

1. Алексеев С.А., Зайцев В.Н., Фрессар Ж. // Изв. АН России. Серия хим. – 2003. – Т. 52, №2. – С. 348-353. 2. Васильев А.А. Синтез полимерных нерастворимых сульфокислот. – Наука, 1971. 3. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков, 1997. 4. Зайцев В. Н., Кобылинская Н. Г. // Изв. АН. Серия хим. – 2005. – № 8. – С. 1881-1884. 5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М., 1964. – С. 262-279. 6. Кудряцев Г.В., Бернадюк С.З., Лисичкин Г.В. // Успехи хим. – 1989. – Т. 58. – С. 684-704. 7. Кудряцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов А.М. // Журн. аналит. хим. – 1989. – Т. 38, № 1. – С. 22-25. 8. Лисичкин Г.В.

Кудряцев Г.В. Химически модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. – М., 1986. 9. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Лисенко О.М. Основы хроматографічного аналізу. – К., 2002. 10. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев, 1991. 11. Фейзиев Г.К. Высокоэффективные методы умягчения, опреснения и обессоливания воды. – М., 1988. 12. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М., 2003. – С. 380. 13. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. – М., – 1970.

Надійшла до редколегії 24.01.06

УДК:541.64:771.53

Н. Березина, асп.,
В. Сиромятніков, д-р хім.наук,
К. Гребенюк-Морозова, інж.,
І. Лисова, інж.

КОПОЛІМЕРИ N-ВІНІЛКАРБАЗОЛУ З АНТРАЦЕНВМІСНИМИ МЕТАКРИЛАТАМИ ТА ФОТОНАПІВПРОВІДНИКОВІ ШАРИ НА ЇХНІЙ ОСНОВІ

Розроблено кополімери 9-антриметилового та 9-антрилетилового естерів метакрилової кислоти з N-вінілкарбазолом та з 3-йод-N-вінілкарбазолом. Досліджено спектральні та електрофотографічні властивості синтезованих кополімерів. Плівки на основі цих кополімерів мають вищу світлочутливість порівняно з полівінілкарбазольними і можуть застосовуватись для запису голограм.

Copolymers of 9-anthrylmethyl and 9-anthrylethyl esters of methacrylic acid with N-vinylcarbazole and 3-iodo-N-vinylcarbazole were developed. For synthesized copolymers their spectral and electrophotographic properties were studied. Films based on these copolymers possess more high photosensitivity in comparison with polyvinylcarbazole ones and can be applied for hologram recording.

Вступ. Матеріали на основі функціональних полімерів та їхніх композицій з органічними барвниками і спорідненими сполуками, які здатні змінювати свої фото- і електрофізичні характеристики під дією поглинутого світла видимого, ближнього ІЧ-діапазону або зовнішнього електричного поля, виконують роль "розумних" полімерів при використанні як середовищ для запису і відтворення оптичної інформації, перетворення сонячної енергії, керування випромінюванням світла [6–8].

Однією з актуальних проблем при створенні таких матеріалів є сенсibilізація фотоефекту, тобто цілеспрямована зміна їхніх спектрів і величини фотоелектричної чутливості.

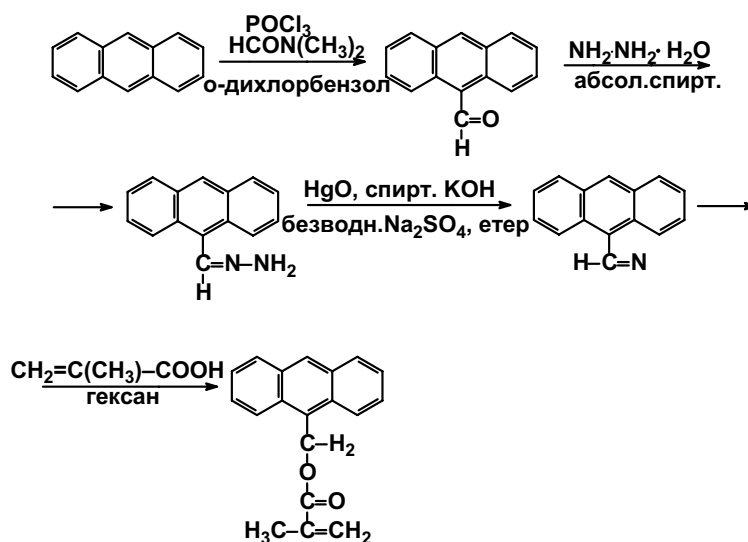
Аналіз літературних даних останніх років показує, що поряд із карбазолом [2] широкого застосування як фотонапівпровідник набув унікальний за своїми властивостями

антрацен. У зв'язку з цим особливий інтерес викликають полімери, що містять хімічно зв'язаний антрацен [3].

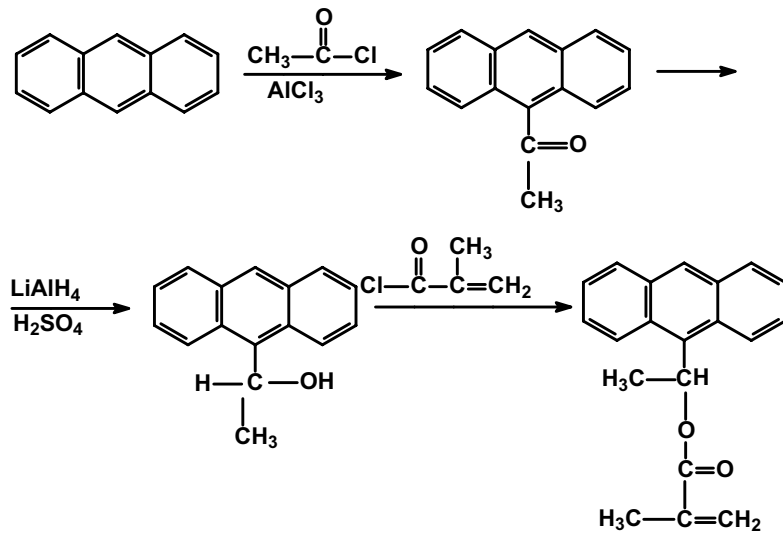
Об'єкти й методи дослідження. Метою роботи був синтез кополімерів, які містять у бічному ланцюгу одночасно молекули антрацену й карбазолу та поглинають світло в більш довгохвильовій області спектра.

Як антраценовмісні мономери були вибрані 9-антриметилловий естер метакрилової кислоти (АМЕМАК) і 9-антрилетилловий естер метакрилової кислоти (АЕЕМАК). З літературних даних [6] відомо, що активність цих мономерів подібна до активності метакрилату, радикальна кополімеризація з вінілароматичними сполуками йде по вінільний групі, не обтяжена побічними гомолітичними реакціями, і фотохімічно ці мономери стійкі.

Мономери одержували за вдосконаленими методами синтезу із проміжних продуктів [5; 4; 1].



Синтез 9-антрилетилового естеру метакрилової кислоти здійснювали за такою схемою:

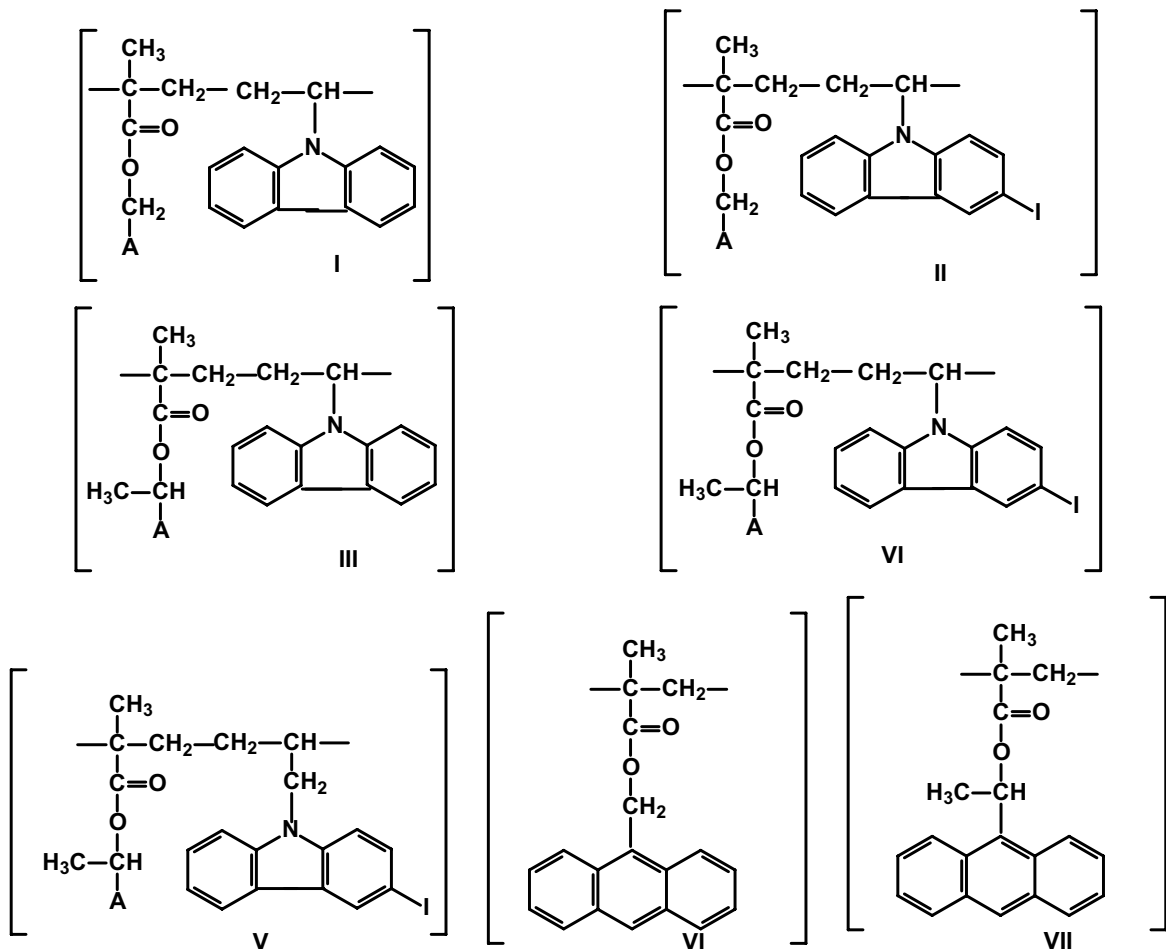


Усі мономери та проміжні продукти охарактеризовані спектрами поглинання, температурами плавлення та елементним аналізом.

З метою створення полімерного фотопровідника, який виявляє високу чутливість у довгохвильовій області спектра, була проведена кополімеризація АМЕМАК і АЕЕМАК з 9-вінілкарбазолом (ВК), з 3-йод-9-вінілкарбазолом.

Кополімеризацію проводили за радикальним механізмом, використовуючи як ініціатор АІБН, в атмосфері азота в запаяних ампулах. Як розчинники використовували толуол, диметилформамід, етилацетат. Температура полімеризації становила 60–100 °С, час полімеризації – 10–40 год.

Нижче наведено структурні формули елементарних ланок синтезованих кополімерів.



Результати та їх обговорення. Отримані кополімери та гомополімери – аморфні порошки жовтого кольору, здатні утворювати плівки. Температура розм'якшення гомо- та кополімерів знаходиться в інтервалі 90–140 °С. Вони добре розчиняються в бензолі, толуолі, діоксані та ін.

Склад кополімерів визначали за елементним аналізом і спектральними даними.

Із спектрів поглинання полімерів I–VII (рис. 1), знятих в діоксані, видно, що максимуми поглинання кополімерів повністю збігаються з максимумами поглинання гомополімерів VI, VII і знаходяться в області 385, 402, 425 нм, тобто карбазольне кільце не впливає на спектр поглинання кополімерів, що, очевидно, пов'язано зі значною відстанню, на якій містяться антраценоне та карбазольне кільця від основного полімерного ланцюга.

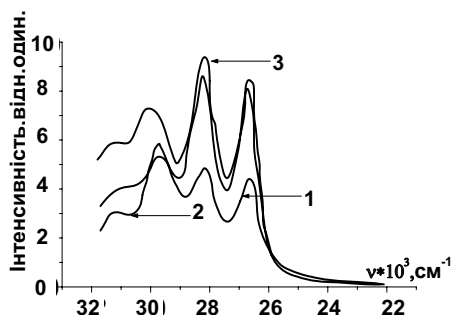


Рис. 1. Спектри поглинання в діоксані: кополімери: 1 – АМЕМАК-І-ВК(1:1) + 5 %ТНФ; 2 – АМЕМАК-стирол (1:1) + 5 %ТНФ; 3 – АМЕМАК-ВК(1:1) + 5 %ТНФ

Для оцінки придатності синтезованих полімерів як інформаційних середовищ у засобах сучасної техніки вивчали їхні фотографічні характеристики. Плівки з полімерів товщиною 3–5 мкм, одержані з 10 %-вих толуольних розчинів, досліджували в електрофотографічному режимі. Результати досліджень наведено в табл. 1. Для порівняння в ній також подано електрофотографічні характеристики відомого фотонапівпровідника – полівінілкарбазолу (ПВК).

З таблиці видно, що синтезовані кополімери є високочисельними матеріалами, в яких практично відсутній темновий спад потенціалу. Полімери мають власну fotocутливість в УФ області спектра, а також помітну власну fotocутливість у видимій області спектра, причому ця чутливість ви-

ща, ніж у ПВК. Полімери утворюють fotocутливі комплекси з перенесенням заряду (КПЗ) з речовинами акцепторного типу. Чутливість таких комплексів зсунута батохромно (400–800 нм). З табличних даних видно, що найбільшу чутливість мають кополімери II і IV.

Таблиця 1. Електрофотографічні властивості синтезованих кополімерів

Кополімер	$U_{\max}^{\text{зар}}, \text{В}$	$\Delta U_{15\text{с}}^{\text{T}}, \text{В}$	$\Delta U_{15\text{с}}^{\text{Уф}}, \text{В}$	$\Delta U_{15\text{с}}^{\text{бг}}, \text{В}$	$\Delta U_{15\text{с}}^{\text{бг}}, \text{В}^*$
I	585	10	145	65	180
II	590	20	190	80	220
III	480	0	155	100	200
IV	560	0	280	180	360
V	550	0	160	110	220
VI	500	20	125	50	130
VII	550	0	135	100	180
ПВК	440	25	110	50	120

*Характеристики наведені для полімерів, сенсибілізованих 5 % ТНФ.

При порівнянні спектрів поглинання КПЗ кополімеру АМЕМАК з №-І-ВК (1:1) + 5 % ТНФ зі спектром fotocутливості кополімеру АМЕМАК з №-І-ВК (1:1) + 5 % ТНФ, видно, що спектр чутливості фотоефекту в основному подібний до спектра оптичного поглинання КПЗ.

Антраценвмісні кополімери утворюють з толуолу прозорі гнучкі плівки з високою fotocутливістю. Це дало можливість дослідити їх для запису інформації в голографічному режимі. Придатність плівки для голографічного запису інформації оцінюється значеннями дифракційної ефективності та порогової чутливості. Голографічні параметри для полімерів I і II: полімер I $E_{\text{пор}} \text{ Дж/см}^2 - 8,5 \cdot 10^{-7}$; $\eta, \% - 18$; полімер II $E_{\text{пор}} \text{ Дж/см}^2 - 4,0 \cdot 10^{-7}$; $\eta, \% - 15$.

Висновки. Дослідження показали, що порогова чутливість антраценвмісних кополімерів знаходиться на рівні чутливості носіїв, які використовуються в одношарових фототермопластичних системах. Це відкриває можливість їхнього застосування в різних способах запису інформації.

1. Гетманчук Ю.П., Ицковская И.Н., Усов Д., Г Соколов Н.И. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2001. – 37, № 1 – С. 8–11.
 2. Заявка Великобритании № 2358018, 2001. 3. Иценко А.А. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1998. – 34, № 4 – С. 241.
 4. Кабанов В.Я. // Хим. высокие энергии. – 2000 – 34, № 4 – С. 243.
 5. Краковяк М.К., Ануфриева Е.В., Скороходов С.С. // Синтез и сополимеризация антраценсодержащих мономеров акрилового ряда. – М., 1972.
 6. Пат. США 6242161, 2001. 7. Походенко В.Д., Губа Н.Ф. // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1994. – 30, № 5. – С. 241. 8. Филимонов В.Д., Сироткина Е.Е. // Химия на основе карбазола. – Новосибирск, 1995.

Надійшла до редколегії 10.05.06

УДК 541.64

О. Савчук, інж.,
 Л. Вретік, канд. хім. наук,
 В. Загній, канд. хім. наук,
 В. Сиромятніков, д-р хім. наук

РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ МЕТАКРИЛОІЛАМІНОНАФТИЛМЕТАКРИЛАТІВ

Синтезовано й досліджено реакційну здатність в умовах радикальної терполімеризації для диметакрильних похідних 1,4-амінонафтолу та 1,5-амінонафтолу. Показано, що розраховані кінетичні параметри полімеризації близькі до відповідних значень для диметакрилатів на основі 4-амінофенолу та 4-(2-аміноетил)фенолу. Проте на відміну від фенілдиметакрилатів для нафтилдиметакрилатів лінійні розчинні полімери можна одержати за ступенів конверсії до 70 %.

Dimethacrylates of 1,4-aminonaphthole and 1,5-aminonaphthole have been synthesized and their reactivity in conditions of radical polymerization have been investigated. Kinetic parameters of their polymerization are similar to the values of corresponding parameters obtained for dimethacrylates based on 4-aminophenol and 4-(2-aminoethyl)phenol. In contrast with phenyldimethacrylates, linear soluble polymer products could be obtained up to 70 % conversion.

Вступ. Дана робота є продовженням досліджень зі створення нових біфункціональних мономерів, радикальною полімеризацією яких можна одержати полімери з вільними метакрилоїльними зв'язками, здатними до подальших фото- та термоперетворень. Метою проведених експериментів є: синтез диметакрилоїльних похі-

дних 1,4- та 1,5-нафтолів; визначення їхньої реакційної здатності в умовах термоініційованої радикальної полімеризації; одержання розчинних полімерних продуктів.

Об'єкти й методи дослідження. Для досліджень було синтезовано мономери 4- диметакрилат 1,4-амінонафтолу та диметакрилат 1,5-амінонафтолу за нижче-