

Структурные закономерности фотоэффекта в полиимидных структурах, содержащих гетероциклические фрагменты

© Е.Л. Александрова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 5 апреля 2006 г. Принята к печати 18 апреля 2006 г.)

Исследованы закономерности изменения квантовых выходов фотогенерации носителей заряда в полиимидных структурах, содержащих гетероциклические фрагменты. Показано, что эффективность сенсibilизации полиимидов зависит от донорных и акцепторных свойств фрагментов мономерного звена полиимида, а для гетероциклических фрагментов, представляющих собой внутримолекулярные комплексы с переносом заряда, область спектральной чувствительности более широкая, чем для гетероциклов, не являющихся такими комплексами.

PACS: 78.40.Pg, 78.55.Qr, 78.66.Qn

1. Введение

Полиимиды (ПИ) обладают высокой оптической прозрачностью, термостойкостью, хорошими диэлектрическими, адгезионными и пленкообразующими свойствами [1], а при наличии в структуре мономерного звена ПИ светочувствительных фрагментов, например карбазолильных или трифениламиновых, они находят применение в оптических информационных технологиях при создании регистрирующих, в частности электрофотографических (ЭФ), фототермопластических и жидкокристаллических (ЖК), сред [2–4]. Процесс записи информации в указанных средах основан на фотофизических процессах в электрическом поле. Эти процессы обусловлены фотополяризацией или внутренним фотоэффектом (фотогенерацией носителей заряда) и приводят к модуляции показателя преломления (ЖК среды), поверхностного заряда или потенциала (ЭФ среды) [4].

Фотоэлектрические свойства пленок ПИ связаны с возбуждением π -электронных систем этих полимеров. Повторяющиеся мономерные звенья ПИ имеют электроноакцепторные диимидные и электронодонорные (как правило, в диаминном компоненте) фрагменты, в результате донорно-акцепторного (ДА) взаимодействия которых возникают как внутримолекулярные, так и межмолекулярные комплексы с переносом заряда (КПЗ) [5]. Эффективность разделения образующихся при поглощении фотона пар электрон–дырка и последующий транспорт возникших свободных носителей заряда в электрическом поле будут зависеть не только от химического строения мономерного звена ПИ, но и от упаковки макромолекул в пленке [6].

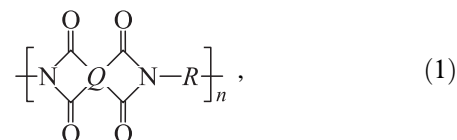
Максимальную светочувствительность имеют ПИ, содержащие в донорной диаминной составляющей фрагменты дибензофурана, карбазола и трифениламина [6,7], имеющие низкие потенциалы ионизации $I_D = 6.7–7.6$ эВ [8,9]. В ПИ межцепные взаимодействия акцепторных и донорных группировок определяют их

собственную светочувствительность [6], а использование в донорной компоненте фрагментов, представляющих собой внутримолекулярные КПЗ, приведет к новым свойствам ПИ структур. Такими комплексами могут быть бензоксазол, бензтиазол или оксадиазол, в которых возможен перенос заряда между ароматическим кольцом, проявляющим донорные свойства, и атомом серы или кислорода с акцепторными свойствами.

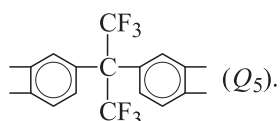
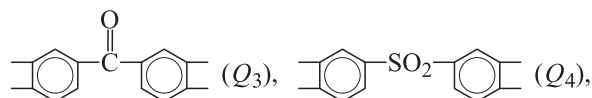
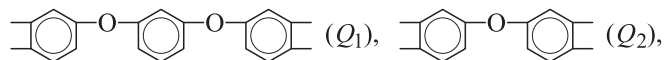
В данной работе изучены фотопроводящие свойства синтезированных новых ПИ, содержащих гетероциклы в донорной диаминовой компоненте. Химическое строение гетероциклического фрагмента ПИ варьировали в целях повышения донорных свойств: бензимидазольного цикла путем введения N-метил-, N-фенилбензимидазольных группировок, а также путем использования в качестве донорных фрагментов бензоксазол-, бензтиазол- и оксадиазолсодержащих гетероциклов, представляющих собой внутримолекулярные КПЗ. Последнее достигалось введением соответствующих фрагментов не только в основную, но и в боковую цепь ПИ. С точки зрения использования фотопроводящих материалов указанные полимеры представляют интерес и тем, что в полибензоксазолах и полибензтиазолах проявляется высокая электронная подвижность носителей заряда на уровне $10^{-4}–10^{-3}$ см²/(Вс · с) [10].

2. Объекты и методы исследования

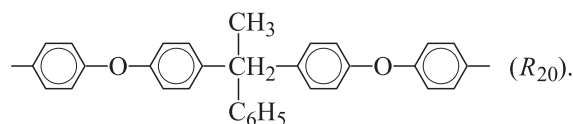
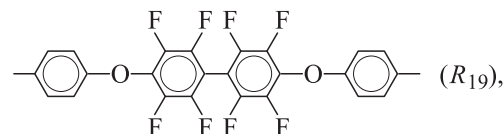
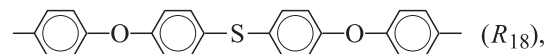
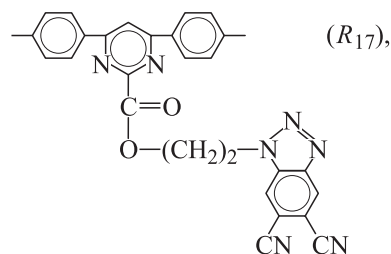
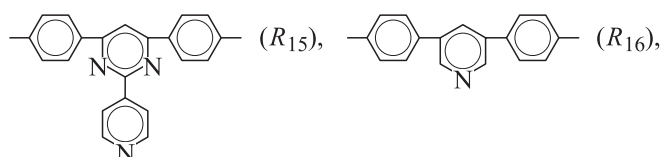
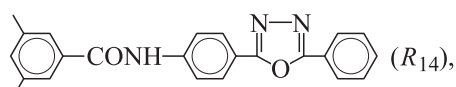
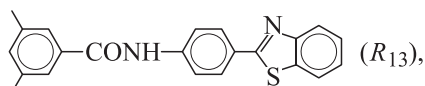
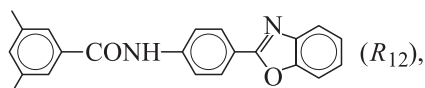
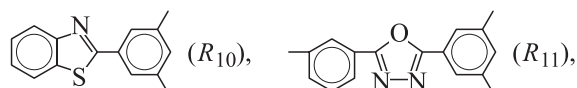
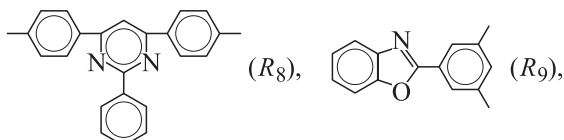
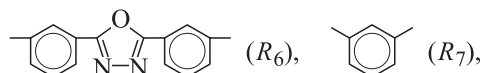
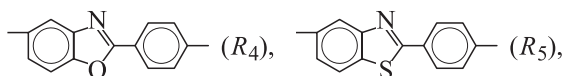
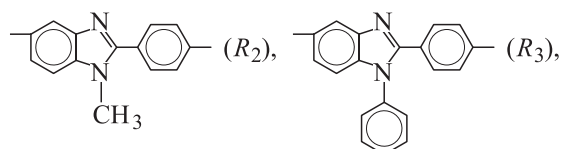
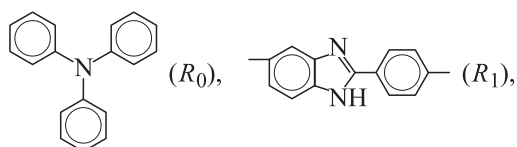
Исследования выполнены на синтезированных ранее [3,6,10–12] ПИ общей формулы



где диангидридный акцепторный компонент мономерного звена Q равен

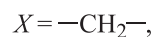
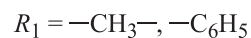
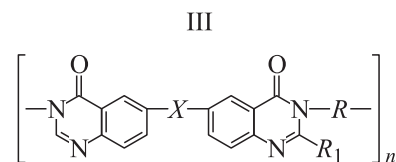
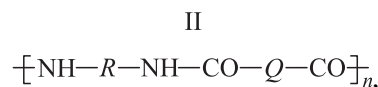
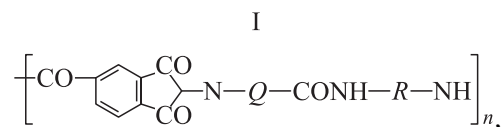


Диаминный донорный компонент общей формулы (1) R варьировался от R_0 до R_{20} :



По известным из литературы [1] акцепторным свойствам (средство к электрону A_A) диангидриды располагаются в ряд (эВ): Q_1 (1.13), Q_2 (1.19), Q_3 (1.30), Q_4 (1.55), Q_5 (1.6). Известно, что комплексообразующие свойства ПИ возрастают по мере увеличения A_A исходного диангида и уменьшения потенциала ионизации I_D исходного диамина [3–6,12]. Но для большинства указанных выше диаминов значения I_D в литературе отсутствуют. Известно, что при переходе от исходного диангида к акцепторному диимидному фрагменту мономерного звена величина A_A соответствующего диимида снижается не более чем на 0.1–0.3 эВ [8].

Для выявления влияния структуры ПИ на фотофизические свойства ПИ изучали также родственные им полимерные структуры:



где I — полиамидоиды (ПАИ), II — полиамиды (ПА) и III — полихинолоны (ПХ), содержащие указанные выше гетероциклические фрагменты.

С учетом того, что синтезированные ПИ поглощают в ультрафиолетовой (УФ) области спектра ($\lambda < 400$ нм), их сенсibilизировали как красителями, так и соединениями акцепторного типа. В качестве соединений-акцепторов использовали тринитрофлуоренон (ТНФ) и тетрацианэтилен с энергией сродства к электрону более 2.4 эВ [9], а в качестве красителей — малахитовый зеленый, родамин 6Ж, акридин, сафранин, флуоресцеин, кумарин, метиленовый голубой, N, N'-циклогексилперилендиимид (ЦГПИ) и N, N'-(3-метилпиридил) перилендиимид (МППИ).

Пленки наносили из 2%-го раствора ПИ в хлороформе или диметилацетамиде (ДМАА) на стеклянные подложки с проводящим слоем ИТО. Концентрация красителя составляла 1%, акцептора 1–5% от массы полимера. Пленки сушили при 60°C, а затем при 80–100°C в вакууме до постоянной массы. Толщина слоев ПИ составляла 1–2 мкм.

Спектры поглощения ПИ измеряли на спектрофотометре „Spectord“ M-40 в области 400–800 нм.

Измерения светочувствительности $S_{0.1}$ и квантового выхода фотогенерации носителей заряда η выполняли в электрофотографическом режиме в эквивалентном спектре со средней плотностью потока фотонов $10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ по методике [13,14] в области спектра 400–700 нм при напряженности электрического поля $E = (0.2–1.0)E_0$, где E_0 — предельная напряженность поля для данного материала при положительной и отрицательной зарядке поверхности слоя. Светочувствительность $S_{0.1}$ определяли по критерию спада поверхностного потенциала слоя на 10% от начального значения ($\Delta V/V = 0.1$) как величину, обратную экспозиции H , необходимую для достижения критериального изменения поверхностного потенциала. Интегральную светочувствительность $S_{0.1}$ определяли по тому же критерию ($\Delta V/V = 0.1$) при экспонировании слоев под галогенной лампой КГМ. Для гетероциклических фрагментов, для которых не были получены растворимые ПИ, синтезировали сополиимиды (соПИ), в которых данный донорный фрагмент составлял $c = 10–30\%$, а остальные мономерные звенья имели хорошо растворимые ПИ на основе диамина R_{20} .

Для соПИ измеряли величины $S_{0.1}$ и η , а квантовый выход фотогенерации для звена с данным гетероциклическим фрагментом определяли по формуле

$$\eta = \frac{\eta_{\text{со}} - (1 - c)\eta_{20}}{c},$$

где $\eta_{\text{со}}$ и η_{20} — квантовые выходы фотогенерации носителей заряда соПИ и ПИ с диамином R_{20} .

Из спектра электронного поглощения $\alpha(\lambda)$, согласно работе [15], находили величины „оптической“ энергетической щели E_G^{opt} . По наклону зависимостей η от напряженности приложенного электрического поля по методике [16] с привлечением модели Онзагера [17] рассчитывали квантовый выход образования связанных

пар η_0 и радиусы термализации r_T . Погрешность абсолютных измерений квантового выхода составляла 30%, относительных измерений η и r_T — 10%. По экспериментально полученным величинам η для ПИ с неизвестными энергиями I_D донорных и A_A акцепторных фрагментов мономерного звена и по найденной зависимости $\eta = f(A_A - I_D + C)$, где C — константа, по методике [16] определяли энергии A_A и I_D соответствующих фрагментов, а по тангенсу угла наклона этих зависимостей

$$k = \frac{d\eta}{d(A_A - I_D)}$$

по методике [14] — расстояние начального переноса r_s электрона в КПЗ, образованном донорными и акцепторными фрагментами светочувствительной молекулы ПИ.

3. Результаты и их обсуждение

Все синтезированные ПИ поглощают в области спектра $\lambda < 400$ нм и обладают светочувствительностью разной величины. Максимальная величина светочувствительности достигается для трифениламин (ТФА)-содержащих ПИ (рис. 1), причем при варьировании акцепторного фрагмента светочувствительность и квантовый выход возрастают в ряду $Q_2 - Q_3 - Q_4 - Q_1 - Q_5$ по мере увеличения энергии A_A , а исключение составляет фрагмент Q_1 , имеющий самое низкое значение A_A в ряду изученных акцепторных фрагментов. При варьировании

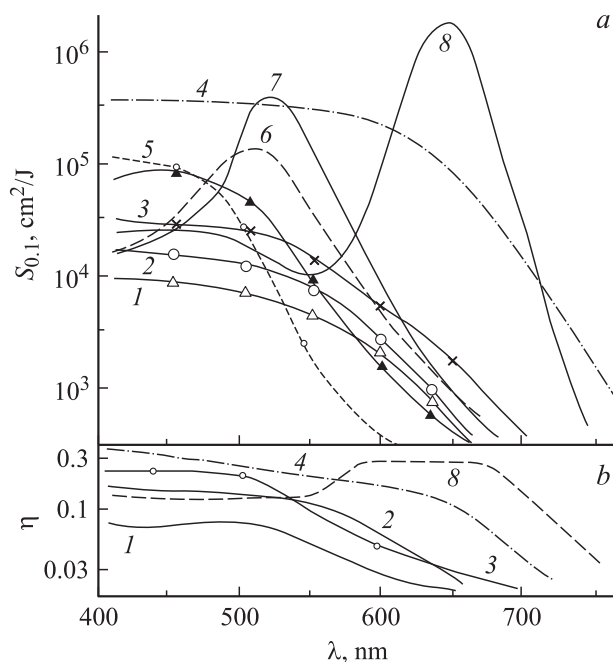


Рис. 1. Спектры светочувствительности $S_{0.1}$ (а) и квантового выхода фотогенерации η (б) наиболее фоточувствительных ТФА-содержащих ПИ на основе различных диангидридов: Q_2 (1), Q_1 (2), Q_5 (3) без сенсibilизации (1–3) и при сенсibilизации ПИ R_{0Q_5} акцепторным сенсibilизатором ТНФ (4) и красителями: акридином (5), сафранином (6), родамином 6Ж (7) и малахитовым зеленым (8).

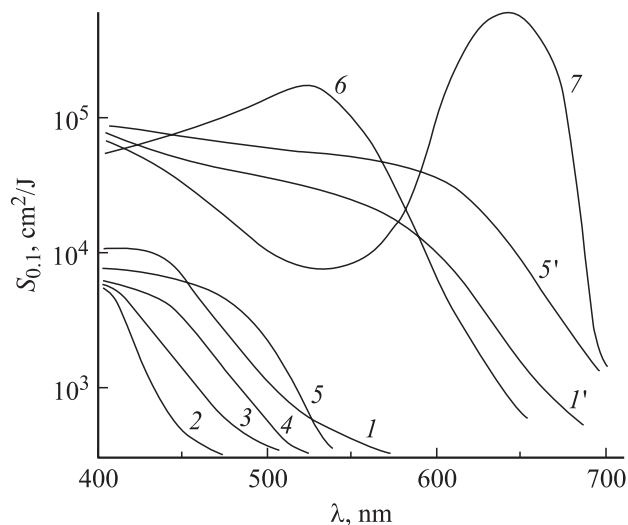


Рис. 2. Спектры светочувствительности $S_{0,1}$ пленок бензимидазолсодержащих ПИ (R_3) с различными акцепторными фрагментами: Q_1 (1), Q_2 (2), Q_3 (3), Q_4 (4), Q_5 (5), а также спектры, полученные при сенсibilизации ТНФ-полиимидов (Q_1-R_3) (1') и (Q_5-R_3) (5') и ПИ (Q_5-R_3) красителями: родамином 6Ж (6) и малахитовым зеленым (7).

акцепторного фрагмента величина $S_{0,1}$ изменяется, как видно из рис. 1, а (кривые 1–3), на 0.5 порядка величины. Введение акцепторных молекул ТНФ приводит к расширению спектральной области чувствительности на весь видимый диапазон спектра и увеличению $S_{0,1}$ более чем на порядок (рис. 1, а, кривая 4). Сенсibilизация ТФА-содержащих ПИ красителями также довольно эффективна (рис. 1, а, кривые 5–8), причем эффективность ее возрастает по мере смещения максимума поглощения красителя в более длинноволновую область спектра (см. кривую 8 по сравнению с кривыми 5–7).

Эффективность сенсibilизации оценивается как отношение величин светочувствительности в области сенсibilизации к собственной. При сенсibilизации красителем малахитовым зеленым (который ранее [4] проявлял себя как наиболее эффективный и подходящий по своей структуре к структуре ТФА-фрагмента) для ТФА-содержащего ПИ с наиболее сильным акцепторным фрагментом — фторсодержащим Q_5 — эффективность сенсibilизации равна 150, что в 3.5 раза ниже, чем для изученного ранее ТФА-содержащего ПИ с дифенилоксидным (ДФО) фрагментом Q_2 . Таким образом, эффективность сенсibilизации ТФА-содержащих ПИ уменьшалась по мере усиления акцепторных свойств диангирида. Это свидетельствует о том, что сенсibilизация осуществляется наиболее эффективно для ПИ с невысоким уровнем собственной светочувствительности, а для структур ПИ с высокой собственной светочувствительностью — менее эффективно.

Для бензимидазолзамещенных ПИ при замене водорода в гетероцикле бензимидазола (БИ) на метильный и особенно фенильный радикалы ЭФ чувстви-

тельность полимеров (рис. 2, кривые 1–5) увеличивалась в ряду акцепторных фрагментов — диангиридов $Q_2-Q_3-Q_4$. Собственная ЭФ чувствительность указанных ПИ-слоев (табл. 1, левая часть) невелика: интегральная $S_{0,1} = 5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3} (\text{лк} \cdot \text{с})^{-1}$, и наблюдается в спектральной области $\lambda < 500 \text{ нм}$ (рис. 2, кривые 1–5). Однако она возрастала более чем на порядок (табл. 1, правая часть) при введении в полимерные слои сенсibilизаторов: как акцепторного типа, например ТНФ (рис. 2, кривые 1 и 5), так и спектральных сенсibilизаторов родамина 6Ж, малахитового зеленого (рис. 2, кривые 6 и 7). При сенсibilизации ТНФ максимальная светочувствительность наблюдается для ПИ на основе диамина N-фенилзамещенного бензимидазола (R_3) и диангиридов Q_1 и Q_5 (рис. 2, кривые 1 и 5) и составляет в видимой области спектра $S_{0,1} = (1-3) \cdot 10^5$ при $\lambda = 400$ и $\sim 3 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$ при $\lambda = 700 \text{ нм}$. Для композиции ПИ (Q_2, R_3)-ТНФ величина $S_{0,1}$ в 3–5 раз меньше, чем для указанных выше ПИ — (Q_1, R_3) и (Q_5, R_3), и монотонно уменьшается с $8 \cdot 10^4$ при $\lambda = 400 \text{ нм}$ до $2 \cdot 10^3 \text{ см}^2/\text{Дж}$ при $\lambda = 700 \text{ нм}$.

Радиус термализации r_T , характеризующий расстояние, на котором образовавшийся при поглощении фотона связанный носитель заряда приходит в термическое равновесие с решеткой, составляет $\sim 2.0 \text{ нм}$, т.е. сравним с размерами мономерного звена ПИ, и незначительно увеличивается (на $\sim 20\%$) в случае сенсibilизированных ПИ (табл. 1). Квантовый выход фотогенерации носителей заряда η возрастает при замещении Н на CH_3 и C_6H_5 в донорном бензимидазольном фрагменте при неизменной акцепторной составляющей ПИ — бсифталимиде резорцина (Q_1).

При варьировании в синтезе ПИ исходных диангиридов и при неизменном N-фенилзамещенном диамиине R_3 квантовый выход η падает в ряду диимидных фрагментов $Q_1-Q_5-Q_4-Q_3-Q_2$ (табл. 2), как и светочувствительность (рис. 1, а, кривые 1–3 и рис. 2, кривые 1–5). Найденная зависимость η от величины A_A диимидного звена хорошо согласуется с литературными данными по значению A_A двухядерных диангиридов Q_2-Q_5 [3]. Таким образом, происходит увеличение $S_{0,1}$ и η с уменьшением потенциала ионизации донорного фрагмента I_D и возрастанием акцепторных свойств диимидной составляющей ПИ. Поскольку среди изученных диангиридов наименьшую величину сродства к электрону A_A имеет диангирид Q_1 (1.13 эВ) [1] и при этом наблюдается максимальная светочувствительность (рис. 2, кривая 1), можно полагать, что в случае диангирида Q_1 большой вклад в повышение $S_{0,1}$ и η ПИ вносит структурный фактор, способствующий разрушению неблагоприятных межцепных ДА контактов и обеспечивающий более эффективное взаимодействие донорного бензимидазольного фрагмента с молекулой ТНФ.

Из рис. 1 и 2 видно, что при введении в пленки ПИ сенсibilизаторов происходит расширение области электрофотографической чувствительности за счет появления полос в длинноволновой области 450–700 нм, ко-

Таблица 1. Величины энергетической щели E_G^{opt} , интегральной светочувствительности $S_{0,1}$, квантовых выходов фотогенерации носителей заряда η , образования связанных пар η_0 и радиусов термализации r_T ПИ с варьируемыми диангидридными (Q_i) и диаминами (R_i) компонентами, несенсибилизированный (при $\lambda = 440$ нм) и сенсибилизированный ТФН (при $\lambda = 550$ нм)

Полиимиды		Несенсибилизированный ТФН					Сенсибилизированный ТФН			
Q_i	R_i	$E_G^{opt}, \text{эВ}$	$S_{0,1}, 10^{-3} (\text{лк} \cdot \text{с})^{-1}$	η	$r_T, \text{нм}$	η_0	$S_{0,1}, 10^{-3} (\text{лк} \cdot \text{с})^{-1}$	η	$r_T, \text{нм}$	η_0
i										
5	0	2.72	0.65	0.22	2.0	0.45	0.81	0.22	2.4	0.40
4	0	2.75	0.52	0.18	2.0	0.35	1.35	0.20	2.4	0.38
3	0	2.81	0.47	0.16	2.0	0.32	1.27	0.20	2.4	0.38
2	0	2.81	0.25	0.10	2.0	0.20	0.92	0.13	2.4	0.25
1	0	3.02	0.45	0.13	2.2	0.25	0.72	0.15	2.4	0.28
1	1	3.22	0.055	0.015	1.6	0.027	0.8	0.02	1.7	0.035
1	2	3.02	0.2	0.1	1.8	0.21	1.1	0.07	2.0	0.15
1	3	2.92	0.3	0.12	2.0	0.25	3.0	0.13	2.4	0.25
5	3	2.80	0.23	0.09	2.1	0.19	2.1	0.10	2.3	0.21
4	3	2.84	0.18	0.07	2.0	0.15	1.8	0.08	2.3	0.18
3	3	2.86	0.16	0.055	2.0	0.12	1.2	0.07	2.1	0.15
2	3	2.92	0.073	0.02	1.9	0.043	1.0	0.03	2.2	0.07
1	4	3.20	0.16	0.065	—	0.13	—	—	—	—
1	5	3.14	0.19	0.100	—	0.21	—	—	—	—
1	7	3.40	0.03	< 0.005	—	—	—	—	—	—
1	9	3.10	0.27	0.11	2.0	0.21	0.72	0.07	2.0	0.15
1	10	—	0.31	0.12	2.1	0.25	0.13	0.08	2.0	0.16
1	11	3.06	0.36	0.15	2.0	0.3	—	—	—	—
1	12	—	0.45	0.09	2.0	0.18	—	—	—	—
1	12*	3.26	0.14	0.06	2.0	—	0.83	0.09	2.0	0.18
1	13	3.1	0.52	0.10	—	0.21	—	—	—	—
1	13*	3.2	0.20	0.08	—	—	—	—	—	—
1	14	—	0.55	0.12	2.0	0.23	—	—	—	—
5	1*	—	0.078	0.07	1.8	0.12	—	—	—	—
5	4	—	0.022	0.015	~ 2.0	0.30	—	—	—	—
5	4*	3.40	0.085	0.075	~ 2.0	0.16	—	—	—	—
5	5	3.26	0.12	0.08	2.2	0.15	—	—	—	—
5	6	3.24	0.14	0.085	2.2	0.26	0.31	0.10	2.0	0.20
5	8	3.06	0.076	0.06	—	—	0.34	0.08	2.0	0.17
5	9*	~ 3.3	0.24	0.13	~ 2.0	0.26	—	—	—	—
5	9	—	0.12	0.045	~ 2.0	0.1	0.15	0.07	2.2	0.15
5	10	~ 3.2	0.14	0.08	~ 2.0	~ 0.15	0.12	0.08	2.0	0.16
5	11*	~ 3.1	0.155	0.095	~ 2.0	~ 0.01	—	—	—	—
5	12*	—	0.38	0.07	~ 2.0	0.12	0.18	0.09	2.0	0.20
5	12	3.44	0.12	0.01	—	0.02	—	—	—	—
2	12*	—	0.085	0.04	2.0	0.08	0.91	0.10	2.0	0.20
5	10*	—	0.35	0.06	2.2	0.12	—	—	—	—
1	10	—	0.31	0.12	2.0	0.25	—	—	—	—
5	14*	—	0.40	0.07	—	0.15	—	—	—	—
5	15	—	0.32	0.08	2.0	0.25	—	—	—	—
5	17	—	0.51	0.10	2.0	0.2	—	—	—	—
5	19	—	0.03	0.025	2.0	0.05	—	—	—	—

Примечание. *ПИ получен в растворе МП при 170°С.

торые, очевидно, свидетельствуют о формировании ДА комплекса между донорным бензимидазольным фрагментом мономерного звена ПИ и акцепторной молекулой ТФН [11]. Для оценки вклада бензимидазольного фрагмента полимера в светочувствительность ПИ и сравнения синтезированных полимеров с известными полимерами, содержащими в качестве донорного

фрагмента ТФА или карбазол [3,7], были оценены потенциалы ионизации I_D фрагментов незамещенного и N-метил, N-фенилзамещенных бензимидазолов (соответственно I_{D_1} , I_{D_2} и I_{D_3}) по энергиям возникающих максимумов полос поглощения E_i , соответствующих ДА комплексам в системе ТФН и БИ-содержащих ПИ [12]. Для диаминов R_1 , R_2 и R_3 они равны $I_{D_1} = 7.5$, $I_{D_2} = 7.4$,

Таблица 2. Величины квантовых выходов η энергии полос люминесценции $\hbar\omega_f$ и потенциалы ионизации I_D изученных гетероциклических фрагментов

Гетероцикл	R_i	η	$\hbar\omega_f, \text{эВ}$	$I_D, \text{эВ}$
	i			
ТФА	0	0.20–0.22	1.88	6.9 [8]
Имидазол	1	0.015	2.21	7.5 + 0.1
СН ₃ -имидазол	2	0.10	2.19	7.4 + 0.1
БИ	3	0.07–0.12	2.2	7.15 + 0.1
БО	4, 9, 12	0.065–0.11	2.43 и 2.31	7.35 + 0.1
БТ	5, 10, 13	0.10–0.12	2.51 и 2.24	7.2 + 0.1
ОД	6, 11, 14	0.085–0.125	2.37 и 2.05	7.25 + 0.1
Пиридин	8	0.02	–	8.15 + 0.1
Пиримидин	17	0.012	–	8.4 + 0.1
ДФО-ДФС	18	0.005	2.58	7.6–7.8 [8]
Фтор	19	0.002	–	~ 8.5

Примечание. ТФА — трифениламин, БИ — бензимидазол, БО — бензоксазол, БТ — бензтиазол, ОД — оксадиазол.

$I_{D_3} = 7.15 \text{ эВ}$, что свидетельствует о возрастании донорных свойств диаминой составляющей соответствующих ПИ. Из сравнения свойств ТФА- и имидазолсодержащих ПИ можно сказать, что чем слабее донорные свойства (БИ по сравнению с ТФА), тем, во-первых, эффективнее осуществляется сенсбилизация, во-вторых, при увеличении донорной способности диаминового фрагмента уменьшается диапазон изменения светочувствительности при варьировании акцепторного фрагмента. Для ТФА-содержащих ПИ диапазон измерения $S_{0,1}$ — 0.5 порядка (рис. 1), для БИ-содержащих — до 1.5 порядка величины (рис. 2).

Таким образом, по светочувствительности сенсбилизированные ПИ, содержащие в качестве донорного фрагмента N-фенилбензимидазол (R_3), занимают промежуточное положение между светочувствительными полимерами, в состав которых входят звенья трифениламина (ТФА) и карбазола [3,7].

При замене бензимидазольного цикла в диамине (R_1) на другие гетероциклы в основной цепи (R_4 – R_6) растворимые ПИ были получены только с использованием диангидрида Q_5 . Их спектры светочувствительности приведены на рис. 3 (кривые 4–6).

Для введения гетероциклов в боковую цепь ПИ были синтезированы диамины (R_9 – R_{11}) — производные 1,3-фенилендиамина (R_7). Известно, что введение объемной фенильной группы приводит к нарушению межцепных взаимодействий, в результате чего наблюдается улучшение растворимости полимеров [18]. Действительно, на основе указанных диаминов R_9 – R_{11} были получены растворимые ПИ не только на основе диангидрида Q_5 , но и диангидрида Q_1 , а введение гетероциклов в 1,3-фенилендиамин через амидную связь (R_{12} – R_{14}) позволило получить растворимые ПИ и на основе диангидрида Q_2 (но при этом полимеры теряли растворимость в хлороформе даже при использовании в синтезе фторированного диангидрида Q_5).

Из табл. 1 и приведенных на рис. 3, а спектров $S_{0,1}(\lambda)$ видно, что собственная светочувствительность синтезированных ПИ зависит как от строения диаминового компонента, повторяющегося звена ПИ, так и от способа синтеза полимеров. Исходный ПИ на основе 1,3-фенилендиамина и диангидрида Q_1 является светочувствительным, но край поглощения этого ПИ смещается на 0.1–0.15 эВ в область более коротких волн.

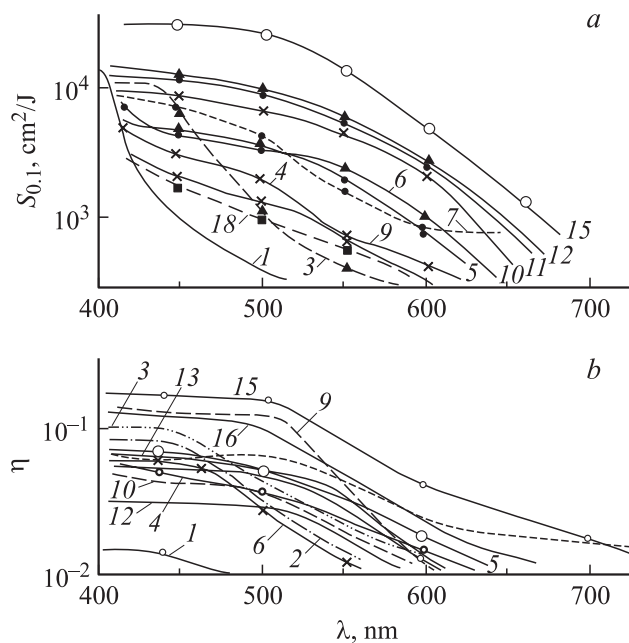


Рис. 3. Спектры светочувствительности $S_{0,1}$ (а) и квантового выхода фотогенерации η (б) фторсодержащих ПИ (Q_5), а также резорцин (Q_1)-содержащих (кривые 3, 7, 18) ПИ с различными донорными фрагментами: 1–3 — на основе производных имидазолов R_1 – R_3 , 4–7 — на основе фрагментов БО (4), БТ (5, 7) и ОД (6) в основной цепи (R_4 – R_6) и их же в боковой цепи R_9 (9), R_{10} (10), R_{11} (11), R_{12} (12), R_{13} (13), ТФА R_0 (15) и R_{18} (18).

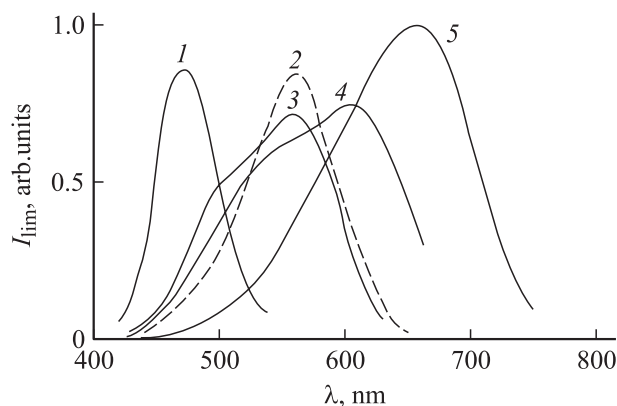


Рис. 4. Спектры люминесценции ДФО (Q_2)-содержащих ПИ с различными донорными фрагментами: 1 — ДФО, 2 — БИ (R_3), 3 — БТ (R_4), 4 — ОД (R_6) и 5 — ТФА (R_0).

При введении заместителей 2-фенил-бензоксазола или 2-фенил-бензтиазола величины $S_{0,1}$ и η возрастают более чем на порядок. Следует заметить, что ПИ, содержащие гетероциклы бензоксазола (БО), бензтиазола (БТ) и оксадиазола (ОД) в основной цепи (R_4 – R_6), имеют более высокие (до 1.2–1.5 раз) значения $S_{0,1}$ и η (и смещение в сторону больших значений длины волн края собственного поглощения) по сравнению с ПИ на основе 2-(3,5-диаминофенил)бензоксазола, 2-(3,5-диаминофенил) бензтиазола и 2-(3,5-диаминофенил)оксадиазола (R_9 – R_{11}), т. е. содержащими гетероцикл в боковой цепи. В данном случае, по-видимому, нарушения упорядочивания ПИ-звеньев ослабляет межцепные КПЗ.

Из спектров видно, что введение в донорную диаминовую часть гетероцикла, являющегося внутримолекулярным комплексом с переносом заряда (фрагменты БО, БТ и ОД), не только приводит к увеличению светочувствительности, но и к расширению области чувствительности на диапазон 450–600 нм. Это, по-видимому, обусловлено тем, что дополнительное комплексообразование в пределах мономерного звена ПИ приводит к появлению нескольких слабых полос фотоактивного поглощения, электронные процессы при котором и способствуют увеличению эффективности фотогенерации. Из сравнения спектров ПИ с данными гетероциклами и спектров ПИ, содержащих в диаминовой части атомы кислорода и серы (например, R_{18}), видно, что в последнем случае нет ни повышения величины светочувствительности, ни расширения спектральной области чувствительности, т. е. можно заключить, что особенность спектров БО-, БТ- и ОД-содержащих ПИ свидетельствует об образовании комплексов с внутримолекулярным переносом заряда в этих фрагментах. В пользу данного предположения свидетельствует и наличие в спектрах люминесценции ПИ с данными донорными фрагментами R_i (положение максимума люминесценции определяется R -фрагментом и не зависит от Q -фрагмента, который влияет лишь на структуру коротковолнового крыла спектра [19])

нескольких полос флуоресценции (рис. 4, кривые 3 и 4), в то время как для производных БИ и ТФА, где такого переноса заряда нет, наблюдается одна полоса люминесценции (рис. 4, кривые 1, 2 и 5).

Для ПИ с гетероциклами в боковой цепи максимальная светочувствительность $S_{0,1}$ была достигнута в случае использования более объемных диаминов, содержащих амидную группу $-\text{CONH}-$ (R_{12} – R_{14}) (рис. 3, кривые 10–12). Для этих полимеров характерны расширение спектральной области светочувствительности (см. кривые 10–12 относительно кривых 4–6 и 9 на рис. 3) и увеличение $S_{0,1}$ при $\lambda = 500$ –650 нм.

Дополнительно проведенное исследование показало, что введение амидной связи в основную цепь ПИ (полиамидоимиды) или замена имидного цикла на амидную группу (полиамиды) приводит к значительной потере светочувствительности $S_{0,1}$ (рис. 5, кривые 2, 6 и 3, 7). Полиамиды на основе диаминов R_1 , R_4 , R_9 и дихлорангидрида 4,4-дифенилоксида имели низкие значения $S_{0,1} = (1-2) \cdot 10^{-4}$ (лк · с) $^{-1}$. Вероятно, в данном случае водородные связи, возникающие в результате взаимодействия $-\text{CONH}-$ в боковой цепи ПИ, не препятствуют образованию КПЗ в пленках синтезированных ПИ. Высокие значения $S_{0,1}$ для ПХ (рис. 5, кривые 5 и 8) также свидетельствуют об определяющей роли комплексообразования, которое имеет место в ПХ [20,21], в процессе фотогенерации носителей заряда, обуславливающего более эффективное протекание процесса фотоэффекта. Наличие сильного сопряжения в ПИ и ПХ по сравнению с ПА доказывается и сравнением их спектров люминесценции [19].

Для ПИ на основе диаминов R_{12} – R_{14} характерно возрастание светочувствительности до уровня $S_{0,1}$ для ПИ, содержащих указанные гетероциклы в основной цепи. Но при этом наблюдается больший сенсibiliзирующий эффект от введения красителей в ПИ такой структуры (табл. 1). В целом ПИ, содержащие фрагменты бензоксазола, имеют наибольшую собственную светочувствительность $(5-8) \cdot 10^4$ см 2 /Дж и по этому показателю находятся на уровне сенсibiliзированных

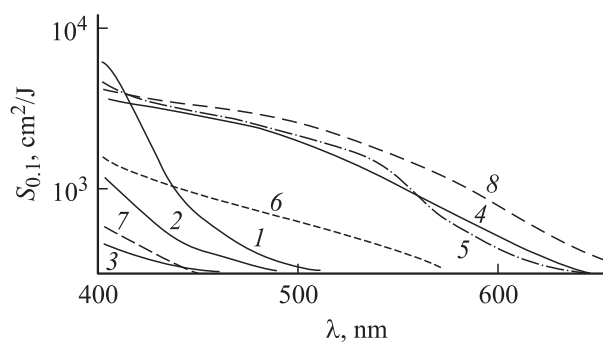


Рис. 5. Спектры светочувствительности $S_{0,1}$ ПИ (1, 5), ПАИ (2, 6), ПА (3, 7) и ПХ (4, 8) на основе диангидрида ДФО (Q_2) с бензимидазольным (R_3) (1–4) и бензоксазольным (R_9) (5–8) гетероциклами.

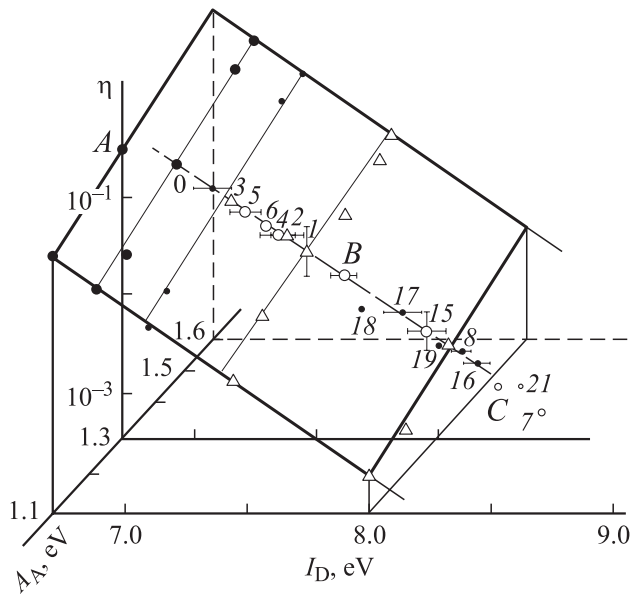


Рис. 6. Зависимости квантового выхода фотогенерации η от A_A и I_D для ПИ различной структуры. Точки A, B, C соответствуют ранее изученным ПИ [4] с двумя ТФА [6], с карбазольным [7] и с флуореновым [7] фрагментами.

карбазолсодержащих ПИ, что делает их перспективными для создания материалов для регистрирующих сред.

Введение азотсодержащих пиримидиновых циклов (R_0) в ПИ позволило получить на основе фторсодержащего диангида (Q_5) материал, по величинам собственной светочувствительности $S_{0.1}$ близкий к ПИ, содержащему фрагменты незамещенного бензимидазола R_1 (табл. 1). При введении в слои ПИ акцепторов ТНФ и тетрацианэтилена происходило расширение электрофотографической чувствительности на видимую область спектра и увеличение $S_{0.1}$ лишь в 2 раза (ТНФ) (табл. 1) и в 3 раза (тетрацианэтилен), а не на порядок, как в случае диаминов R_1-R_3 . Добавление красителя малахитового зеленого в ПИ (R_8) практически не изменяло его светочувствительности ($S_{0.1}$ увеличивалась в 1.5 раза). Для других (нерастворимых) ПИ квантовый выход был оценен путем измерения соПИ, содержащих 30% данных фрагментов, а также хорошо растворимых ПИ на основе R_{20} (при $\eta = 0.045$ [20]). Данные по результатам расчета η приведены в табл. 2. Из табл. 2 видно, что величины η для фрагментов БО, БТ и ОД, рассчитанные по их данным в соПИ, находятся в хорошем соответствии с найденными η для их растворимых аналогов с акцепторным фрагментом Q_5 .

Зависимости квантового выхода η от параметров энергетической структуры мономерного звена ПИ (величин A_A и I_D) для изученных гетероциклов приведены на рис. 6. Из него видно, что η возрастает с ростом A_A и уменьшением I_D , что соответствует ранее установленной закономерности [14]. Определенные по наклону зависимостей η от A_A и I_D соответствующие величины

расстояния начального фотопереноса r_s в КПЗ находятся в интервале $\sim 0.45-0.52$ нм. Это свидетельствует о том, что сформированные в пленках ПИ комплексы, ответственные за светочувствительность полимера, имеют межцепной характер [6].

Введение в полимерные пленки оптических сенсibilizаторов родамина 6Ж, ЦГПИ и МППИ (рис. 3) приводит к появлению в спектрах поглощения $\alpha(\lambda)$ и в спектрах светочувствительности $S(\lambda) \propto a(\lambda)$ полос поглощения, характерных для этих красителей (рис. 1, кривые 5–8 и рис. 2, кривые 6 и 7). Наиболее эффективными красителями БИ- и БО-содержащих ПИ оказались родамин 6Ж и периленовый краситель ЦГПИ, сенсibilizирующие электрофотографическую чувствительность полимера в областях спектра 580–650 и 600–720 нм соответственно, и малахитовый зеленый (максимум поглощения при 650 нм) для ТФА-содержащих ПИ с различными акцепторными фрагментами. Близкие значения радиусов термализации (табл. 1) для указанных композиций свидетельствуют о наличии процессов релаксации энергии фотовозбуждения в пределах мономерного звена. Увеличение значений r_T от 1.7–2.0 до 2.1–2.5 нм при введении ТНФ или красителей в ПИ указывает на образование эксиплекса с донорным фрагментом ПИ при поглощении фотона молекулой красителя, в результате чего увеличивается область термализации энергии фотовозбуждения за счет больших по размеру молекул красителя.

Установленные спектральные и структурные зависимости квантовых выходов η и η_0 , а также значения r_T подтверждают протекание процесса фотогенерации свободных носителей заряда через состояние кулоновски связанной пары [13,14] в соответствии с моделью Онзагера [17]. Найдено, что ТНФ является достаточно эффективным акцептором, обеспечивающим светочувствительные свойства бензимидазолсодержащих ПИ на уровне высокочувствительных полимеров, содержащих фрагменты трифениламина [3].

Зависимости $S_{0.1}(\lambda)$ и $\eta(\lambda)$ указывают на то, что величины $S_{0.1}$ для ПИ, содержащих фрагменты ТФА и N-фенилзамещенного бензимидазола достигаются за счет достаточно высокого квантового выхода фотогенерации носителей заряда $\eta \approx 0.1$, причем эффективность сенсibilизации тем выше, чем ниже собственная чувствительность ПИ, т.е. слабее донорные свойства его динамического фрагмента. А для полимеров, включающих фрагменты бензоксазола и бензтиазола, представляющих собой внутримолекулярные комплексы с переносом заряда, — за счет увеличения фотоактивного поглощения α в области спектра 400–500 нм. В последнем случае увеличение поглощения обуславливает не только увеличение $S_{0.1}$, но и расширение области спектральной чувствительности. Из табл. 1 видно, что в последнем случае сенсibilизация полимеров акцепторными соединениями ТНФ и тетрацианэтиленом, а также малахитовым зеленым и родамином 6Ж менее эффективна ($S_{0.1}$ возрастает в 1.5–2.5 раза (в табл. 1

не приведена)), чем в случае бензимидазолсодержащих ПИ. Это, очевидно, обусловлено более выраженными донорными свойствами бензимидазола по сравнению с бензоксазольными и оксадиазольными циклами.

Введение в цепь ПИ не только донорных, но и акцепторных гетероциклов приводит к увеличению светочувствительности полимера, а наличие имидного цикла является необходимым условием для достижения высоких значений $S_{0,1}$ по сравнению с ПАИ и ПА.

4. Заключение

Таким образом, показано, что эффективность сенсбилизации полиимидов зависит от донорных и акцепторных свойств фрагментов мономерного звена полиимида, а для гетероциклических фрагментов, представляющих собой внутримолекулярные комплексы с переносом заряда, область спектральной чувствительности более широкая, чем для гетероциклов, не являющихся такими комплексами.

Автор выражает благодарность за приготовление образцов и синтез полиимидов сотрудникам Лаборатории проф. В.В. Кудрявцева, а также А.Б. Певцову за проведение люминесцентных измерений пленок полиимидов.

Список литературы

- [1] М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. *Полиимиды — класс термостойких полимеров* (Л., Наука, 1983).
- [2] В.С. Мыльников. *Фотопроводимость полимеров* (Л., Химия, 1990).
- [3] Б.М. Румянцев, В.И. Берендяев, Н.А. Василенко и др. Высокомолекуляр. соединения А, **39** (4), 720 (1997).
- [4] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Оптич. журн., **67** (3), 43 (2000).
- [5] M. Yasegawa, K. Horie. Prog. Polym. Sci., **26**, 259 (2001).
- [6] Б.В. Котов, В.И. Берендяев, Б.М. Румянцев. Докл. РАН, **367** (1), 81 (1999).
- [7] Н.А. Василенко, Б.В. Котов. *Тез. докл. III Всесоюз. конф. „Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Электрофотография“* (Вильнюс, 1980) с. 59.
- [8] Д.В. Пибалк, Ю.Л. Спасибин, Б.В. Котов. Докл. АН СССР, **242** (3), 625 (1978).
- [9] Л.В. Гуревич, Г.В. Караченцев, В.Н. Кондратьев. *Энергии разрыва химической связи, потенциалы ионизации и сродство к электрону* (М., Наука, 1974).
- [10] Г.И. Носова, Е.Л. Александрова, В.В. Кудрявцев и др. Высокомолекуляр. соединения А, **47** (9), 1584 (2005).
- [11] Е.Л. Александрова, Г.И. Носова, В.В. Кудрявцев и др. Оптич. журн., **69** (10), 10 (2002).
- [12] Е.Л. Александрова, Г.И. Носова, В.В. Кудрявцев и др. *Тез. докл. Межд. конф. „Аморфные и некристаллические полупроводники“* (СПб., 2006) с. 95.
- [13] И.А. Акимов, Ю.А. Черкасов, М.И. Черкашин. *Сенсибилизированный фотоэффект* (М., Наука, 1980).
- [14] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **64** (5), 1047 (1988).

- [15] Э.А. Силиньш, М.В. Курик, В. Чапек. *Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах* (Рига, Зинатне, 1988) с. 99, 189.
- [16] Е.Л. Александрова, Ю.А. Черкасов. Опт. и спектр., **84** (3), 455 (1998).
- [17] L. Onsager. Phys. Rev., **54**, 554 (1934).
- [18] J.A. Mikroyannidis. Polymer, **37** (13), 2715 (1996).
- [19] Н.И. Ртищев, Г.И. Носова, В.В. Кудрявцев и др. ЖОХ, **75** (10), 1661 (2005).
- [20] Н.А. Соловская, Е.Л. Александрова, Г.И. Носова и др. *Тез. докл. Межд. конф. „Аморфные и некристаллические полупроводники“* (СПб., 2004) с. 103.
- [21] Е.Л. Александрова, Г.И. Носова, В.В. Кудрявцев. ФТП, **38** (6), 678 (2004).

Редактор Т.А. Полянская

Structural regularities of the photoeffect in polyamides with heterocyclic fragments

E.L. Alexandrova

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia