

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 $\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 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 $\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 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 течении 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 $\text{LaCl}_3 \times 7\text{H}_2\text{O}$ 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 фотолюминесцентную 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 [ППЭГ-К] : [ТДИ] : [ВК]=1 : 15 : X и 0,5% Eu(NO₃)₃ (точки) и LaCl₃ (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 фотолюминесценции полимера, полученного на основе [ППЭГ-К]:[ТДИ]:[ВК]=1:15:X и 0,5% LaCl₃, 1 - [ППЭГ-К]:[ТДИ] : [ВК]=1:15:0,5 2 - [ППЭГ-К]:[ТДИ]:[ВК]=1:15:2,7 3 - [ППЭГ-К]:[ТДИ]:[ВК]=1:15:3 4 - [ППЭГ-К]:[ТДИ]:[ВК]=1:15:3,2 5 - [ППЭГ-К]:[ТДИ]:[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.