

УДК 678.621.315.772.93

Г. Козел, асп.,
Ю. Гетьманчук, д-р хім. наук,
Л. Куницька, канд. хім. наук, larisa_kunitskaya@ukr.net,
В. Павлов, пров. інж.,
М. Чуприна, канд. фіз.-мат. наук,
М. Давиденко, д-р фіз.-мат. наук
КНУ імені Тараса Шевченка

РОЗГАЛУЖЕНІ КАРБАЗОЛІВМІСНІ ОЛІГОМЕРИ ДЛЯ ЗАПИСУ ОПТИЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

Отримані нові олігомери радіальної структури молекул. Досліджені фотофізичні та інформаційні властивості фототермопластичних голографічних реєструючих середовищ на основі плівкових композитів нових соолігомерів у порівнянні з олігомером лінійної структури молекул. Встановлено, що при використанні олігомерів розгалуженої структури молекул у складі голографічних реєструючих середовищ зростає дифракційна ефективність записаних голограм.

Ключові слова: карбазолілемісні олігомери лінійної і радіальної будови, фототермопластичні властивості, фотопродність, голографічні середовища.

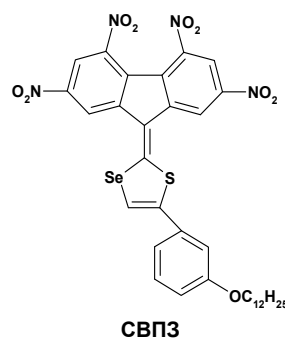
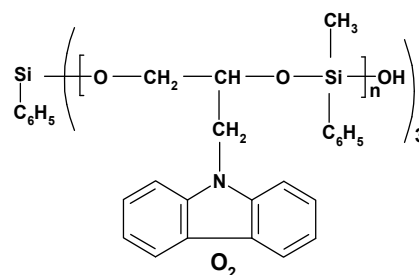
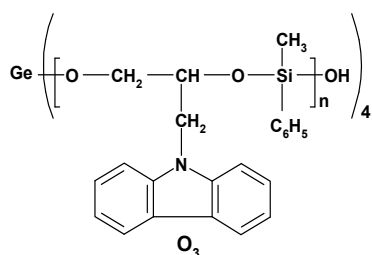
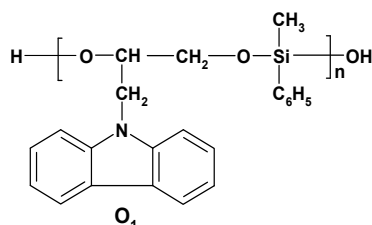
Вступ. Олігомери – один з найбільш перспективних і в той же час мало досліджений клас високомолекулярних сполук. Якщо донедавна перевага віддавалась лише реакційноздатним олігомерам, що використовуються як проміжні продукти при синтезі полімерів, то в останні часи набувають переваги олігомери не реакційноздатні, які мають самостійне використання. Зацікавленість цим класом сполук, зокрема олігомерами з властивостями фотопровідників та композитами на їх основі (ОК), викликана в багатьох випадках потребами фототермопластичного способу запису інформації (ФТП) [1-4].

Відомо, що в якості інформаційних середовищ, а саме електрографічних і голографічних, широко використовуються ОК на основі карбазолілівмісних олігомерів [4-6]. Для одержання високочутливих голографічних реєструючих середовищ (ГРС) більшість дослідників йшли шляхом пластифікації полівінілкарбазола, або його похідних. Роботи, що проводилися на кафедрі хімії високомолекулярних сполук Київського національного університету імені Тараса Шевченка, дозволили знайти принципово новий підхід до синтезу основи ОК для ГРС та створити новий клас олігомерних сполук – гетероланцюгові олігомерні фотонапівпровідники. Однією з найважливіших концепцій цього підходу було припущення, що в фоточутливості ОК для ГРС, яка обумовлюється великим електричним опором в темноті, високою фотопровідністю та реологічними характеристиками, останні мають домінуюче значення. Таким чином, в'язкість, поверхневе натягіння, температура крихкості, енергія активації в'язкої плинності стають головними

факторами, що визначають фоточутливість олігомерної плівки. Виявилось, що цими факторами можливо ефективно керувати, змінюючи структуру молекули олігомерного фотонапівпровідника, температуру розм'якшення та в'язкість якого будуть тим нижче, чим менше довжина його головного ланцюга і більше відстань між громіздкими карбазольними замісниками. Так з'явилися лінійні гетероланцюгові карбазолілівмісні олігомери, які мали в основному ланцюзі гетероатоми-шарніри: N, O, Si. Наявність гетероатомів підвищило гнучкість ланцюга за рахунок збільшення кількості дозволених конформацій окремих ланок. Це в свою чергу дозволило зменшити температуру розм'якшення олігомерів та збільшити еластичність олігомерних плівок. Наступні експериментальні дослідження показали, що не тільки відстань між карбазольними замісниками та введення гетероатомів в основний ланцюг підвищує фоточутливість ГРС. Ефективним способом її збільшення може бути і сама форма молекули олігомера.

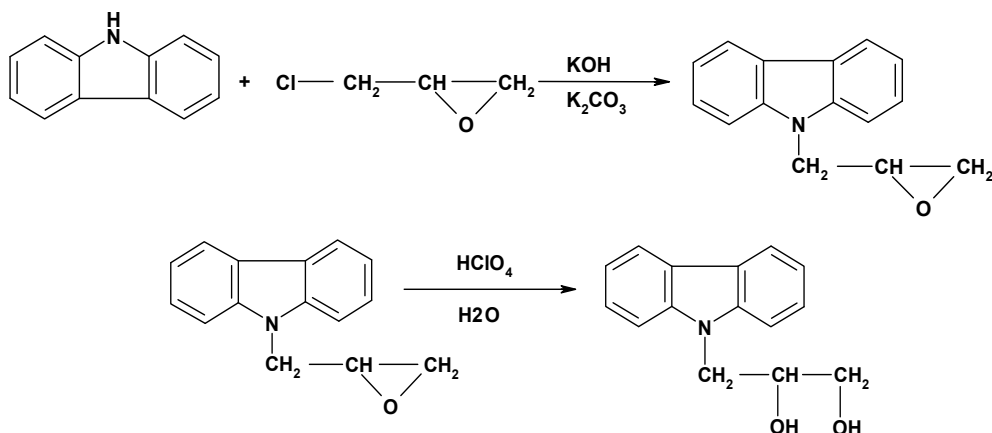
В даній роботі ми вирішили поєднати принципи взаємовідстані карбазольних фрагментів та розгалуженість в одній ланці олігомера і перейшли до карболанцюгових олігомерів, що містять по 2, або 3 карбазольних фрагмента на ланку, які є досить віддаленні один від одного, та розгалужені за рахунок силоксанових зв'язків від центрального атома кремнію або германію.

Експериментальна частина. В якості фотопровідної основи ОК використані оліго[3-(N-карбазолі)-1,2 пропілен]метилфенілсилоксан (O₁) лінійної будови і два олігомера (O₂, O₃) радіальної будови.



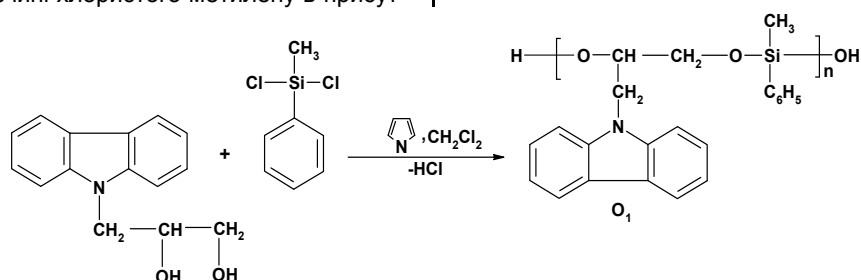
Як сенсibilізатор фотопровідності плівок ОК використовували сполуку з внутрішньомолекулярним переносом заряду (СВПЗ). Така речовина і їй подібні характеризуються досить великою екстинкцією у видимому діапазоні світла, властивістю до ефективної фотогенерації носіїв заряду і пластифікуючими властивостями плівок ОК для ГРС [7].

Для синтезу O_1 використовували 3-(N-карбазоліл)-пропандіол-1,2 (КПД) одержаний гідролізом гліцидилкарбазолу, який в свою чергу отримували за наведеною нижче схемою:

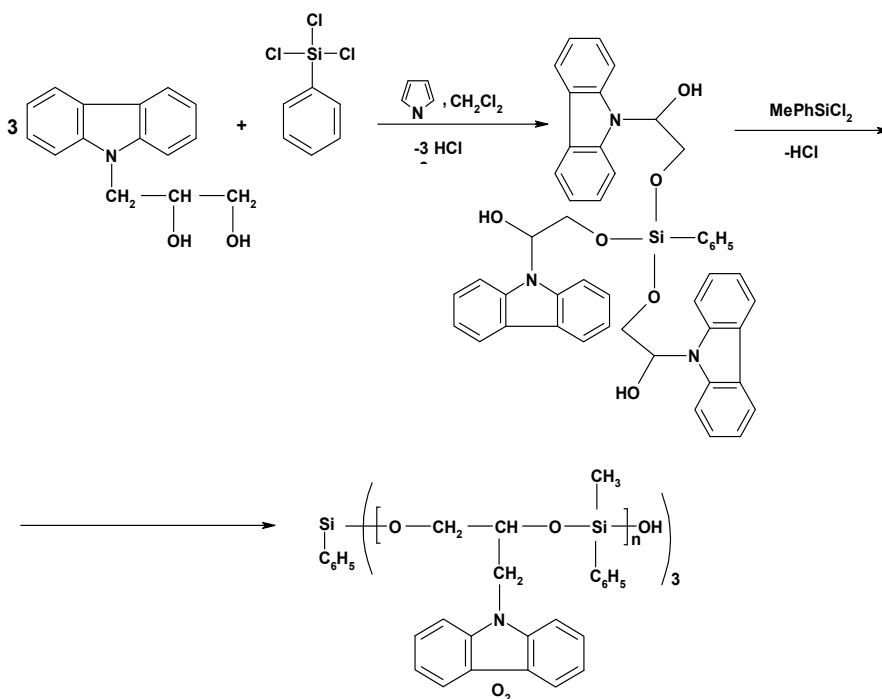


Реакцією поліконденсації КПД з метилфенілдихлорсиланом (МФДХС) був синтезований лінійний O_1 . Синтез проводили в розчині хлористого метилену в присут-

ності піридину для зв'язування хлористого водню. Схема синтезу наведена нижче:



Використовуючи фенілтрихлорсилан в якості агента розгалуження та КПД ми одержали радіальний карбазолілвмісний олігосилоксан O_2 за схемою:

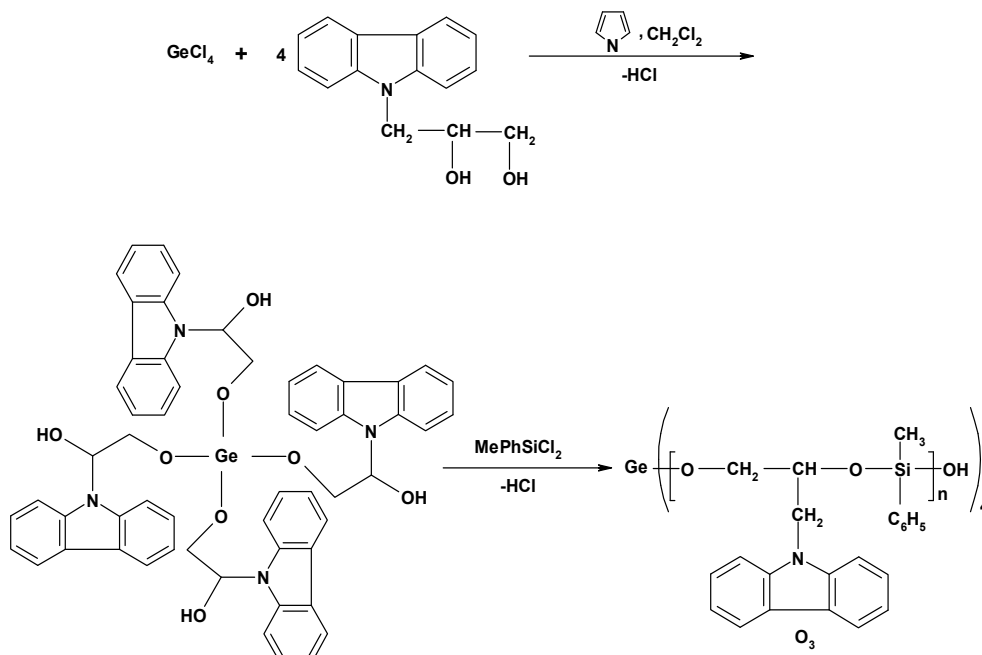


Синтез проводили в розчині хлористого метилену та піридину по стадійно. Спочатку до охолодженого розчину КПД в суміші хлористий метилен/піридин додавали по краплям розраховану кількість трихлорсилану. Подальше почергове додавання до реакційної суміші

МФДХС та КПД приводило до росту трьох променів O_2 . Одержаний продукт являв собою білий аморфний порошок з температурою розм'якшення 63-70 °С, розчинний у багатьох органічних розчинниках.

За аналогічною схемою, але з використанням GeCl_4 , був одержаний радіальний карбазоліпвмісний

олігосилоксан O_3 з центром розгалуження на атомі германію:



Одержаний продукт являв собою білий аморфний порошок, з температурою розм'якшення 60–70 °С, розчинний в органічних розчинниках. Величину $T_{\text{розм}}$ вимірювали в капілярі діаметром 1 мм по відомій методиці [9]. Індивідуальність одержаних олігомерів контролювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках "Silufol-254" з флуоресцентним індикатором. Детектування здійснювали при освітленні ультрафіолетовою лампою ($\lambda=254$ нм). Середньочислову молекулярну масу визначали методом ВТЕК (вимірювання теплових ефектів конденсації) та за результатами аналізу концевих гідроксильних груп.

Для запису голограм ФТП способом ГРС готували за методикою, наведеною раніше [4]. На скляну пластину з прозорим електропровідним шаром $\text{SnO}_2 : \text{In}_2\text{O}_3$ (ITO), що має електричний опір 20 Ом/квадрат, наносили тонку плівку ОК товщиною 1,1–1,2 мкм, яка є оптимальною в ГРС для ФТП способу запису голограм. Співвідношення компонентів в ОК: кооолігомер – 97 мас. %, СВПЗ – 3 мас. %. Спектри оптичної густини (D) плівок ОК вимірювали з використанням спектрофотометру Varian Gary 50.

Вимірювання інформаційних характеристик ГРС проводили по відомій методиці [4] реєстрації голограм плоского хвильового фронту. В цих експериментах просторова частота модульованого світла дорівнювала 500 мм^{-1} , довжина хвилі напівпровідникового лазера – 650 нм, співвідношення інтенсивності світла в опорному і об'єктному променях 1:1. Під час процесу проявлення прихованого зображення неперервно вимірювали дифракційну ефективність (η) відтвореного зображення голограми плоского хвильового фронту в -1 порядку дифракції. Величину η визначали як відношення інтенсивності світла, яке відхилюється після проходження зразка ГРС з записаною голограмою, до інтенсивності світла, яке падає на ГРС. Процес проявлення голограм не зупиняли при досягненні максимального значення η (η_{max}) і продовжували нагрівання плівки ОК за час t імпульса струму в шарі ITO до повного стирання голограми.

Також проводили дослідження фотопровідних властивостей плівок ОК. Ці дослідження виконані наступним чином: спочатку вільну поверхню плівки ОК так само, як

при записі голограм, заряджали в коронному розряді позитивними іонами до потенціалу +(120–130) В відносно шару ITO. Для цього використовували спеціально розроблений пристрій, в якому коронний розряд утворюється завдяки прикладанню постійної електричної напруги ~ 10 кВ між шаром ITO і металеву ниткою, яка знаходиться над поверхнею плівки ОК. Потім вимірювали величину електричного потенціалу ($V_{\text{рmax}}$) поверхні плівки ОК і його зміну ($V_{\text{р}}$) під час ($t_{\text{пр}}$) опромінення світлом із сторони скляної пластини з шаром ITO і після вимкнення світла. Для вимірювання $V_{\text{рmax}}$ і $V_{\text{р}}$ застосовували методику вимірювання потенціалу поверхні з використанням динамічного зонду (метод Кельвіна) [8]. Кінетику зміни $V_{\text{р}}$ при опроміненні плівки ОК світлом реєстрували з використанням запам'ятовуючого осцилографа. Для опромінення зразків використовували світлодіод з максимумом інтенсивності випромінювання на довжині хвилі $\lambda = 650$ нм і силою світла 30 кандел. Інтенсивність світла, яке попадає на зразок, в області датчика зонда 40 Вт/м^2 . Швидкість спаду потенціалу поверхні плівки оцінювали по проміжку часу ($t_{1/2}$), за який величина $V_{\text{рmax}}$ зменшується в 2 рази. Всі вимірювання проведені при кімнатній температурі 20 °С, при якій відбувається формування прихованого електростатичного зображення в ГРС на етапі експонування голограм.

Результати та їх обговорення. Плівки O_1 – O_3 прозорі і не мають поглинання у видимій частині світла. У спектрах поглинання плівок O_1 – O_3 з домішками СВПЗ спостерігаються 2 широкі максимума поблизу 480 і 610 нм. Форма кривої і положення максимумів графіків залежності $D(\lambda)$ однакові для плівок цих ОК. Останнє свідчить про те, що поглинання світла в них визначається поглинанням молекул СВПЗ, а діелектричні властивості плівок O_1 – O_3 однакові.

Результати вимірювання залежності η_{max} від енергії $I t$ світла, яке попадає на поверхню ГРС показали, що в ряді ГРС з плівками ОК на основі O_1 – O_3 величина η_{max} зростає в декілька разів. Встановлено, що при менших значеннях інтенсивності світла і часі експозиції (часі опромінення) ГРС з плівками ОК на основі радіальних O_2 і O_3 мають більшу дифракційну ефективність і голографічну чутливість у порівнянні з ГРС на основі плівок

лінійного олігомеру O_1 . Утворення геометричного рельєфу в плівках на основі O_1-O_3 у складі ГРС починається через 2,5 мс після початку імпульсу струму проявлення голограми (початку зміни температури плівки ОК), тобто утворення геометричного рельєфу плівок ОК у всіх ГРС починається при одній і тій же температурі, яка визначається $T_{розм}$, і досягає свого максимуму при однаковій температурі. При цьому значення η_{max} для ГРС на основі лінійного O_1 в 1,5 рази менше ніж для трьохпроменевого O_2 і в 2 рази менше, ніж для чотирьохпроменевого O_3 . Причиною ефекту збільшення η в ряду ГРС з плівками ОК на основі O_1-O_3 може бути покращення реологічних властивостей плівок олігомерів, або їх фотопровідних властивостей. Для остаточного з'ясування впливу першого або другого фактору були проведені додаткові дослідження залежності $V_{рmax}$ від $t_{1/2}$. Встановлено, що для всіх зразків з плівками ОК на основі O_1-O_3 величина $t_{1/2}$ становить 0,30–0,32 с. Останнє означає, що фотопровідні властивості всіх досліджених зразків є близькими.

Висновки. В умовах ФТП способу запису інформації встановлено зв'язок між формою молекули олігомеру та інформаційними характеристиками ГРС, одержаних на його основі. Знайдено, що при близьких фотопровідних властивостях розгалужені карбазолілвмісні силоскани перевищують властивості лінійних аналогів

Г. Козел, асп.,
Ю. Гетманчук, д-р хим. наук,
Л. Куницкая, канд. хим. наук, larisa_kunitskaya@ukr.net,
В. Павлов, вед. инж.,
Н. Чуприна, канд. физ.-мат. наук,
Н. Давиденко, д-р физ.-мат. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

РАЗВЕТВЛЕННЫЕ КАРБАЗОЛИЛСОДЕРЖАЩИЕ ОЛИГОМЕРЫ ДЛЯ ЗАПИСИ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ

Получены новые соолигомеры радиальной структуры молекул. Исследованы фотофизические и информационные свойства фототермопластических голографических регистрирующих сред на основе пленочных композитов новых соолигомеров в сравнении с соолигомером линейной структуры молекул. Установлено, что при использовании олигомеров разветвленной структуры молекул в составе голографических регистрирующих сред возрастает дифракционная эффективность записанных голограмм.

Ключевые слова: карбазолілсодержащие олигомеры линейного и радиального строения, фототермопластические свойства, фотопроводимость, голографические среды.

G. Kozel, PhD,
Yu. Getmanchuk, Dr. Sci.,
L. Kunitskaya, PhD, larisa_kunitskaya@ukr.net,
V. Pavlov, eng.,
N. Chuprina, PhD,
N. Davidenko, PhD
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

BRANCHED CARBAZOLYL CONTAINING OLIGOMERS FOR RECORDING THE OPTICAL INFORMATION

Oligomers are one of the most perspectives and at the same time not enough studied type of the high-molecular compounds. Among them the oligomers which have photoconductivity are most interested since they can be used as recording media for photothermoplastic techniques. It is known that carbazole containing oligomers are widely employed in electro photography and holography as recording media (RM). The present paper describes the example of synthesise and study of the new carbazolyl-containing oligomers both linear and radial structure which have silicon or germanium atoms in the centers of branch. The synthesized oligomers were tested in condition of photothermoplastic technique which helped to find connection between oligomer's molecular structure and informational characteristics of RM made on the base of mentioned oligomers. The photophysical and informational characteristics of the photothermoplastic's holographic recording media on the base of the linear and radial oligomeric composites were examined and compared. The RM holography sensitivity depends on oligomer's degree of branching and increases with the growth of branch number. It was established that at the similar photoconductivity the diffraction efficiency of the holographic recording media basing on branched oligomers is higher as compared to their linear analogs. This makes it possible to assume that rheological properties of recording media have the first-priority influence on the holography properties over the photoconductivity.

Key words: carbazolyl-containing oligomers of the linear and radial structure, photothermoplastic's properties, photoconductivity, holographic media.

по інформаційним характеристикам. Збільшення ступеню розгалуженості олігомерів сприяє зростанню голографічної чутливості ГРС на їх основі.

Список використаних джерел

1. Панасюк Л.М., Настас А.М. Оптика и спектроскопия, 2003, 94(6), 1025–1031.
2. Chirita A. J. Mod. Optic., 2010, 57, 854–858.
3. Гусев М.Е., Воронин А.А., Гуревич В.С., Исаев А.М., Алексеенко И.В., Редкоречев В.И. Наносистемы: физика, химия, математика, 2011, 2(1), 23–39.
4. Gusev M.E., Voronin A.A., Gurevich V.S., Isaev A.M., Alekseenko I.V., Redkorechev V.I. Nanosistemy: fizika, himija, matematika, 2011, 2(1), 23–39.
5. Davidenko N.A., Getmanchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Kunitskaya L.R., Davidenko I.I., Pavlov V.A., Studzinsky S.L., Chuprina N.G. Appl. Opt., 2014, 53, B242–B247.
6. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Getmanchuk Yu.P., Mokrinskaya E.V., Pavlov V.A., Чуприна Н.Г. Химия высоких энергий, 2015, 49(2), 123–127.
7. Davidenko N.A., Davidenko I.I., Getmanchuk Ju.P., Mokrinskaja E.V., Pavlov V.A., Chuprina N.G. Himija vysokih jenergij, 2015, 49(2), 123–127.
8. Davidenko N.A., Ishchenko A.A., Kostenko L.I., Kuvshinskii N.G., Kulnich A.V., Melenevskii D.A., Mysyk D.D., Mysyk R.D., Pavlov V.A., Chuprina N.G. High Energ. Chem., 2005, 39(4), 254–262.
9. Nonnenmacher M., O'Boyl M.P., Wickramasinha H.K. Appl. Phys. Lett., 1991, 58(25), 2921–1924.
10. ORGANIKUM Organisch-chemisches Grundpraktikum. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin 1990, 751 p.

Надійшла до редакції 15.04.15