полимеризационной среды использовался ацетон.

Для исследований использовались полимерные пленки, полученные при мольном соотношении $[\text{ППЭГ-К}]:[\text{ТДИ}]:[\text{ВК}]=1:15:\text{X}$. Содержание ВК изменялось в интервале от 0,5 до 6 моль. Количество вводимых солей $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ соответствовало 0,5% масс.

ППЭГ-К предварительно обезвоживали путем вакуумирования при $T=100^\circ\text{C}$ и остаточном давлении 0,07 кПа в течение 4 ч. 2,4-толуилендиизоцианат очищали вакуумной перегонкой при остаточном давлении 0,07 кПа. Ацетон и ВК имели марки ГОСТ 2768-84 и CAS: 1484-13-5 соответственно. Пероксид бензоила ГОСТ 14888-78, соли $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ТУ 6-09-4773-79 и $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ CAS: 100587-95-9.

Спектры люминесценции были исследованы на сканирующем спектрофлуориметре Varian Cary Eclipse.

Электропроводность измерялась по стандартной методике тераомметром Е6-13А с точностью 2,5%.

Обсуждение результатов

В работе [7] была исследована реакция раскрытия изоцианатных групп ТДИ, инициируемая терминальными калий-алкоголятными группами ППЭГ-К.

Было установлено, что в такой реакционной системе возможно раскрытие изоцианатных групп по карбонильной составляющей. Концевой оксанион стабилизируется благодаря возможности ион-ионных взаимодействий [5] (рис. 1).

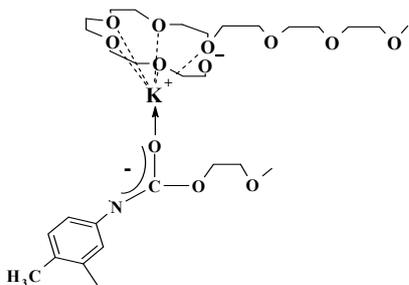


Рис. 1 – Стабилизация терминального О-полиизоцианатного звена

В этой же работе было показано, что стабилизация концевых О-полиизоцианатных групп может происходить и за счет участия их в формировании супрамолекулярных структур с органическими соединениями, проявляющими фотOLUMИнесцентную активность. В связи с этим для модификации полимеробразующей системы был использован способный к свободнорадикальной полимеризации N-винилкарбазол.

С использованием метода гель-золь анализа было установлено, что если полимер был синтезирован без использования пероксида, N-винилкарбазол вымывается. При использовании же инициатора золь-фракция практически отсутствует.

В связи с этим был сделан вывод о том, что N-винилкарбазол проявляет способность к радикальной полимеризации в полимеробразующей системе на основе макроинициатора анионной природы и 2,4-толуилендиизоцианата.

Было установлено, что полученный таким образом полимер проявляет свойства типичного диэлектрика.

В другом случае на конечной стадии реакции в полимеробразующую систему вводились соединения лантаноидов – хлорид лантана или нитрат европия.

На рис. 2 приведена зависимость удельного объемного электрического сопротивления лантаноид-координированных полимеров от количества введенного N-винилкарбазола.

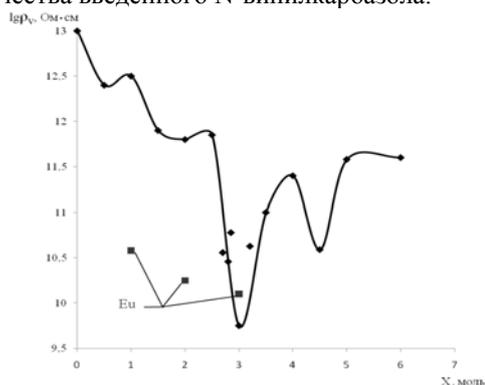


Рис. 2 – Зависимость удельного электрического сопротивления полимеров, полученных на основе $[\text{ППЭГ-К}]:[\text{ТДИ}]:[\text{ВК}]=1:15:\text{X}$ и 0,5% $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ (точки) и LaCl_3 (линия).

Согласно рис. 2 при содержании N-винилкарбазола равном 3 моль относительно 1 моль ППЭГ-К происходит падение удельного объемного электрического сопротивления практически на 4 порядка. При этом достигнутые значения ρ_v соответствуют области полупроводимости.

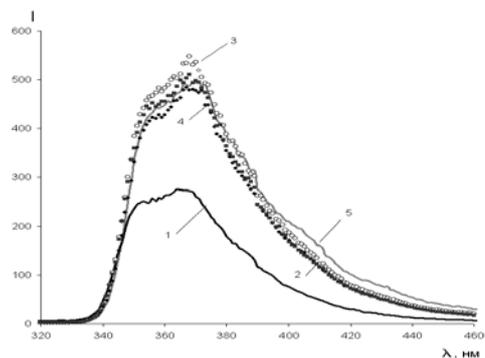


Рис. 3 – Спектры фотOLUMИнесценции полимера, полученного на основе $[\text{ППЭГ-К}]:[\text{ТДИ}]:[\text{ВК}]=1:15:\text{X}$ и 0,5% LaCl_3 ,
 1 - $[\text{ППЭГ-К}]:[\text{ТДИ}]:[\text{ВК}]=1:15:0,5$
 2 - $[\text{ППЭГ-К}]:[\text{ТДИ}]:[\text{ВК}]=1:15:2,7$
 3 - $[\text{ППЭГ-К}]:[\text{ТДИ}]:[\text{ВК}]=1:15:3$
 4 - $[\text{ППЭГ-К}]:[\text{ТДИ}]:[\text{ВК}]=1:15:3,2$
 5 - $[\text{ППЭГ-К}]:[\text{ТДИ}]:[\text{ВК}]=1:15:6$

Резкое падение значений ρ_v и последующий их рост с увеличением содержания N-винилкарбазола может являться следствием процессов электронного переноса, обусловленных координационным связыванием ВК-звеньев ионами лантаноидов.

Было установлено, что связывание поливинилкарбазольных звеньев ионами лантаноидов не приводит к потере присущей ему люминесцентной активности. Обращает на себя внимание тот факт, что увеличение мольной доли ВК не приводит к росту интенсивности фотолюминесцентного свечения полимера, полученного с его использованием (рис. 3).

Таким образом, получены оптически прозрачные полимеры, проявляющие наряду с полупроводниковыми свойствами фотолюминесцентную активность. Полученные результаты представляют интерес для последующих исследований полимеров в качестве электролюминесцентных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований № 12-03-97021.

© **Р. С. Давлетбаев** – канд. хим. наук, доц. каф. материаловедения, сварки и структурообразующих технологий, darus@rambler.ru; **А. И. Ахметшина** – мл. науч. сотр. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, aai-89@mail.ru; **А. П. Тупиков** – магистр каф. технологии синтетического каучука КНИТУ; **И. М. Давлетбаева** - д-р хим. наук, проф. той же кафедры, davletbaeva09@mail.ru.

Литература

1. Е.Л. Александрова, М.М. Дудкина, А.В. Теньковцев, *Физика и техника полупроводников*, **38**, 11, 1326-1328 (2004).
2. J. Kido, Y. Okamoto, *Chemical Reviews*, **102**, 6, 2357-2368 (2002).
3. В.В. Бобинкин. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Ин-т физ. химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, 2003. 116 с.
4. О.М. Перельгина. Автореф. дисс. канд. хим. наук, Ин-т физ. химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Москва, 2009. 121 с.
5. Р.С. Давлетбаев, А.И. Ахметшина, Д.Н. Авдеева, А.М. Гумеров, И.М. Давлетбаева, *Вестн. Казанского технологического ун-та*, **15**, 20, 131-133 (2012).
6. А.И. Ахметшина, Р.С. Давлетбаев, И.М. Давлетбаева, Р.И. Крикуненко, *Вестн. Казанского технологического ун-та*, 19, 125-130 (2011).
7. И.М. Давлетбаева, В.Ф. Шкодич, А.М. Гумеров, О.Ю. Емелина, А.В. Наумов, *Высокомолек. соед.*, 4, 592-598 (2010).