

ДОРОЖНЬО-БУДІВЕЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

УДК 667.494.7

Березіна Н.О., канд. хім. наук

ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ КОПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ 9-ВІНІЛКАРБАЗОЛУ

Анотація. На серії синтезованих кополімерів 9-вінілкарбазолу з алкілметакрилатами виявлена пластифікуюча дія останніх. Показано, що в таких системах спостерігається ефект “внутрішньої” пластифікації ПВК ланками комономерів. За допомогою діелектричного та калориметричного методів визначено параметри: тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$), діелектрична проникність (ϵ'). Встановлено певні закономірності змін релаксаційних процесів у кополімерах залежно від довжини алкільного радикалу у метакрилатній складовій.

Ключові слова: 9-вінілкарбазол, алкілметакрилати, діелектричні втрати, діелектрична проникність, релаксація.

Аннотация. На серии синтезированных сополимеров 9-винилкарбазола с алкилметакрилатами выявлено пластифицирующее действие последних. Показано, что в таких системах наблюдается эффект “внутринней” пластификации ПВК звеньями сомономера. С помощью диэлектрического и калориметрического методов определены параметры: тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$), диэлектрическая проницаемость (ϵ'). Установлены определенные закономерности изменений релаксационных процессов в сополимерах в зависимости от длины алкильного радикала в метакрилатной составляющей.

Ключевые слова: 9-винилкарбазол, алкилметакрилаты, диэлектрические потери, диэлектрическая проницаемость, релаксация.

Annotation. Using synthesized copolymers of 9-vinylcarbazole with alkylmethacrylates the plastifying action of their units was found. The effect of “internal” plastifying of poly(vinylcarbazole) by monomer’s units can be observed in such systems. The values of tangent angle dielectric loss ($\text{tg}\delta$), permittivity (ϵ') were estimated from dielectric and calorimetry methods. It was found that length of alkyl radical in the acrylate component of copolymers influences on the parameters of dielectric relaxation .

Key words: vinylcarbazole, alkylmethacrylates, dielectric loss, permittivity, dielectric relaxation.

Органічні напівпровідники, особливо полімерні, протягом багатьох років привертають увагу дослідників, відіграючи важливу роль в науці і техніці. Це обумовлено рядом властивостей полімерних матеріалів, які цікаві як з технологічної точки зору, так і з точки зору використання органічних фотофункціональних матеріалів як енергозберігаючих матеріалів для фотоімітуючих, фоторефрактивних, фотоелектролюмінесцентних пристроїв, а також фотореєструючих шарів для голографічного, електрофотографічного та інших способів запису інформації.

На базі таких фотонапівпровідникових матеріалів отримують органічні фотодіоди, електролюмінесцентні середовища, що використовуються при створенні гнучких дисплеїв, пластичних сонячних елементів, як сенсорні системи та інше.

Для обґрунтованого вибору складу кополімерів, які використовують в різних процесах запису, необхідно знати їх фізичні параметри: діелектричні, поляризаційні, теплофізичні та інші.

Багато робіт, у тому числі і автора [1 - 5], було присвячено проблемі пластифікації полівінілкарбазолу (ПВК). Основний молекулярний ефект пластифікатора полягає у взаємодії з сегментами полімера, що сприяє прискоренню в'язкопружного відгуку полімерної системи на зовнішню дію. Єдиний шлях, який дає можливість встановити певні закономірності релаксаційних процесів, проаналізувати зміни внутрішньої та міжмолекулярної взаємодії — це вивчення діелектричних та теплофізичних характеристик у широкому температурно-частотному діапазоні.

Для вивчення цих закономірностей методом радикальної полімеризації були отримані кополімери 9-вінілкарбазолу (ВК) з вищими естерами метакрилової кислоти алкілметакрилатами (AlkMA) у мольних співвідношеннях ВК : AlkMA = 1:1, 1:2, 2:1, 3:1. В якості алкільного мономеру були використані метилметакрилат (ММА), бутилметакрилат (БМА), гексилметакрилат (ГМА), октилметакрилат (ОМА), нонилметакрилат (НМА), лаурилметакрилат (ЛМА).

Синтезовані кополімери 9-ВК з алкілметакрилатами мають два типи структурних одиниць – основний ланцюг і бічний, що дає можливість реалізації деякої впорядкованості. Відомо, що бічні ланцюги розташовуються перпендикулярно до основного ланцюга і при певній довжині утворюють гексагональну ґратку в площині, перпендикулярній їх осі. При короткій довжині розгалуджень іде рівномірний спад температури розм'якшення з ростом числа вуглецевих атомів у ланцюгу. Однак, починаючи з C₈ складаються сприятливі умови для кристалізації за рахунок взаємодії бічних

ланцюгів. Введення сторонніх ланок в гребінчасті полімери шляхом кополімеризації (до 50-60%) дозволяє не порушувати кристалічної структури гексагонального типу і зберегти шарову упаковку макромолекул.

В попередніх роботах автора [1, 3] вивчалась кореляція між параметром $3C_p$ і числом “гнучких” (що допускають внутрішнє обертання) зв'язків в елементі ланцюга n_f , що повторюється, яке можна визначити виходячи з аналізу внесків у величину стрибка теплоємності ΔC_p при температурі склування полімеру (T_g). Для всіх досліджених систем (крім кополімерів ВК/ОМА, ВК/НМА, ВК/ЛМА) спостерігається задовільна кореляція між значенням $3C_p$ і n_f (табл.1). Виходячи з закономірного зниження T_g (Рис.1), ланки алкілметакрилатів відіграють роль “внутрішніх пластифікаторів” ВК, причому ефективність пластифікації різко зростає при переході від ГМА до ОМА, НМА та ЛМА. На кривих теплоємності зразків ВК/ОМА і ВК/НМА в інтервалі склування спостерігаються зломи, які вказують на ступінчастий характер розморожування рухомості макромолекул при переході кополімеру у високоеластичний стан. На користь уявлення про ступінчастий характер виявлення теплової рухомості ВК/ОМА, ВК/НМА і ВК/ЛМА свідчать також аномалії на кривих температурної залежності питомого об'єму V_0 і константи В в рівнянні Тейта. На початковій стадії склування (первинний стрибок ΔC_p) набувають рухомості гнучкі зв'язки бічних радикалів алкілметакрилатних

фрагментів, тоді як обертальна рухомість основного ланцюга досягається лише на заключній стадії склування в області 360 — 380 К (Рис.1).

Таблиця 1 - Складові стрибка теплоємності при склуванні

Кополімер	T _g , К	C _p , g	10 ⁴ Δα, К ⁻¹	ΔC _p	ΔC _{p,b}	ΔC _{p,v}	ΔC _{p,f}	n _f (±15%)
ВК-ММА	412	1,55	2,1±0,303	0,360	0,126	0,100	0,180	4,2
ВК-БМА	364	1,60	3,3±0,05	0,290	0,114	0,090	0,086	2,3
ВК-ГМА	352	1,45	2,0±0,03	0,270	0,099	0,052	0,120	3,6
ВК-ОМА	308	1,40	-	0,240	0,126	0,024	0,070	2,2
ВК-НМА	295	1,50	-	0,210	0,126	0,024	0,060	2,0
ВК-ЛМА	285	1,60	-	0,210	0,126	0,024	0,060	2,1

На користь цього припущення свідчить аномальний характер зміни стисливості розплаву цих зразків у вказаній області температур, типовий для рідкофазних переходів.

Було показано, що число зовнішніх ступенів свободи елементу ланцюга, що повторюється, збігається з числом “гнучких” зв’язків, що припускають внутрішнє обертання.

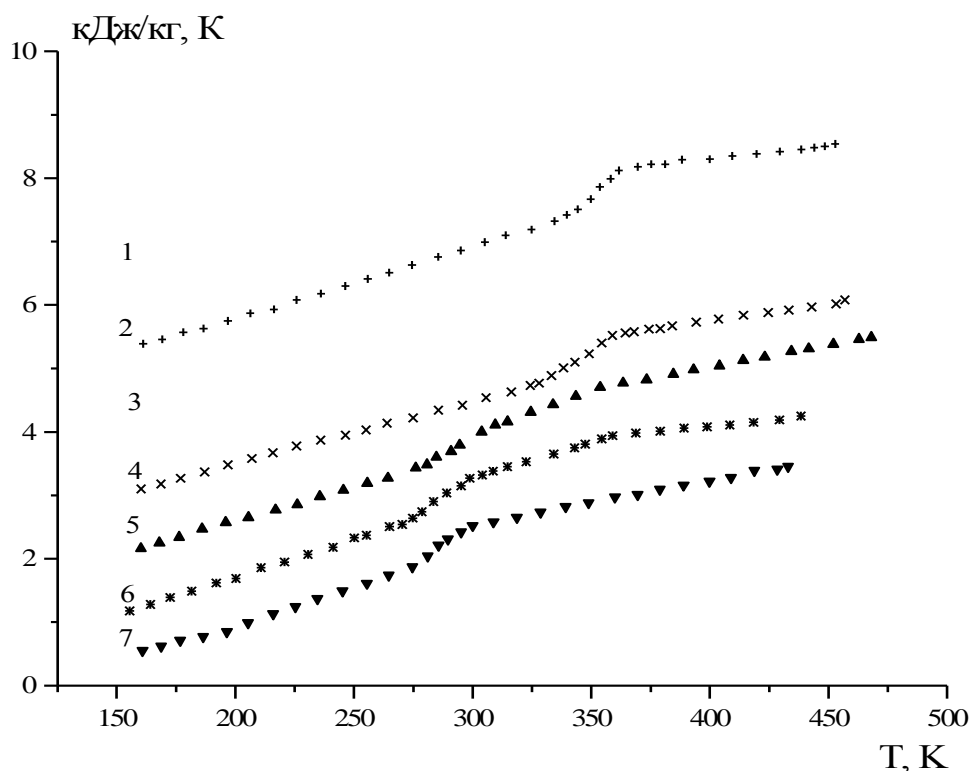


Рисунок 1 – Температурні залежності теплоємності кополімерів ВК/ММА(1), ВК/БМА(2), ВК/і-БМА(3), ВК/ГМА(4), ВК/ОМА(5), ВК/НМА(6), ВК/ЛМА(7)

Характер хімічної пластифікації полівінілкарбазолу (ПВК) для вищих і нижчих членів ряду кополімерів ВК/АІкМА різко вуідрізняється і більш ефективний для останніх. Починаючи з кополімеру ВК/ГМА, температурна область високоеластичного стану значно ширша, що дозволяє легко підібрати температурні режими роботи в процесі експлуатації цих матеріалів.

Зразки для діелектричних досліджень отримували шляхом поливу розчину на електропровідну підкладку. Товщина плівок становила $1-2 \cdot 10^{-4}$ м. Для калориметричних досліджень використовували таблетки кополімерів, які пресувались при температурі плавлення полімерів. Діелектричні вимірювання тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg}\delta$) та діелектричної проникності (ϵ') проводили згідно з методиками, описаними в [6] у широкому температурному та частотному діапазонах. Встановлено, що тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ та також дійсна частина діелектричної проникності при температурі 300 К в діапазоні частот $20-10^8$ Гц не залежить від частоти. Залежно від хімічної будови модельних кополімерів дипольно-сегментальна релаксація, яка спостерігається в усіх зразках, розвивається в різних температурних областях. Спостерігається зміщення приблизно на 70 К області дипольно-сегментальної релаксації в бік низьких температур при збільшенні довжини алкільного радикала від C_3H_7 - до C_8H_{17} -. При подальшому збільшенні алкільного радикалу до $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ - це зміщення стає незначним до 20 К.

Проведені нами дослідження температурних переходів в кополімерах 9-ВК з алкілметакрилатами, їх електронної чутливості, діелектричних досліджень та теплової рухомості макромолекул підтвердили пластифікуючу дію вищих алкілметакрилатів, починаючи з ГМА, у кополімеризації з 9-ВК, а також дали можливість визначити, що кополімер 9-ВК:ОМА (2:1) є одним з найкращих із досліджуваної серії для використання в реєструючих шарах для електрофотографічного і нанолітографічного запису інформації, для дисплеїв, сонячних елементів та ін.

Подальші дослідження проводились на кополімері 9-ВК/ОМА. Температурні залежності

$\text{tg}\delta = f(T)$ і $\epsilon' = f(T)$ мають яскраво виражені максимуми, причому зі збільшенням частоти температурний максимум, як $\text{tg}\delta$ так і ϵ' зміщуються в область більш високих температур:

$$\text{при } \nu = 80 \text{ Гц } T_{\text{max}\text{tg}\delta} = 360 \text{ К}, T_{\text{max}\epsilon'} = 374 \text{ К}, \epsilon'_{\text{max}} = 7, 25;$$

$$\text{при } \nu = 10^3 \text{ Гц } T_{\text{max}\text{tg}\delta} = 400 \text{ К}, T_{\text{max}\epsilon'} = 404 \text{ К}, \epsilon'_{\text{max}} = 5, 8.$$

Залежність температури пікового значення $\text{tg } \delta$ від частоти вказує на дипольно-релаксаційний механізм діелектричних втрат. Діелектрична проникність ϵ_∞ , яка обумовлена електронною поляризацією, розрахована за формулою Мосса, при $T = 300 \text{ K}$ співпадає з чисельним значенням дійсної частини ϵ' комплексної діелектричної проникності і дорівнює 4,67.

З метою визначення часу релаксації була побудована діаграма Коула-Коула (рис.2, крива 1).

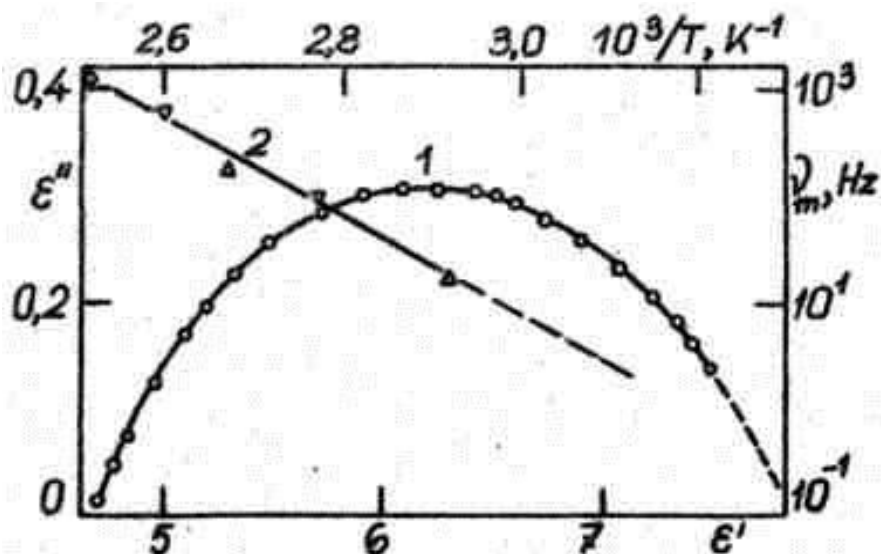


Рисунок 2 – Діаграма Коула-Коула : залежність $\epsilon'' = f(\epsilon')$ шарів ВК/ОМА при $T=400 \text{ K}$ (1) і залежність частоти максимального значення $\text{tg } \delta = f(\nu)$ від температури (2), (права і верхня шкала)

Для цього уявна частина ϵ'' комплексної діелектричної проникності розраховується згідно $\epsilon'' = \epsilon' \text{tg} \delta$. Чітко виражене півколо в залежності $\epsilon'' = f(\epsilon')$ вказує на те, що в шарах ВК/ОМА при $T = 400 \text{ K}$ має місце один час діелектричної релаксації. Статистична діелектрична проникність шарів кополімеру, яка визначена по діаграмі Коула-Коула, $\epsilon_c = 7,84$, а діелектрична проникність ϵ_∞ , обумовлена електронною поляризацією, відповідає значенню ϵ' в області високих частот. Припускається, що ϵ_c кополімера ВК/ОМА, як і ПВК [1], визначається поляризацією карбазольних груп. Так як частина діелектричної проникності, $\Delta\epsilon$ яка зумовлена релаксацією карбазольних груп, дорівнює

$$\Delta\epsilon = \epsilon_c - \epsilon_\infty,$$

то релаксаційна частка поляризації при $T = 400 \text{ K}$, відповідно до формули

$$P_p = \varepsilon_\infty \Delta \varepsilon v E,$$

не перевищує $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^{-2}$. Час діелектричної релаксації, який розрахований за формулою

$$\tau = \sqrt{\varepsilon/\varepsilon_\infty}/\omega_m,$$

де $\omega_m = 2\pi\nu_m$ — частота, яка відповідає максимальному значенню $\text{tg } \delta = f(\nu)$, при $T = 400 \text{ К}$ складає

$2,06 \cdot 10^{-4} \text{ с}$. Зі зменшенням температури частота максимуму $\text{tg } \delta = f(\nu)$ експоненціально знижується (рис.2, крива 2) з енергією активації $0,8 \text{ еВ}$. Якщо ці залежності дійсні і в області температур нижче 350 К . Тоді можливо визначити час релаксації карбазольних груп в кополімері в широкому діапазоні температур, так як він являється експоненціальною функцією температури.

В шарах кополімеру ВК/ОМА виявлена стійка поляризація, яка досягається на нульовій частоті. В зарядженому шарі під дією електричного поля відбувається його поляризація. Потенціал поляризації виявляється після розрядки шару до нуля освітленням або перезарядки зарядами протилежної полярності. Час деполяризації в залежності від температури змінюється від декількох секунд до декількох хвилин. Максимальне значення потенціалу деполяризації визначається трьома факторами: часом поляризації, напруженістю електричного поля і температурою. Найбільш ефективно поляризація відбувається на початковому моменті поляризації, хоча її повільне зростання особливо при більш низьких температурах продовжується десятками хвилин. Зі збільшенням напруженості електричного поля потенціал деполяризації зростає лінійно (рис.3, криві 1-3), причому нахил цих лінійних залежностей в значній мірі залежить від часу поляризації і особливо від температури. Слід зазначити, що густина заряду поляризації, тобто ефективна густина поверхневого зв'язаного заряду при величині потенціала деполяризації, яка дорівнює 100 В , оцінена по геометричній ємності зразка, складає $\sigma' = 3,95 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/м}^2$ (згідно рис.3).

Встановлено, що при температурі нижче 310 К шари кополімеру не поляризуються при будь-яких напруженостях електричного поля, однак з підвищенням температури поляризації вище 310 К потенціал деполяризації росте лінійно (рис.3, крива 4). Відповідно, стійка поляризація, як і релаксаційна поляризація в області великих частот проявляється при підвищених температурах, але поки що важко стверджувати, що стійка поляризація обумовлена релаксацією карбазольних груп.

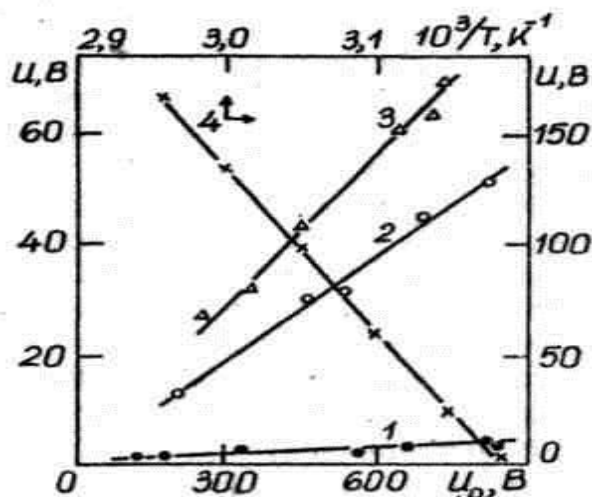


Рисунок 3 – Залежність потенціала деполаризації від поляризуючої напруги (1-3, $T = 323$ К) і температури (4, $U_0 = 800$ В). Час поляризації: 1 — 0,5 хв., 2 — 10 хв., 3,4 — 40 хв., $L = 10,5$ мкм

Маючи на увазі, що час релаксації стійкої поляризації навіть при відносно високих температурах значно перевищує час релаксації карбазольних груп, а також той факт, що густина поляризаційного заряду майже на два порядки більша у випадку стійкої поляризації можна припустити, що остання пов'язана з релаксацією окремих структурних утворень, концентрація яких може збільшуватися зі зростанням температури.

Література

1. Березіна Н.А., Гребенюк-Морозова К.В., Лисова І.В., Сиромятніков В.Г. Внутрішньо пластифіковані кополімери N-вінілкарбазолу з алкілметакрилатами / Вісн.Київ.ун-ту. Хімія. – 2006. - № 43. – С. 44-46
2. Berezina N., Syromyatnikov V., Ishchenko A., Verbitsky A., Vertsimakha Ya. Effect of polymer matrix on photosensitivity of Meso-Cl polymethine dye based composites / Functional materials 13, № 4 (2006) p.676-680.
3. Привалко В.П., Арбузова А.П., Пасько С.П., Березіна Н.О., Ліпатов Ю.С. Теплова рухомість макромолекул статистичних сополімерів N-вінілкарбазолу та алкілметакрилатів у розплаві / Доп. АН УРСР. Сер. Б. Геол., хім. та біол. науки.- 1985.- № 3.- С. 48-51.
4. Шевляков Ю.А., Чичирко В.И., Кузьмин Р.Н., Березина Н.А. Влияние рентгеновских фотонов на зарядное состояние полимерных диэлектриков / Изв. высш. уч. завед. Физика.- 1984.- № 11.- С.116-117.
5. Березіна Н.О., Сиромятніков В.Г., Гребенюк-Морозова К.В., Лисова І.В. Синтез і інформаційні властивості деяких кополімерів вінілкарбазолу і похідних антрацену / 7 Всеукр. наук.конф."Сучасні проблеми хімії".- Київ - 2006. – С.275.
6. Борисова М.Э., Койков С.Н. Физика диэлектриков. - Л., 1979.- С.158.