

УДК 541.64 : 547.759.32.07

© 1990 г.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)- КАРБАЗОЛОВ И ОЛИГОМЕРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

*Ахмедов Х. М., Каримов Х. С., Щербакова И. М.,  
Поршнев Ю. Н., Черкашин М. И.*

Рассмотрены основные методы синтеза N-(2,3-эпоксипропил)карбазолов и олигомеров на их основе, физико-химические, оптические, фотофизические и электрические свойства, а также пути практического применения карбазолсодержащих полимеров.

Библиография — 177 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	738
II. Методы синтеза и свойства N-(2,3-эпоксипропил)карбазолов . . . . .	739
III. Некоторые особенности получения олигомеров N-(2,3-эпоксипропил)карбазола . . . . .	740
IV. Свойства олигомеров N-(2,3-эпоксипропил)карбазолов . . . . .	744

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в связи с развитием технических средств записи, хранения и воспроизведения информации значительно возросла потребность в новых бессеребряных фотографических процессах, среди которых особое место занимают электрофотографические.

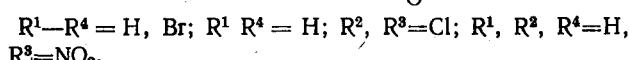
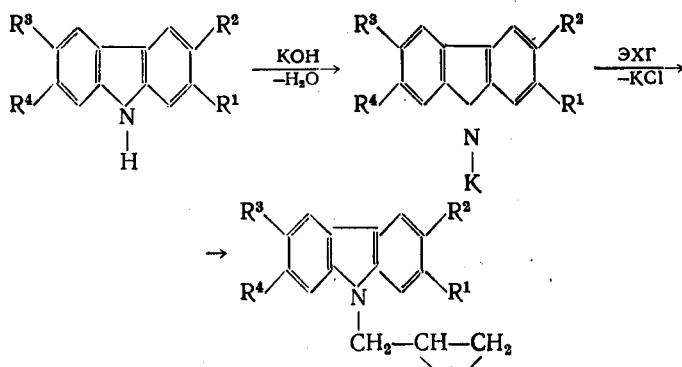
Одним из наиболее широко используемых в электрофотографии термопластических материалов с достаточно высокой химической, радиационной и термической стойкостью, а также хорошими электроизоляционными свойствами является поли-N-винилкарбазол (ПВК) [1]. Электрофотографические материалы на основе ПВК имеют небольшой вес, способны хорошо заряжаться (положительно и отрицательно), обладают достаточной прозрачностью и хорошей разрешающей способностью. В то же время, присущая ПВК высокая температура размягчения, низкая адгезия к различным основам и плохие пленкообразующие свойства затрудняют его широкое использование в электрофотографии. Поскольку фотоэлектрические свойства ПВК обусловлены прежде всего наличием и взаимным расположением карбазольных группировок, то можно полагать, что при переходе от карбоцепных полимеров к простым полиэфирам, содержащим аналогичные заместители с развитыми системами сопряженных связей, фотоэлектрические свойства системы существенно не изменяются. При этом, в результате появления простых эфирных связей в основной цепи карбазолсодержащих полимеров следует ожидать снижения температуры размягчения, улучшения адгезионных и пленкообразующих свойств. Одним из наиболее дешевых и перспективных типов фотополупроводниковых полиэфиров, применяемых в качестве термопластического материала в электрофотографии, являются поли-N-эпоксипропилкарбазолы (ПЭПК), получаемые полимеризацией и сополимеризацией N-(2,3-эпоксипропил)карбазола (ЭПК) и его производных.

Хотя с момента появления первых сообщений о синтезе производных ЭПК и олигомеров на их основе прошло немногим более 10 лет, в литературе накопилась достаточная информация о синтезе, строении, физико-химических и фотофизическých свойствах таких материалов. Эти

результаты в той или иной степени отражены в ряде обзорных работ, посвященных вопросам синтеза и исследования карбазолсодержащих полимеров [1—4]. При составлении же настоящего обзора авторы стремились по возможности систематизировать и проанализировать сведения (в том числе и патентные) о синтезе и свойствах мономерных и олигомерных ЭПК, опубликованные после 1973 г.

## II. МЕТОДЫ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)КАРБАЗОЛОВ

Эпоксипропилкарбазолы получают действием на соответствующий N-металлизированный карбазол эпихлоргидрина (ЭХГ) по следующей схеме:



Реакцию проводят в среде бензола [5], метилэтилкетона [6], смеси изомеров ксиола [8] или диметилформамида [9—11]. Согласно [9, 10] первоначально образующийся калийкарбазол далее реагирует с ЭХГ, образуя ЭПК. Так как калийкарбазол в присутствии воды легко гидролизуется, то выделяющаяся при взаимодействии карбазола с едким калия вода замедляет образование калийкарбазола и, следовательно, ЭПК.

Получение ЭПК проводят также сплавлением карбазола с КОН при температуре 200—250° С и последующей обработкой N-калийкарбазола ЭХГ в среде бензола [5]. Исследованию взаимодействия карбазола и его производных с ЭХГ в присутствии щелочей посвящена работа [7]. Показано, что взаимодействие карбазолов с ЭХГ может быть осуществлено в мягких условиях и в одну стадию в среде диполярных аprotонных растворителей в присутствии твердых едких щелочей. В изученных условиях обнаружено образование двух типов веществ — N-(2,3-эпоксипропил)карбазолов и дикарбазолилпропанолов, причем процесс является последовательным по ЭХГ и параллельным по карбазолу. На избирательность реакции превращения карбазола в указанные продукты в основном влияет соотношение карбазол : ЭХГ.

Низкий выход целевого продукта (до 24%), значительная продолжительность реакции [8], образование в качестве побочного продукта 1,3-ди-(N-карбазолил)-пропанола-2, большие затраты растворителей при очистке ЭПК [6] являются существенными недостатками указанных способов получения ЭПК.

Значительно лучшие результаты получены при взаимодействии карбазола с этилатом натрия и ЭХГ в среде очищенного диметилформамида [11], а также в присутствии веществ, образующих кристаллогидраты, таких, как карбонаты и сульфаты щелочных металлов [12]. В этих условиях (30—40° С, 20—30 мин) целевой продукт получают с выходом 99%.

Реакцией замещенных карбазолов с ЭХГ в присутствии КОН получены эпоксидные производные карбазола: 3-хлор- и 3,6-дихлор-ЭПК (ХЭПК и ДХЭПК), 3-нитро-, 3-бром-, 3,6-дигром-, (НЭПК, БЭПК и

ДБЭПК), 3,6,8-трибром-(ТБЭПК), 1,3,6,8-тетрабромпроизводные ЭПК (данные в табл. 1). N-Глицидил-7Н-бензо[с]карбазол (ГБК), способный давать полимеры и сополимеры с более высокой дифракционной эффективностью, получен действием ЭХГ на литиевое производное 7Н-бензо[с]карбазола [15].

Элоксипропилкарбазол и его производные представляют собой кристаллические вещества, растворимые в ТГФ, ДМФА, ацетоне, диметилсульфоксида, ароматических углеводородах и хлороформе. Все мономеры не растворимы в алканах и плохо растворимы в эфире и спиртах.

Таблица 1

Характеристика элоксипропилкарбазолов

Мономер	$T_{пл}$ , °С	Способ получения
ЭПК *	111—112	[8]
	108—109	[5, 9]
	108	[6]
	110—111	[10, 11]
	112—113	[12]
БЭПК **	54—56	[14]
ДБЭПК *	149—150	[13]
	145—147	[14]
ТБЭПК **	154—156	[14]
ХЭПК *	72—73	[11]
ДХЭПК *	143—144	[11]
НЭПК **	146—148	[13]
ГБК **	107	[15]

\* Белые кристаллы, \*\* желтые кристаллы.

Очистка элоксидных производных карбазола после выделения их из реакционной массы проведена как перекристаллизацией [5—15], так и возгонкой. В работе [13] приведены оптимальные условия возгонки ЭПК. В подобранных оптимальных условиях получен ЭПК высокой степени очистки с т. пл. 113° С.

Разработан качественный [6, 11, 16] и количественный [17, 18] контроль за ходом реакции карбазола и его производных с ЭХГ методом тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах производных ЭПК приведено в работе [19]. Максимумы УФ-поглощения замещенных ЭПК багохромно смешены по сравнению с ЭПК, причем тем больше, чем полярнее заместитель в ядре карбазола [14, 20].

В [20] измерены фотото- и темновые токи в ЭПК. Величина темнового тока  $I_t$  для ЭПК, ДБЭПК и НЭПК равна соответственно  $1,5 \cdot 10^{-12}$  А (при 3 В),  $1,2 \cdot 10^{-13}$  А (при 14 В) и  $5,5 \cdot 10^{-14}$  А (при 7 В). Отношение величины фототока к темновому ( $I_\phi/I_t$ ) при 4 В и световой энергии  $W = 6,8 \cdot 10^{-3}$  Вт/см<sup>2</sup> составляет для ЭПК, ДБЭПК и НЭПК соответственно  $\sim 5$ , 10 и 20.

### III. НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)КАРБАЗОЛА

К важнейшим свойствам элоксипропилкарбазолов относится способность под воздействием катализаторов полимеризоваться с раскрытием элоксидного цикла и образованием линейных олигоэфиров.

Известны способы получения олигомеров и соолигомеров элоксипропилкарбазолов полимеризацией на анионных, катионных, координационных катализаторах, а также путем химической модификации олигомеров и полимераналогичных превращений.

## 1. Анионная полимеризация

Известна полимеризация ЭПК под действием таких анионных катализаторов, как гидроксид калия [10, 21—23], фенолят натрия [24, 25], диметилбензиламин [26], триэтиламин и вода [7, 27], *n*-нитрофенолят натрия [28], ион-радикальная соль натрия с нафталином (НН) [29, 30], ацетат цинка и изопропилат алюминия [31], а также трет-бутилат калия [32].

Изучение процесса полимеризации ЭПК как в гомогенной, так и в гетерогенной среде свидетельствует о том, что полимеризация наиболее эффективно проходит в гетерогенной среде [21, 23, 26], особенно в масле под действием KOH.

Полимеризация ЭПК в массе под действием KOH в сильной степени зависит от состояния поверхности катализатора [21—23]. Скорость полимеризации и соответственно выход полимеров выше, когда полимеризация проводится с использованием мелкодисперсного KOH [33].

Кинетические кривые гетерогенной полимеризации ЭПК в массе под действием KOH [21, 23, 33], в отличие от полимеризации под действием НН [30] и *n*-нитрофенолята натрия [28], свидетельствуют об отсутствии индукционного периода. Скорость полимеризации, возрастающая с ростом температуры и концентрации катализатора и не зависящая на начальной стадии от концентрации мономера, затем, при высоких степенях превращения, замедляется. Константы скорости полимеризации ЭПК при 120 и 140°С и значениях концентрации катализатора от 1 до 8 мол.% составляют  $1,38 \cdot 10^{-4}$  и  $4,84 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  [21],  $1,0 \cdot 10^{-3}$  и  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$  [33].

Как и при инициировании действием НН [30], введение новой порции мономера после количественного превращения его на первой стадии, приводит к нелинейному возрастанию степени полимеризации в зависимости от конверсии мономера и незначительному уширению молекулярно-массового распределения. Так, после образования полимера ЭПК (140°С, выход 92%) со среднечисловой молекулярной массой ( $\bar{M}_n$ ) 1100 [33], повторное введение мономера приводит к образованию продукта с  $\bar{M}_n = 1560$  и выходом 90%. Аналогичная картина наблюдается в исследованиях авторов [21], где  $\bar{M}_n$  полимера, образовавшегося на первой стадии, составляла 1560, а на второй — 2300.

Изучение процесса полимеризации ЭПК в гомогенной среде [24, 28—32] и, в частности, в ДМСО в присутствии трет-бутилата калия [32], свидетельствует о большой начальной скорости процесса, а затем ее уменьшении. По мнению авторов, основной причиной этого является большая разница скоростей инициирования и роста цепи вследствие значительной нуклеофильности трет-бутилат-иона по сравнению с нуклеофильностью активного центра. Полученный под действием указанных выше катализаторов ПЭПК содержит в структуре гидроксильные, пропенильные, а также в небольшом количестве аллильные концевые группы, образующиеся в результате частичной изомеризации концевых пропенильных групп [34]. Показано, что в результате гидролиза пропенилэфирных ненасыщенных концевых групп концентрированной соляной кислотой образуются гидроксильные группы.

В то же время, низкие молекулярные массы продуктов полимеризации ЭПК, полученных на KOH и других анионных катализаторах, отсутствие линейной зависимости роста  $\bar{M}_n$  с конверсией мономера, не-пропорциональный рост молекулярной массы при добавлении новой порции мономера, наличие ненасыщенных концевых групп в ПЭПК, а также различие между вычисленными и найденными экспериментально молекулярными массами, свидетельствуют о передаче цепи в процессе полимеризации. Полагают, что прекращение роста цепи осуществляется путем передачи цепи на мономер [21—23, 30—33], а в случае полимеризации ЭПК в ДМСО под действием алкоголятов щелочных металлов — и на растворитель.

Однако при полимеризации ЭПК под действием фенолята щелочного металла в аprotонном растворителе (диоксане) в присутствии дibenzo-18-крауна-6 удалось снизить фактор передачи цепи на мономер и получить ПЭПК с  $M_n = 4300$  [24].

Из производных ЭПК по анионному механизму получены поли-3,6-дibром-, поли-3-нитро-ЭПК (ПДБЭПК и ПНЭПК) [33], поли-3-хлор-, поли-3-метил-, поли-3-ацетил-ЭПК [34]. В случае полимеризации ДБЭПК на KOH порядок реакции по катализатору составляет 2/3 с энергией активации процесса полимеризации 79 кДж/моль [33].

## 2. Катионная полимеризация

N-(2,3-Эпоксипропил)карбазол и его производные довольно активно полимеризуются [9, 35, 41] и сополимеризуются [37, 42, 43] в присутствии катионных катализаторов. Повышенная активность производных ЭПК в реакции полимеризации под действием эфирата трехфтористого бора [35, 37—40] и четыреххлористого олова [36, 38] объясняется электронодонорным вкладом заместителя, способствующим повышению электронной плотности на эпоксидной группе.

Характерной чертой катионной полимеризации ЭПК является большая скорость реакции на начальной стадии и быстрое достижение предельной степени превращения мономера, которая возрастает с увеличением концентрации катализатора. Установлено, что при полимеризации ЭПК на  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  порядки реакции по мономеру и инициатору равны 1,0 и 0,9 соответственно, а константа скорости полимеризации описывается уравнением:

$$K = 6,7 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{3,73 \cdot 10^8}{RT}\right). \quad (1)$$

Молекулярная масса олигомеров при катионной полимеризации не превышает 2000 и мало зависит от концентрации катализатора. Причиной ограничения молекулярной массы в процессе полимеризации является большой вклад реакции передачи цепи и дезактивации активных центров [37]. При полимеризации ЭПК на  $\text{SnCl}_4$  в диэтилэтане начальная скорость реакции прямо пропорциональна концентрациям мономера и инициатора, а молекулярная масса ПЭПК возрастает при понижении температуры и росте исходной концентрации мономера [38].

Более высокая температура стеклования олигомеров ЭПК, полученных на  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ , по сравнению с олигомерами, синтезированными на KOH, объясняется наличием в структуре ПЭПК макроциклов [39].

## 3. Другие методы получения олигомеров

Олигомеры и соолигомеры ЭПК получены под действием  $\text{Et}_2\text{Zn}$  и  $n\text{-Bu}_3\text{Al}$  [35], а также полимераналогичными превращениями [44—46] и химической модификацией структуры ПЭПК [27, 47—49].

В работе [44] синтезирован с большой степенью превращения высокомолекулярный ПЭПК реакцией калиевой или натриевой соли карбазола с полизицхлоргидрином.

К карбазолсодержащим блоксополимерам, обладающим высокой фоточувствительностью и дифракционной эффективностью, приводит взаимодействие концевых OH-групп ПЭПК с бифункциональными реагентами, такими, как метилфенилдихлорсилан и 2,4-толуилендиизоцианат [45]. Получены блоксополимеры ЭПК с ЭХГ и глицидиловым эфиrom дигидроабиетиновой кислоты по реакции передачи цепи на полимер с разрывом, в каждом случае полимеризация одного из мономеров проводилась в присутствии другого олигомера [46]. Однако аналогичный статистический соолигомер глицидилкарбазола (ГК) с ЭХГ обладает более высокой фоточувствительностью за счет образования более эффективного комплекса с переносом заряда (КПЗ) в этом случае. Статистические блок-сополимеры ЭПК с НЭПК (кат. KOH) описаны в работе

[13]. Химическая модификация ПЭПК [43, 47—49] и его бромированных производных [48] — путь к материалам, обладающим электрофотографической чувствительностью в широком интервале спектра и перспективным для использования в электрофотографии. В работе [47] проведена конденсация формильного производного ПЭПК с 2,4,5,7-тетранитрофлуореном и тетрафторборатом 2,4-дифенил-6-метилпирилия при 30—100°С.

Полученные олигомеры совмещались с ПВК и ПЭПК в любых соотношениях, давая однородные пленки с фоточувствительностью до 650 нм.

По молекулярной массе соолигомеры на основе ЭПК и его ди- и трибромпроизводных с бутилглицидиловым эфиром (БГЭ) близки по значениям к гомополимерам ЭПК, в то время как молекулярные массы соолигомеров ЭПК с аллилглицидиловым эфиром существенно возрастают. Пленки соолигомеров обладают улучшенными физико-механическими, оптическими свойствами и адгезией к различным основам [43, 48]. Интегральная фоточувствительность соолигомеров ЭПК линейно возрастает с увеличением доли сомономера [48]. Так, соолигомер ДБЭПК с БГЭ, сенсибилизированный 9-дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуореном (ДЦМТНФ), обладает в области 600—700 нм в 4—5 раз большей чувствительностью, чем немодифицированный ПДБЭПК [43, 48]. Бромзамещенные ПЭПК, испытанные в голограмическом режиме записи ( $\lambda=633$  нм) на слоях толщиной 1,0—1,5 мкм при сенсибилизации ТНФ, имеют дифракционную эффективность до 20% [48].

#### 4. О некоторых особенностях процесса полимеризации эпоксипропилкарбазолов

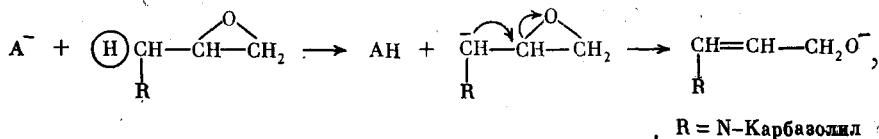
Исследование анионной полимеризации ЭПК и его производных показывает, что НН является менее эффективным инициатором [30] по сравнению с другими катализаторами полимеризации в гомогенной среде [24, 28, 29, 31, 32].

Нитропроизводное ЭПК не полимеризуется под действием НН, что связано с легкостью переноса электрона от НН на нитрогруппу мономера; это подтверждается результатами полярографического исследования: потенциалы полуволн  $E_{1/2}$  для НЭПК и нафталина равны соответственно —1,28 и —2,53 В. ДБЭПК частично полимеризуется НН с отщеплением бромистого натрия. Отщеплению брома также способствует перенос электрона с молекулы НН на ДБЭПК с последующим образованием, по-видимому, карбаниона ДБЭПК [50]. Частичное отщепление брома с образованием КВг наблюдалось и в случае полимеризации ДБЭПК под действием твердого едкого кали при высоких температурах [33].

Индукционный период при полимеризации ЭПК на НН, видимо, связан с образованием низкомолекулярных полимералкоголятов и их нерастворимостью в ТГФ, а также возможностью переноса электрона от НН на карбазольное ядро. Величина индукционного периода зависит от концентрации инициатора и температуры полимеризации, уменьшаясь с их повышением [30].

Поскольку данные гель-проникающей хроматографии исключают деструкцию полимерной цепи, низкие молекулярные массы и отсутствие линейной зависимости между величиной  $M_n$  и глубиной превращения, свидетельствуют о передаче цепи на мономер, столь существенной для замещенных  $\alpha$ -окисей [51].

Концевые ненасыщенные группы, по мнению авторов [30], образуются в результате передачи цепи на мономер по механизму  $\beta$ -элиминирования протона [52]:



Исследование полимеризации ЭПК на НН в растворе ТГФ при концентрациях каталитического комплекса  $6,1 \cdot 10^{-3}$ — $1,2 \cdot 10^{-1}$  моль/л позволяет считать, что полимеризация проходит по ступенчатому анионному механизму. Инициирование при высоких исходных концентрациях инициатора осуществляется дианионами, а при более низких — сопоставимыми количествами моно- и дианионов. Полимеризация протекает по типу живущих центров [53], т. е. при наличии реакции ограничения материальных цепей, но продолжении роста цепей кинетических.

Скорость полимеризации ЭПК под действием KOH описывается на начальной стадии полимеризации уравнением [13]:

$$W = \frac{d[M]}{dt} = k_1 \cdot [M]_0^0, \quad (2)$$

$$W = k_2 \cdot [\text{KOH}]^n, \quad (3)$$

где  $W$  — скорость полимеризации на начальной стадии,  $[M]$  — концентрация мономера в момент времени  $t$ ,  $[M]_0$  — начальная концентрация мономера,  $t$  — время полимеризации,  $k_1$  и  $k_2$  — константы скорости полимеризации,  $[\text{KOH}]$  — концентрация катализатора,  $n$  — порядок реакции.

Экспериментальные данные свидетельствуют об удовлетворительном выполнении на начальной стадии закона  $W \sim [\text{KOH}]^{2/3}$ , что согласуется с протеканием реакции на поверхности раздела фаз [13].

Нулевой порядок реакции на начальной стадии полимеризации по концентрации мономера связан, очевидно, с тем, что доля поверхности катализатора, покрытая мономером, близка к единице и, следовательно, скорость перестает зависеть от концентрации мономера.

Замедление скорости полимеризации после достижения определенной конверсии мономера, особенно резкое при низких исходных концентрациях катализатора, связано с накоплением в системе неактивного олигомера, препятствующего доступу мономера к поверхности катализатора. Это подтверждается тем, что при проведении полимеризации ЭПК в присутствии полученного в независимом опыте олигомера ЭПК, конверсия мономера на начальной стадии резко уменьшается. Предварительная выдержка катализатора вместе с полученными в независимом опыте олигомерами ингибирует полимеризацию введенного затем мономера, что свидетельствует об «обволакивании» катализатора продуктами полимеризации [33]. Указанные закономерности несколько иные в случае проведения полимеризации ЭПК на KOH при интенсивном перемешивании [21].

Наличие преимущественной передачи цепи на мономер, а не на другой агент с подвижным атомом водорода (например, воду, при использовании в качестве катализатора водной щелочи, или полимер) подтверждается тем, что при полимеризации ЭПК под действием безводного KOH также образуются продукты низкой молекулярной массы, содержащие значительные количества концевых пропенильных групп. Обработка щелочного полимера равным количеством полимера, полученного в независимом опыте, не приводит к увеличению ненасыщенности системы. Однако обработка щелочного полимеризата при  $\sim 100\%$  конверсии свежей порцией мономера приводит к росту ненасыщенности [33].

#### IV. СВОЙСТВА ОЛИГОМЕРОВ N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)КАРБАЗОЛОВ

##### 1. Физико-химические свойства

Продуктами полимеризации ЭПК являются олигомеры с молекулярной массой до 2000, представляющие собой бесцветные порошки, хорошо растворимые в ароматических и хлорированных углеводородах, ДМФА, ТГФ, ацетоне и не растворимые в спиртах и алканах.

Температура стеклования ( $T_g$ ) олигомеров ЭПК в зависимости от молекулярной массы лежит в интервале 70—105°C [54, 55] и при одинак-

ковых молекулярных массах значительно ниже, чем  $T_c$  для ПВК, полученного как полимеризацией N-винилкарбазола [56], так и реакцией перевинилирования [57]. Это объясняется повышением гибкости цепи ПЭПК из-за наличия в макромолекуле простых эфирных связей и удаления объемных карбазольных заместителей от основной цепи олигомера за счет введения метиленовой группы.

Зависимость  $T_c$  от средневесовой молекулярной массы ( $M_w$ ) для ПЭПК, полученного на  $\text{SnCl}_4$  и смеси  $\text{Al}(\text{OPr-изо})_3 - \text{ZnCl}_2$ , резко выражена для низких  $M_w$ , а при  $M_w$  выше 2500 несколько ослабляется и не проявляется при больших значениях  $M_w$  [55]. При  $M_w \sim 10^4$  можно ожидать реализации термомеханического сегмента, зависящего от способа получения ПЭПК.

Продукты катионной полимеризации ЭПК ( $\text{SnCl}_4 \cdot \text{BF}_3 \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ ) обладают более высокими значениями  $T_c$ , чем полимеры с близкими  $M_w$ , полученные на других катализаторах, что связывают с внутримолекулярными и межмолекулярными донорно-акцепторными взаимодействиями между остатками катализатора, ковалентно связанного с ПЭПК, и карбазольными группами. Другим объяснением этого может быть образование в первом случае циклических структур, как это наблюдалось в случае ПВК [58]. Действительно, было показано, что при катионной полимеризации ЭПК с использованием  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$ , образуется от 31 до 48% олигомерных циклических структур [42]. Температура стеклования олигомеров ЭПК в интервале молекулярных масс от 800 до 1800, полученных на комплексе НН, возрастает от 90 до 100°C и практически совпадает с  $T_c$  олигомеров с такими же величинами молекулярных масс, полученных под действием KOH [54]. При близких значениях молекулярной массы,  $T_c$  ПДБЭПК и ПНЭПК на 10—15°C выше, чем для незамещенных ПЭПК, что, видимо, связано с увеличением полярности замещенных карбазольных группировок.

В работе [59] проведен рентгенофазовый анализ олигомерного ПЭПК и изучена взаимосвязь его фотополупроводниковых свойств с фазовым состоянием. На дифрактограммах всех олигомеров, независимо от способа их получения, проявляется лишь аморфное гало с максимумом при углах рассеяния  $2\theta = 20 - 21^\circ$ , и полностью отсутствуют признаки кристалличности. На фазовое состояние олигомерного ПЭПК не оказывает влияния характер концевых групп (гидроксильных, ненасыщенных, циклических), а также и термообработка образцов ПЭПК в течение 1 ч при температуре до 150°C. Предполагают, что ПЭПК обладает атактическим строением молекул. Показано, что отсутствие кристалличности ПЭПК при анионной полимеризации может быть связано с протеканием, наряду с  $\beta$ -разрывом, также  $\alpha$ -разрыва окисного цикла, а при катионной полимеризации с образованием циклических структур, которые приводят к нарушению структурного условия кристаллизации.

Исследование физико-химических свойств ПЭПК с целью создания термодинамических основ технологий электрофотографических материалов на его основе посвящена работа [60]. В ней изучены теплоемкость ПЭПК ( $M_n = 1200$ ) в интервале температур 0—350 K. В области температур 320—340 K наблюдается скачок величины теплоемкости при постоянном давлении, равный  $0,413 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , связанный с расстеклованием олигомера. Определенная этим методом  $T_c$  ПЭПК составила 335 K. Значение теплоемкости при комнатной температуре составляет  $1,121 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

Дериватографическим методом исследована термостабильность ЭПК, его олигомера и ПЭПК, стабилизированного антиоксидантами «Сантонокс-Р» и «Бисалкофен-МЦП» [61]. Показано, что легкость протекания термоокислительной деструкции в ПЭПК по сравнению с мономером свидетельствует о наличии в олигомере примесей, ускоряющих этот процесс.

Методом тонкослойной хроматографии продуктов полимеризации ЭПК [62] удалось проконтролировать наличие или отсутствие непрореагированного мономера, а также определить молекулярно-массовое рас-

пределение в ПЭПК. Механизм образования, молекулярно-массовое распределение, а также разделение олигомерных ЭПК с  $M_n$  до 15 000 методом гель-проникающей хроматографии изучены в работе [63].

## 2. Оптические и фотофизические свойства

Изучение электронных спектров свободных и сенсибилизованных слоев ПЭПК, влияния на них УФ-облучения на воздухе, анализ продуктов фотоокисления, а также исследование фотохимических превращений в полимерах способствуют выяснению механизма фотофизических явлений, происходящих в процессах оптической записи информации. В работах [13, 20, 64–69] исследованы электронные спектры поглощения и люминесценции ПЭПК и его бромированных производных как в растворе, так и в тонких пленках. Поглощение в ПЭПК связано с наличием карбазольных ядер и обусловлено разрешенными переходами между синглетными уровнями π-электронов. Длинноволновая полоса поглощения в олигомерах ЭПК находится при 345 нм, остальные полосы соответствуют длинам волн 295, 262 и 237 нм, причем максимумы спектров поглощения тонких слоев сдвинуты батохромно на 2–4 нм по сравнению с максимумами спектров поглощения растворов. Для бромзамещенных олигомеров ПЭПК [69] максимум длинноволновой полосы поглощения батохромно смещен по сравнению с незамещенным ПЭПК, что связывают с изменением электронной структуры карбазольного хромофора при введении в его ядро атомов брома. Обнаружено влияние структурных факторов на образование КПЗ в растворе между карбазольными фрагментами ПЭПК и его производными, содержащими электроноакцепторные заместители, с 2,4,7-тринитрофлуореном (ТНФ), 9-дицианометилен-2,4,7-тринитрофлуореном (ДЦМТНФ) [70] и молекулами тетрафторбората триарилпирилия (ТАПС) [71, 72]. Найдено, что широкая полоса переноса заряда в КПЗ ПЭПК с ТНФ имеет  $\lambda_{max}=500$  нм, и не сдвигается при введении заместителей в карбазольное ядро, тогда как для КПЗ ПЭПК с ДЦМТНФ эта полоса, в зависимости от природы заместителя, лежит в интервале 550–625 нм. Кроме того, введение электроноакцепторных заместителей в карбазольное ядро приводит к уменьшению равновесной константы образования КПЗ. Сравнение величин константы устойчивости и значения энталпии ( $\Delta H$ ) комплексов ПЭПК с ТАПС, ТНФ, 2,4,5,7-тетранитрофлуореном (ТЕНФ) показывает, что в КПЗ молекулы ТАПС проявляют более слабые акцепторные свойства [71].

Для олигомеров ЭПК характерны люминесценция слоев и растворов при облучении УФ-светом. Спектр люминесценции ПЭПК сильно зависит от концентрации раствора. В спектрах наблюдаются максимумы при 358 и 386 нм, связанные с фосфоресценцией мономерных звеньев, и при 408 и 427 нм, связанные с излучением эксимеров [66, 67], интенсивность свечения которых с понижением температуры увеличивается. Квантовый выход люминесценции в ПЭПК при комнатной температуре составляет  $\phi=0,25$  и увеличивается с понижением температуры, что, по-видимому, связано с уменьшением вероятности безызлучательных переходов. По мере увеличения числа заместителей в карбазольном ядре максимумы полос излучения в спектрах люминесценции сдвигаются в длинноволновую область и для ди- и трибром-ПЭПК представляют широкую полосу с  $\lambda_{max}=391$  и 396 нм соответственно, а для тетрабром-ПЭПК они лежат уже при  $\lambda_{max}=399$  нм. В спектрах флуоресценции слоев бромзамещенных ПЭПК с ТНФ, ТЕНФ и ДЦМТНФ наблюдаются широкие полосы излучения в области 500–800 нм, связанные с образованием КПЗ [67]. Известно [73], что в органических полупроводниках на процессы генерации носителей существенное влияние оказывают продукты фотохимических превращений. Найдено, что при совместном действии кислорода и УФ-облучения происходит фотоокисление пленок бромзамещенных ПЭПК, вследствие чего уменьшается интенсивность флуоресценции. Наиболее чувствительными к воздействию УФ-света на воздухе являются пленки

поли-тетрабром-ЭПК. Уменьшение интенсивности полосы излучения флуоресценции в области 500—800 нм при длительном УФ-облучении (больше 3 ч) объясняется распадом КПЗ, частичной деструкцией и сшиванием олигомера [67].

На основе изучения продуктов фотоокисления различных образцов ПЭПК были сделаны попытки установить механизм этого процесса и его связь с фоточувствительностью, спектральными и электрофотографическими параметрами слоев олигомеров ЭПК [74—78]. При УФ-облучении образцов ПЭПК и его бромированных производных на воздухе происходит рост поглощения в диапазоне длин волн 360—600 нм, появление длинноволновой полосы и понижение оптической плотности всех полос поглощения в области электронных переходов в карбазольных кольцах, что связывают с образованием N-оксидов карбазола [75, 76]. Показано, что интенсивность полосы поглощения при  $1735 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах олигомеров, полученных на КОН, со временем растет и становится постоянной, когда исчезают ненасыщенные концевые группы, тогда как интенсивность полосы при  $1715 \text{ см}^{-1}$  монотонно возрастает [75, 76]. Так как полосы поглощения при  $1715$  и  $1735 \text{ см}^{-1}$  соответствуют только карбонильным группам, то сделано предположение, что продуктами фотоокисления, наряду со структурами кетонного типа, могут быть и хинонимидные структуры (полоса при  $1715 \text{ см}^{-1}$ ), из которых в дальнейшем могут образовываться звенья с несколькими карбонильными группами в ядре карбазола. В сильной степени фотоокисленных образцах ПЭПК происходит некоторое увеличение молекулярных масс и степени полидисперсности олигомеров, которое объясняют возможностью сшивки или по двойным связям при наличии ненасыщенных концевых групп, или по карбонильным радикалам при отсутствии ненасыщенности [76].

В работах [77, 78] приведены данные исследований электронной структуры и фотохимических превращений под действием УФ-облучения на воздухе тонких пленок ПЭПК, сенсибилизованных малыми количествами добавок ТНФ, ТЕНФ, ДЦМТНФ, хлоранила (ХА). В чистых и сенсибилизованных образцах ПЭПК наблюдается рост поглощения (затемнение) в диапазоне 350—600 нм, которое возрастает с длительностью облучения. Показано, что наибольшей чувствительностью к УФ-облучению и, следовательно, относительно быстрым старением, обладают образцы чистых ПЭПК, устойчивость которых к облучению повышается почти в 1,5 раза при введении 1 мол. % сенсибилизатора. Показано также [77, 78], что продукты фотоокисления, образующиеся в поверхностном слое пленки, имеют электроноакцепторные свойства и существенно влияют на интенсивность флуоресценции пленок ПЭПК. Продукты фотоокисления в слоях ПЭПК рассматриваются как эффективные электроноакцепторные примеси, играющие определенную роль в механизме фотогенерации носителей тока [79]. Степень электронного взаимодействия между карбазольными группами в фотопроводниках изучена методом протонного магнитного резонанса (ПМР) [80]. В спектрах ПМР растворов ПЭПК не обнаружено сдвига в сильное поле сигнала ароматических протонов карбазольного хромофора, характерного для ПВК. Спектры ПМР для ПЭПК не отличаются от таковых для N-этилкарбазола, взятого в качестве модельного соединения. В растворах ПЭПК и поли-N-карбазолилэтилглицидилового эфира методом ПМР не обнаружено сильного электронного взаимодействия между π-электронными системами хромофорных ядер в основном состоянии, что объясняют большим расстоянием между карбазольными хромофорами и гибкоцепным характером основной цепи. Предположено, что в растворах этого полиэфира и ПЭПК, в отличие от жесткоцепного ПВК, карбазольные ядра могут свободно вращаться вокруг метиленовой связи [80].

В ПЭПК и его производных проявление фоточувствительности и ряда фотофизических процессов в УФ-области обусловлено прежде всего наличием боковой карбазольной группировки. В видимой области спектра ПЭПК фоточувствительности не проявляет [65]. Уже в ранних работах отмечалось [81], что фоточувствительность в карбазолсодержащих по-

лимерах, в частности, в ПВК, в видимой области спектра связана с образованием донорно-акцепторных комплексов, в которых в качестве донора электронов выступает карбазольная группировка, а в качестве акцептора — примесь. Найдено влияние на фотопроводимость ПВК и его производных различных электронодонорных, электроноакцепторных добавок, а также красителей. Показано, что корреляция между фоточувствительностью и сродством к электрону сенсибилизатора имеет место только в ряду электроноакцепторных соединений со схожими π-электронными системами. Наиболее эффективными сенсибилизаторами для ПВК и его производных являются ТНФ [82], соли пирилия, бензопирилия и тиапирилия [83].

Аналогичные результаты получены при исследовании электрофотографических, оптических и фотофизических свойств слоев на основе ПЭПК и некоторых его модифицированных производных. В органических полупроводниках ПВК и ПЭПК зоны отсутствуют и, следовательно, к ним неприменимы представления классических зонных полупроводников. В этих полупроводниках движение носителей происходит, по-видимому, по прыжковому механизму, в рамках которого пытаются объяснить механизм переноса и фотогенерации носителей заряда [84]. Механизм фотогенерации тесно связан с механизмом сенсибилизации этих полупроводников, т. е. передачей энергии от возбужденной молекулы сенсибилизатора в органическом полупроводнике и возникновением состояния с переносом заряда. В работе [76] описан механизм генерации заряда в слоях различной степени фотоокисленного ПЭПК в электрофотографическом режиме и влияния на их фоточувствительность разного рода примесей (исходный карбазол, мономер, остаток катализатора, растворителя). Установлено, что слои, полученные на основе более окисленного ПЭПК, обладают и более высокими значениями фоточувствительности. Имеются сведения об исследовании первичных фотофизических процессов [85—92], квантового выхода фотогенерации [93—98] и дрейфовой подвижности носителей заряда [99—104] в чистых и сенсибилизированных различными добавками слоях ПЭПК.

На основании изучения стационарной фотопроводимости и флуоресценции с учетом влияния на них внешнего магнитного поля в слоях ПЭПК с добавками красителей [87, 88, 91] показано, что в процессе генерации носителей тока как в собственной области поглощения, так и в области сенсибилизации участвуют возбужденные комплексы с переносом заряда, диссоциация которых облегчается внешним электрическим полем, и эксиплексы, образующиеся при взаимодействии возбужденного состояния красителя с хромофорной группой олигомера. Диссоциация комплекса с образованием носителей тока происходит из колебательно-релаксированного его состояния. Изучение особенностей объемной фотопроводимости в тонких пленках ПЭПК, сенсибилизированных ТНФ [88], позволило сделать вывод о природе возникновения фотогенерированных носителей тока в области поглощения КПЗ. Весьма интересные результаты получены при изучении и сравнении фотофизических свойств ПЭПК и его бромированных производных, сенсибилизированных различными акцепторами электронов [90—92]. Чистые слои бромированных ПЭПК по своей фоточувствительности при положительных зарядах и величине напряженности электрического поля  $5 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  уступают не-бромированному ПЭПК в УФ-области спектра. Ранее [75—78] было найдено, что в реальных условиях эксплуатации на величину фоточувствительности слоев ПЭПК и его производных существенное влияние оказывают УФ-излучение и кислород (процесс фотоокисления), и что уменьшение степени окисления олигомеров приводит к снижению фоточувствительности и квантового выхода генерации носителей заряда в УФ-области спектра [76].

В бромированных ПЭПК затруднены процессы окисления и фотоокисления карбазольного радикала с образованием электроноакцепторных хинонимидных структур, ответственных, в конечном итоге, за снижение фоточувствительности. В бромированных ПЭПК ответственность

за генерацию носителей заряда несут преимущественно синглетные экситоны. Изучение квантового выхода ( $\beta$ ) [93—96, 98] и особенностей фотогенерации и рекомбинации носителей тока [97] в чистом и сенсибилизированном различными добавками ПЭПК показало, что при использовании в качестве сенсибилизаторов солей пирилия  $\beta$  в слоях ПЭПК при напряженности электрического поля  $E \approx 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  возрастает до 0,36, тогда как для несенсибилизированных образцов  $\beta = 2,7 \cdot 10^{-2}$ . Показана степенная зависимость  $\beta$  от  $E$  с показателем степени, равным 1,2—3,3 в зависимости от длины волны и природы сенсибилизатора [95, 98]. Для слоев ПЭПК с 20%-ным содержанием связующего, сенсибилизированных 3 мол. % ТНФ, при  $E = 10^6 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  и длине волны возбуждающего света  $\lambda = 295 \text{ нм}$  показатель степени увеличивается от 2,3 до 3,3 при изменении температуры в интервале от +50 до —60° С. В сенсибилизированных слоях ПЭПК энергия активации фотогенерации носителей ( $\Delta E$ ) слабо зависит от длины волны возбуждающего света и увеличивается от 0,039 до 0,13 эВ с понижением напряженности электрического поля от  $1,6 \cdot 10^6$  до  $4,0 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . Увеличение  $\beta$  при повышении концентрации ТНФ обусловлено улучшением условий переноса электронов [96].

В ПЭПК [65, 99—103], а также смеси ПЭПК с ПВК [104] исследованы закономерности дрейфовой подвижности носителей заряда. Установлено [100, 101], что в слоях ПЭПК электроны остаются неподвижными, а дрейфовая подвижность основных носителей тока — дырок — в сильной степени зависит от температуры и напряженности электрического поля и при значении  $E = 5 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  для слоев толщиной 1,5—4,5 мкм достигает величины  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ . Расстояния между карбазольными кольцами в чистом ПЭПК составляет 6,8 Å, что на 0,4 Å больше, чем в ПВК [105]. Однако повышение дрейфовой подвижности в ПЭПК по отношению к таковой в ПВК объясняется уменьшением расстояния между карбазольными ядрами в ПЭПК вследствие их смещения от равновесного положения на 2—3 Å в направлении действия электрического поля с увеличением вероятности перехода носителя между ними [100]. Дрейфовая подвижность дырок в слоях ПЭПК уменьшается с ростом концентрации акцептора (ТНФ). При введении 10 и более мол. % акцептора может быть измерена дрейфовая подвижность электронов, которая становится приблизительно равной подвижности дырок при 50 мол. % акцептора. Энергия активации дрейфовой подвижности в слоях ПЭПК при напряженности электрического поля  $4,5 \cdot 10^6$  и  $1,5 \cdot 10^5 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  составляет соответственно 0,24 и 0,32 эВ.

Фотопроводимость олигомеров ЭПК существенно возрастает и проявляется в более широком спектральном диапазоне в присутствии оптических и химических сенсибилизаторов. Оптическая сенсибилизация наблюдается при введении в олигомер красителей в небольших концентрациях за счет поглощения света молекулами красителя в видимой области, а химическая сенсибилизация осуществляется при введении акцепторов электронов, обычно поглощающих в УФ-области спектра. Исследована сенсибилизация фоточувствительности олигомеров ЭПК добавками органических красителей [106—121], акцепторов электронов [122—126] и соединений, специально синтезированных для сенсибилизации ПЭПК [127—132].

Изучение особенностей и механизма сенсибилизации олигомеров ЭПК красителями [109, 111, 113, 114, 116], нитрофлуоренонами [122, 124] и солями пирилия [113, 118, 120] показывает, что по своей эффективности сенсибилизация ПЭПК с помощью ацилоксимов ТНФ [124] и арилзамещенных пирилиевых солей с перхлоратными и тетрафторборатными анионами [114, 119] значительно превосходит сенсибилизацию с помощью ТНФ и ТЕНФ как в собственной области поглощения, так и в длинноволновой. Высокое сенсибилизирующее действие пирилиевых солей объясняется способностью катионов пирилия связывать в ПЭПК электронодонорные примеси, создающие центры прилипания для дырок [114]. Малую эффективность сенсибилизации ПЭПК некоторыми красителями (Родамин 6Ж) по сравнению с солями пирилия связывают с

тем, что ароматические аминогруппы молекул красителя создают глубокие центры захвата носителей в слоях ПЭПК. Однако при введении в систему до 1 мас.% эфирата трехфтористого бора фоточувствительность увеличивается в 5 раз и достигает уровня пирилиевых солей. Повышение сенсибилизирующей способности указанных красителей при введении добавок кислот Льюиса объясняют связыванием аминогрупп молекул красителя и, следовательно, уменьшением концентрации глубоких центров захвата носителей.

### 3. Электрические свойства

Изучение электрических свойств ПЭПК и его комплексов с различными добавками помогает получить дополнительную информацию для более глубокого понимания фотоэлектрических процессов, оценки молекулярных параметров и выяснения механизма поляризации при темновом разряде электрофотографических слоев.

Исследование электрофизических свойств полимеров на основе N-винилкарбазола и его производных посвящено достаточно большое количество работ [1, 2]. Однако данные по электрическим свойствам олигомеров на основе ЭПК в литературе весьма скучны.

В работах [133—135] исследованы электрические свойства свободных и сенсибилизованных низкомолекулярными добавками пленок ПЭПК. Описаны диэлектрические свойства, поляризационные эффекты и их зависимость от температуры [136—138]. При исследовании зависимости параметров гальванического элемента в системе Au—ПЭПК—Al от температуры обнаружена ионная проводимость в ПЭПК. Показано, что система Au—ПЭПК—Al образует гальванический элемент, величина э. д. с. которого в начальный момент равна  $E_0=150$  мВ, причем электрод из Au заряжается положительно. Полагают, что э. д. с. в указанной системе обусловлена реакциями окисления—восстановления на металлических электродах и свидетельствует о наличии ионной компоненты электропроводности, природа которой связана с низкомолекулярными примесями или диссоциацией макромолекул полимера в растворителе [133].

Зависимость темнового тока от величины напряжения для пленок ПЭПК с добавками ТНФ подчиняется закону Ома до напряженности электрического поля  $10^3$  В·см<sup>-1</sup>. При больших значениях напряженности поля происходит излом вольт-амперной характеристики и наблюдается степенная зависимость тока ( $I$ ) от приложенного потенциала ( $U$ ) с показателем степени, равным 2,2. Нелинейность вольт-амперной характеристики связывают с инжекцией носителей заряда из электрода в ПЭПК, приводящей к установлению режима тока, ограниченного пространственным зарядом [134]. Измерение электрических характеристик проводящего олигомера ПЭПК и его комплекса с тетрацианхинондииметаном (ТЦХДМ) показали, что в области больших напряжений вольт-амперные характеристики как чистого олигомера, так и его комплекса нелинейны и имеют гистерезис. Методом термотока определено, что основными носителями заряда в ПЭПК являются электроны, а в комплексе ПЭПК—ТЦХДМ—дырки с концентрациями  $8,5 \cdot 10^{13}$  и  $1,4 \cdot 10^{14}$  см<sup>-3</sup> соответственно [135]. Обнаружено, что в зависимости от условий изготовления образца действительная часть диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  при комнатной температуре составляет 2,7—3,1 и связана в основном с электронной поляризацией [138]. В слоях чистого олигомера ЭПК тангенс угла диэлектрических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) выше температуры стеклования имеет резко выраженный максимум, который смещается в сторону более высоких температур с ростом молекулярной массы и увеличением частоты электрического поля  $f$ , при этом кривая  $\operatorname{tg} \delta$  расширяется.

Эффективная энергия активации  $E$ , полученная на основании зависимости частоты максимального значения  $\operatorname{tg} \delta$  от температуры для олигомера с  $M_n=750$ , составляет 2,4 эВ, а для ПЭПК с  $M_n=1570$ —3,2 эВ

[138]. Статическая диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon_0$ ) слоев ПЭПК, определенная по диаграмме Коула-Коула, составляет 7,84. Полагают, что  $\epsilon_0$  слоев ПЭПК, как и в ПВК [136], определяется поляризацией карбазольных групп [137].

В [139] исследованы диэлектрические свойства и структура ПЭПК, облученного УФ-светом и гамма-квантами в присутствии кислорода. Обнаружено существенное влияние различных видов облучений на диэлектрические параметры ПЭПК, что связано со структурными изменениями, происходящими в полимере.

При облучении ПЭПК УФ-светом продолжительностью до 30 мин наблюдалось резкое уменьшение  $\tan \delta$  и  $\epsilon'$ . С увеличением длительности облучения значения  $\tan \delta$  и  $\epsilon'$  возрастают, достигают максимума, а затем монотонно уменьшаются до насыщения при облучении в течение 8 ч. Падение  $\tan \delta$  и  $\epsilon'$  на начальной стадии фотохимического процесса объясняют существенным вкладом пероксидных радикалов, образующихся в процессе облучения, в деполяризацию ПЭПК. Пероксидные радикалы, обладая большим дипольным моментом [140], взаимодействуют с диполями, и часть диполей, энергия взаимодействия которых с полем заряда больше, чем их энергия взаимодействия с приложенным полем, выпадает из релаксации. Это приводит к уменьшению  $\tan \delta$  и  $\epsilon'$  вследствие уменьшения концентрации диполей, действующих в релаксационном процессе. Увеличение диэлектрических параметров связывают с образованием стабильных карбонильных групп.

В работе [141] исследованы температурные и полевые зависимости  $\epsilon'$  и  $\tan \delta$  слоев чистого ПЭПК и его комплекса с ТНФ. Показано, что характер зависимости  $\epsilon'$  от температуры для слоев ПЭПК и ПЭПК — ТНФ идентичен, однако в комплексе  $\epsilon'$  несколько выше, чем в чистом олигомере, что объясняется вкладом молекулы ТНФ в поляризацию системы, а также электронной тепловой поляризацией, обусловленной слабо связанными электронами, возникающими в процессе комплексообразования.

Методом термостимулированных токов в сэндвич-структурах Al — ПЭПК — SnO<sub>2</sub>, Al — (ЭПК + 5% БГЭ) — SnO<sub>2</sub> и Al — ПВБ — (ЭПК + 5% БГЭ) — SnO<sub>2</sub> (где БГЭ — бутилглицидиловый эфир; ПВБ — прокладка диэлектрика — поливинилбутираля) исследована электропроводность пленок ПЭПК и сополимера ЭПК с 5% БГЭ [142]. Обнаружено, что в области 213—263 К и  $E = 10^7$ — $10^8$  В·м<sup>-1</sup> в пленках ПЭПК и ПЭПК + 5% БГЭ наблюдается режим тока насыщения, при котором ток линейно зависит от эффективности генерации дырок в объеме пленки, имеющей термополевой характер, и толщины пленки, а в области 273—313 К электропроводность определяется генерацией и дрейфом ионов.

Методом темнового спада потенциала изучена природа темновой электропроводности свежеполитых и высушенных слоев ПЭПК [143]. Измерены временные зависимости емкости,  $\epsilon_0$ , зарядный ток на длительных стадиях электризации, потенциал восстановления образцов под напряжением и при последующем закорачивании. Полученные результаты свидетельствуют о существовании нескольких механизмов электропроводности как в свежих, так и в стабилизованных слоях ПЭПК. Предложена двухслойная модель темновой электропроводности в ПЭПК, объясняющая поляризационные явления в этом материале и описывающая изменения его свойств при стабилизации.

Изучению электропроводности композиций на основе ПЭПК с наполнителем из ион-радикальной соли трифенилметилфосфоний — ТЦХДМ, посвящена работа [144]: Электропроводность композиции определяется контактной проводимостью на границе частиц наполнителя со связующим. Контактная проводимость нелинейна и носит полупроводниковый характер. Энергия активации электропроводности композиции превышает  $E_0$  наполнителя и связующего. Предполагается, что электропроводность осуществляется за счет эмиссии электронов из части наполнителя и активационного переноса их в прослойке связующего.

#### 4. О практическом применении карбазолсодержащих полимеров

Высокая фотопроводимость карбазолсодержащих полимеров с добавками органических красителей (ОК) и электроноакцепторных соединений (ЭАС) определяют возможность их использования в качестве фотополупроводниковых материалов для изготовления электрофотографических слоев (ЭФС), предназначенных для целей микрофильмирования, записи информации фототермоластическим способом, получения многоцветного электрофотографического изображения и слайдов [1].

Работы по исследованию возможности создания ЭФС и других бессеребряных слоев на основе полимерных фотопроводников широко проводятся в настоящее время в СССР, Японии, ФРГ, США и других странах. В качестве светочувствительных сред, пригодных для электрофотографических процессов, используются органические соединения самых различных классов [145—148].

Большое количество работ посвящено применению в ЭФС полимеров, содержащих в своей структуре ядро карбазола, например, полиаллилкарбазола, полипропенилкарбазола, поли-N-акрилоилкарбазола и их производных, а также полимеров и сополимеров 1,4-дивинилкарбазола [147]. Однако одним из наиболее изученных и широко используемых в электрофотографии карбазолсодержащим полимерным фотополупроводником является ПВК. В СССР для изготовления электрофотографических и фототермоластических материалов для записи информации используют олигомерный ПВК [149—151].

Фототермоластические слои должны быть прозрачными в видимой области спектра, эластичными, иметь гладкую поверхность и удельное сопротивление в твердом и размягченном состоянии соответственно  $10^{14}$ — $10^{15}$  и  $10^{10}$ — $10^{11}$  Ом·см, хорошо заряжаться в темноте, обладать термопластическими свойствами и температурой стеклования 50—80°С [56, 152], не должны они разрушаться при многократном изгибе, при погружении в жидкость-носитель электрофотографического проявителя, охлаждении (при температуре ниже —60°С) [153]. В этом отношении ЭФС на основе олигомеров ЭПК [40] считаются весьма перспективными, в том числе для получения многоцветного электрофотографического изображения [154].

В работе [106] исследованы электрофотографические пленки на основе ПЭПК, детально изучены фотоэлектрические свойства и определены возможные области применения ПЭПК. Изучена сенсибилизация ПЭПК различными электроноакцепторными соединениями и ОК и выявлены наиболее эффективные сенсибилизаторы для его очувствления. Показано, что введение в слой ПЭПК ЭАС и органического красителя изменяют условия генерации и транспорта носителей. Слои ПЭПК, сенсибилизованные полинитрофлуоренонами, хорошо заряжаются как положительно, так и отрицательно, имеют невысокую темновую релаксацию потенциала и нулевой остаточный потенциал, а слои ПЭПК, сенсибилизованные ОК, обладают довольно большой темновой релаксацией потенциала.

На основе ПЭПК разработаны органические электрофотографические пленки (ОЭФП) трех типов [153]: ОЭФП-М тип Т-1 для получения изображений по схеме позитив — позитив или негатив — позитив при положительном заряжении, ОЭФП-М тип Т-2 по схеме позитив — позитив при отрицательном заряжении, ОЭФП-М тип Т-3 для получения позитивов на схеме позитив — позитив (отрицательное заряжение) или негатив — позитив (положительное заряжение). На кадре ОЭФП можно формировать до восьми изображений, а проявляя их разными тонерами, получать многоцветные изображения (разрешающая способность 300 линий/мм), стабильные при освещенности  $5 \cdot 10^4$  лк и температуре 55°С в течение 24 ч.

Панхроматические ЭФС для цветного изображения разработаны на основе ПЭПК с добавкой 1—15 мол. % ТЕНФ [154]. Показано, что с увеличением содержания ТЕНФ до 10 мол. % фоточувствительность

(ФЧ) возрастает почти линейно. Дальнейшее увеличение концентрации акцептора не повышает ФЧ, а в синей зоне спектра даже понижает. Увеличение содержания ТЕНФ приводит к незначительному спаду положительного потенциала в темноте (от 3 до 5%), в то время как величина темнового спада отрицательного потенциала постоянна и составляет 6%. Темновой спад потенциала повышается до 8—10% при большой освещенности ( $5 \cdot 10^3$  лк в течение 1 мин).

Известно, что в реальных условиях эксплуатации ЭФС на основе ПЭПК на рабочие параметры фотополупроводника влияют различные внешние факторы (УФ-облучение, кислород, температура и т. д.), приводящие к фотоокислению и другим изменениям. Процессы фотоокисления можно рассматривать в определенной степени как модельные по отношению к реальным условиям работы фототермоластичных материалов в электрофотографическом и фототермоластическом режимах.

Изучая влияние УФ-облучения на электрофотографическую чувствительность (ЭФЧ) и дифракционную эффективность (ДЭ) ЭФС, можно получить определенную информацию о закономерностях деградации этих материалов [78].

Наиболее существенные изменения ФЧ наблюдаются при кратковременном УФ-облучении (до 1 ч): вначале происходит резкое снижение ЭФЧ, а затем незначительный ее рост. Насыщение ЭФЧ от продолжительности облучения наблюдается при экспозициях от 1 до 10 ч. Отмечено, что характер изменения ЭФЧ в процессе УФ-облучения не зависит от типа электроакцепторов, вводимых в ПЭПК. Главную роль в изменении ЭФЧ в процессе фотоокисления играют превращения в карбазольных ядрах. Кратковременное УФ-облучение не ведет к изменению ДЭ фототермоластичных носителей (ТНФ) на основе ПЭПК+2% ТНФ. Максимальная ДЭ, наблюдавшаяся при экспозициях 0,1—0,15 мДж· $\cdot\text{см}^{-2}$ , составляет 20—22% для носителей на основе ПЭПК+2% ТНФ и ПЭПК+2% ХА, 16—18% для ПЭПК+5% ХА. Для носителей с высокой концентрацией ТНФ (5% и выше), а также ДЦМТНФ (3% и выше) голограммическая запись практически не осуществляется.

В ПЭПК длинноволновая полоса поглощения и первый максимум ФЧ обусловлены карбазольной хромофорной группой и находится в УФ-области спектра при  $\lambda=345$  нм [119]. Для придания органическому фотопроводнику чувствительности в видимой области спектра используют спектральную сенсибилизацию ОК или ЭАС, образующих с ПЭПК комплексы с переносом заряда [106, 111, 119, 122, 155].

Высокоэффективным сенсибилизатором ЭФС ПЭПК среди ОК считается ксантеновый краситель Родамин 6Ж [110, 111], а среди ЭАС — полинитрофлуореноны (ТНФ и ТЕНФ) [106, 122].

Зависимость СВЧ слоев ПЭПК от содержания Родамина 6Ж в слое показывает, что наибольшую ФЧ имеют слои ПЭПК, содержащие 0,9 мол.% красителя [111]. При  $\lambda=540$  нм ФЧ такой композиции достигает  $29 \text{ м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$ .

В табл. 2 приведены величины ФЧ положительно заряженных слоев ПЭПК, сенсибилизованных нитрофлуоренонами, при освещении белым светом [122] (ДНФ — 2,7-динитрофлуоренон).

Таблица 2  
Влияние природы и концентрации акцептора на величину  
фоточувствительности ПЭПК

Акцептор	Фоточувствительность, $10^4$ лк $^{-1}\text{с}^{-1}$ , ( $E_0=75$ В·мкм $^{-1}$ ) при различной концентрации акцептора (мол. %)					
	0,1	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Флуорен-9-он	0,04	0,045	0,04	0,044	0,04	0,12
ДНФ	0,08	0,22	0,5	0,5	0,8	2,9
ТНФ	0,14	0,5	0,8	1,15	2,5	4,2
ТЕНФ	0,3	0,6	1,12	3,1	4,0	7,2

Темновой спад потенциала за 1 мин при  $E_0=75$  В/мкм не превышает 5%. Отсутствие ФЧ несensiбилизированных слоев при отрицательном заряжении показывает, что в ПЭПК подвижны дырки, но не электроны. В композициях ПЭПК+1 мол.% ТНФ или ТЕНФ ФЧ появляется и при отрицательном заряжении. При таких концентрациях ЭАС подвижными становятся и электроны. Введение ОК и ЭАС в ПЭПК приводит как к повышению ЭФЧ в полосе собственного поглощения олигомера, так и расширению спектральной области светочувствительности до 650 нм.

Измерены зависимости ФЧ слоев ПЭПК от количества введенной пирилиевой соли, а также исследованы распределение спектральной чувствительности слоев в интервале длин волн 250—650 нм [119]. Для сенсибилизации ПЭПК исследованы пирилиевые соли с различными заместителями в положениях 2,4 и 6 пирилиевого кольца с перхлоратными и тетрафторборатными анионными функциями.

Из числа исследованных пирилиевых солей лучшими сенсибилизаторами слоев ПЭПК являются — перхлорат 2-*n*-толил-4,6-дифенилпирилия (Г1), перхлорат 2,6-дианизил-4-фенил-пирилия (Г2), перхлорат 2,6-дианизил-пирилия (Г3), тетрафторборат 2,6-динафтил-4-анизилпирилия (Д1), тетрафторборат 2-анизил-4,6-дифенилпирилия (Д2), тетрафторборат 2,6-дианизил-4-фенилпирилия (Д3).

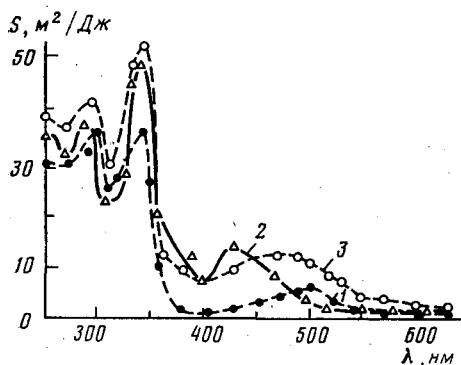


Рис. 1

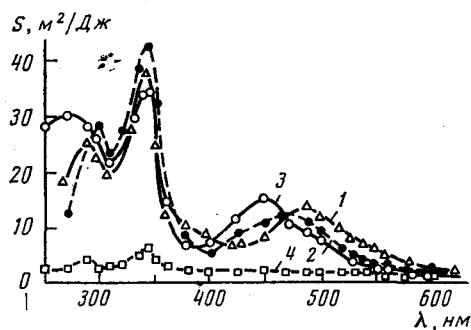


Рис. 2

Рис. 1. Распределение спектральной чувствительности ( $S$ ) слоев ПЭПК, сенсибилизованных солями пирилия Г3 (1), Г1 (2), Г2 (3);  $E=5 \cdot 10^7$  В/м,  $c=1$  мол.%, положительная зарядка [119]

Рис. 2. Распределение спектральной чувствительности ( $S$ ) слоев ПЭПК, сенсибилизованных солями пирилия Д3 (1), Д2 (2), Д1 (3),  $c=1$  мол.%; ТНФ (4),  $c=3$  мол.%,  $E=5 \cdot 10^7$  В/м, положительная зарядка [119]

Чувствительность несensiбилизированных слоев ПЭПК при  $\lambda=295$  нм и  $E=5 \cdot 10^7$  В/м составляет около  $2 \text{ м}^2/\text{Дж}$ . Небольшое количество пирилиевых солей значительно повышает ФЧ слоев ПЭПК. Показано, что для большинства пирилиевых солей максимальная концентрация составляет 3—5 мол.% по отношению к мономерному звену ПЭПК. Однако при 1—3 мол.% сенсибилизатора наблюдается насыщение ФЧ и при дальнейшем увеличении содержания пирилиевой соли она начинает падать. Понижение ФЧ объясняется образованием отрицательного пространственного заряда, вызывающего замедление кинетики фотоиндуцированного спада потенциала.

На рис. 1 и 2 приведены кривые распределения спектральной чувствительности слоев ПЭПК, содержащих 1 мол.% пирилиевых солей.

Из рисунков видно, что пирилиевые соли, имеющие длинноволновый максимум поглощения в видимой области спектра, по своей сенсибилизирующей эффективности значительно превосходят полинитрофлуореноны и Родамин 6Ж.

Известно, что в качестве глубоких центров захвата подвижных дырок в карбазолсодержащих фотополупроводниках могут выступать низко-

молекулярные примеси, концевые группы полимера, триплетный кислород, продукты окисления и фотоокисления полимера, специфические локальные конформации макромолекул [156—158]. Низкомолекулярные ионогенные примеси могут оказывать влияние на процесс визуализации скрытого электрофотографического изображения в ЭФС, в результате чего появляются различные дефекты и расплывание знаков информации проявленного изображения. Условие синтеза ПЭПК существенно влияет на остаточный потенциал ( $U_{ост}$ ) его ЭФС. Основной причиной высокого  $U_{ост}$  в слоях ПЭПК служат следы анионного катализатора и электронодонорных веществ с меньшим потенциалом ионизации, чем у карбазольного хромофора [118, 157].

Изучение ФЧ и  $U_{ост}$  образцов ПЭПК, полученных анионной и катионной полимеризацией, сенсибилизованных ТНФ и перхлоратом 2,4,6-трифенилпирилия, введенных соответственно в количестве 0,5 и 3 мол.%, 0,1 и 0,5 мол.% к мономерному звену олигомера, показало, что образцы ПЭПК с низким  $U_{ост}$  сенсибилизируются лучше как в УФ-, так и видимой области спектра [157]. Остаточное едкое кали разрушает в слоях ПЭПК пирилиевые сенсибилизаторы.

В настоящее время ПЭПК, применяемый для изготовления ЭФС, получают анионной полимеризацией ЭПК с едким кали и последующей обработкой продукта уксусной кислотой [157]. Для снижения  $U_{ост}$  перед изготовлением ЭФС ПЭПК должен быть тщательно очищен от технологических примесей, в том числе и от катализатора.

Исследованы ЭФС на основе промышленного ПЭПК, очищенного адсорбционным, хроматографическим и ионообменными методами [158]. Показано, что наибольшее понижение остаточного потенциала ЭФС ПЭПК достигается при обработке раствора ПЭПК в полярных растворителях активированным углем, пропусканием его растворов через слой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  или силикагеля.

Развитие электрофотографии предъявляет к электрофотографической аппаратуре микрофильмирования, отображения и размножения информации высокие требования. Это предполагает использование фотополупроводниковых систем с улучшенными электрофотографическими свойствами [159].

Одним из способов улучшения электрофотографических свойств слоев на основе ПЭПК является его химическая модификация [89].

Для изготовления слоев с повышенной ЭФЧ в качестве фотополупроводника могут быть использованы бромированные ПЭПК, сенсибилизованные ТНФ и солями пирилия. Сенсибилизованные ТНФ и солями пирилия бромированные слои ПЭПК превосходят по своей ФЧ аналогичные слои ПЭПК [89, 120, 121]. Это особенно ощутимо в случае сенсибилизации ПЭПК пирилиевыми солями. Пирилиевый катион, обладая исключительно высоким средством к электрону, обеспечивает перенос электрона на большие расстояния от бромкарбазолила на пирилиевую соль, что приводит к значительному разделению зарядов ионной пары и эффективной диссоциации ЭДА-комплекса в электрическом поле, с образованием подвижной дырки.

Исследованы закономерности и механизм темновой [160—164] и фоторазрядки [165—169] чистых и сенсибилизованных ЭФС ПЭПК. Изучено влияние люминесценции на скрытое электрофотографическое изображение [170, 171], а также длительного светового облучения на оптические, фотоэлектрические и термомеханические свойства электрофотографических носителей записи (ЭФНЗ), изготовленных на основе ПЭПК [172]. При облучении УФ-светом, в результате фотохимических реакций, поглощение ЭФНЗ в видимой области увеличивается, ФЧ снижается, а скорость разряжения в темноте повышается. При этом, из-за ухудшения термомеханических свойств, наблюдается растрескивание при перегибах, в результате чего невозможной становится фототермопластическая запись. Удаление из спектра лампы УФ-излучения <400 нм позволяет исключить эффекты, вызванные световым старением ЭФНЗ.

Слои ПЭПК с добавкой ТНФ использованы для изготовления фотоп-

электрических преобразователей [173, 174] и варистора [175]. При освещении ячейки «сэндвич» с фотоочувствительным слоем из ПЭПК с добавкой 0,5—3,0 мас.% ТНФ лампой накаливания при величине падающей световой энергии 20 мВт·см<sup>-2</sup> между электродами генерировалась фото-ЭДС, равная 0,6 В [174]. Величина фототока короткого замыкания лежала в интервале 0,1—0,5 мкА/см<sup>2</sup>. Выяснение природы фото-ЭДС, в частности характера переходов на контактах алюминий — фотопроводник, фотопроводник — аквадаг, а также оценка выхода диффузионного фото-ЭДС (ЭДС Дембера) требует дальнейших исследований. Полученные данные показывают, что величина фотовольтаического эффекта достаточно велика, чтобы считать ПЭПК перспективным материалом для создания фотоэлементов на его основе.

Известные к настоящему времени фотоэлементы на основе ПЭПК [173, 174] и ПВК [176, 177] имеют низкие значения коэффициента полезного действия, однако его значительного повышения можно ожидать при выборе оптимального сочетания металлический электрод — полимер, а также отработке технологии получения ультратонких однородных пленок, обладающих высокой электропроводностью.

\* \* \*

Исследование полимеризации эпоксипропилкарбазолов под действием различных катализаторов свидетельствует о весьма эффективном протекании ее под действием анионных катализаторов. Наиболее приемлемым в технологическом отношении является, по-видимому, использование в качестве катализатора гидроокиси калия. Олигомеры ЭПК ввиду благоприятного расположения боковых карбазольных заместителей и наличия простых эфирных связей в основной цепи обладают хорошими физико-химическими и фотоэлектрическими свойствами, позволяющими применить их в электрофотографии, а также и в термопластическом способе записи информации.

К настоящему времени получены основные данные по электрическим, оптическим, диэлектрическим и фотовольтаическим свойствам карбазолсодержащих полимеров и комплексов с переносом зарядов. На основе карбазолсодержащих полимеров и их производных с различными акцепторами созданы электрофотографические слои, применяемые для микрофильмирования, фототермопластики, и записи информации. Исследования в этой области весьма перспективны и проводятся во многих лабораториях мира. Сейчас уже созданы первые полимерные фотоэлементы на основе карбазолсодержащих полимеров, имеющие пока низкие значения коэффициента полезного действия. Однако простота их изготовления и дешевизна исходных материалов стимулирует развитие работ в области синтеза новых фотопроводящих полимеров с целью создания элементов фотоэлектрической ячейки с высоким коэффициентом полезного действия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чайсер М. Г., Ванников А. В.//Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология высокомолекулярных соединений. М.: Изд-во ВИНТИ, 1982. Т. 17. С. 144.
2. Bismas M., Dos S. K.//Polymer. 1982. V. 23. P. 1723.
3. Праведников А. Н., Котов Б. В., Тверской В. А.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1978. Т. 23. С. 524.
4. Stolka M., Damodar P. M.//Adv. Polym. Sci. 1978. V. 29. P. 1.
5. Езрилев И. М., Ларин Н. А.//Журн. общ. химии. 1956. Т. 26. С. 791.
6. Эданавичюс И. И., Дубинис Н. К. А. с. 410012 СССР//Б. И. 1974. № 9. С. 80.
7. Ровкина Н. М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск.: ТПИ, 1974.
8. Станисаускайте А. А., Мешкаускас К. Ю. Синтез N-(2,3-эпоксипропил)карбазола. М., 1976. 7 с.—Деп. в ВИНТИ 09.04.76, № 1109-76.
9. Сазоненко В. В., Гетманчук Ю. П., Починок В. Я. и др.//Способы записи информации на бессеребряных носителях. Киев: Вища школа, 1977. С. 77.
10. Inaki Y., Sheybani G., Takemoto K.//Technology Reports Osaka University. 1975. V. 25. P. 249.
11. Ахмедов Х., Чайсер М. Г., Черкашин М. И. Получение N-(2,3-эпоксипропил)карбазола. М., 1978. 4 с.—Деп. в ВИНТИ 27.07.78, № 2609-78.
12. Куткевичус С. И., Станисаускайте А. А., Свилайнис А. К. и др. А. с. 589249 СССР//Б. И. 1977. № 44. С. 84.

13. Ахмедов Х. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979. 138 с.
14. Костенко Л. И., Перельман Л. А., Попов А. Ф. и др. А. с. 840039 СССР//Б. И. 1981. № 23. С. 93.
15. Гетманчук Ю. П., Гребенюк И. Б., Гуменюк Л. Н. и др. А. с. 777027 СССР//Б. И. 1980. № 41. С. 88.
16. Чаусер М. Г., Ахмедов Х., Кузеев А. И. и др.//I Всесоюз. симп. по молекулярной жидкостной хроматографии. Тез. докл. Черноголовка, 1979. С. 37.
17. Жеребцов И. П., Лопатинский В. П., Юдина С. П. и др.//Изв. Томского политехн. ин-та. Хим. и химическая технология. 1974. Т. 272. С. 198.
18. Жеребцов И. П., Ровкина Н. М., Лопатинский В. П. и др./Там же. 1973. Т. 257. С. 76.
19. Рогачева С. С., Данилова В. И. Исследование ИК-спектров поглощения ряда производных карбазола. М., 1974. 20 с.— Деп. в ВИНТИ 06.07.74, № 1547-74.
20. Чаусер М. Г., Ванников А. В., Михайлов И. Д. и др.//Бессеребряные и необычные фотографические процессы. Электрофотография. Вильнюс.: МВССО ЛитССР, 1980. С. 152.
21. Гикарайте Я. И., Кавалюнас Р. И./Науч. тр. вузов Лит. ССР. Химия и хим. технология. 1978. Т. 19. С. 103.
22. Ахмедов Х., Рожко Л. А., Чаусер М. Г. и др. Полимеризация N-(2,3-эпоксипропил)карбазола, под действием твердого едкого калия. М., 1978. 12 с.— Деп. в ВИНТИ 27.07.78, № 2610-78.
23. Гикарайте Я. И., Кавалюнас Р. И., Гайдялис В. И. и др.//II Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам: Тез. докл. Кишинев.: КГУ, 1975. С. 149.
24. Гражулявичюс Ю. В., Кавалюнас Р. И., Наумова С. Ф.///Изв. АН БССР. Сер. хим. 1981. № 3. С. 102.
25. Гикарайте Я. И., Кавалюнас Р. И., Гайдялис В. И. и др.//Химия и химическая технология. Мат. конф. Развитие техн. наук в республике и использование их результатов. Каунас, 1975. С. 77.
26. Урbonавичене Я. И., Кавалюнас Р. И. Полимеризация N-(2,3-эпоксипропил)карбазола в присутствии диметилбензиламина. М., 1977. 17 с.— Деп. в ВИНТИ 26.07.77. № 3048-77.
27. Жеребцов И. П., Пирогов В. Д., Лопатинский В. П. и др. А. с. 439783 СССР//Б. И. 1975. № 30. С. 110.
28. Гражулявичюс Ю. В., Дубинис Н. Н., Кавалюнас Р. И.///Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. № 8. С. 989.
29. Мисин В. М., Ахмедов Х., Банцырев Г. И. и др.///Изв. АН СССР. Сер. хим. 1975. С. 2377.
30. Ахмедов Х., Чаусер М. Г., Черкашин М. И.///Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. хим. и геол. наук. 1983. № 3. С. 31.
31. Гражулявичюс Ю. В., Кавалюнас Р. И.///Полимерные материалы и их использование. Тез. докл. XVII Респ. науч.-техн. конф. Вильнюс. 1974. С. 17.
32. Гражулявичюс Ю. В., Кавалюнас Р. И. Полимеризация N-(2,3-эпоксипропил)карбазола в ДМСО в присутствии трет-бутилата калия. Черкассы, 1978. 12 с.— Деп. в ОНИИТЭХим. 21.06.78. № 1929-78.
33. Ахмедов Х.///Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. хим. и геол. наук. 1987. № 4. С. 43.
34. Гикарайте Я. И., Кавалюнас Р. И., Гайдялис В. И.///См. [25]. 1976. С. 53.
35. Сазоненко В. В., Гетманчук Ю. П., Старенькая В. Н. и др.//III Респ. науч.-техн. конф. по высокомол. соед. Тез. докл. Днепропетровск, 1973. С. 31.
36. Сазоненко В. В., Гетманчук Ю. П., Починок В. Я. и др.///См. [9]. С. 71.
37. Сазоненко В. В., Гетманчук Ю. П., Починок В. Я.///Укр. хим. журн. 1979. Т. 45. № 1. С. 41.
38. Гражулявичюс Ю. В., Дубинис Н. К., Кавалюнас Р. И.///См. [21]. 1981. Т. 23. С. 104.
39. Гражулявичюс Ю. В., Кавалюнас Р. И. Полимеризация N-(2,3-эпоксипропил)карбазола в присутствии эфира BF<sub>3</sub> и некоторые свойства получающихся полимеров. Вильнюс, 1979. 18 с.— Деп. в ЛитНИИТИ. 13.09.79. № 461-79.
40. Ундзенас А. И., Гайдялис В. И., Сидарович И. Д. Б. и др. А. с. 503200 СССР//Б. И. 1976. № 6. С. 110.
41. Костенко Л. И., Перельман Л. А., Попов А. Ф. и др. А. с. 857158 СССР//Б. И. 1981. № 31. С. 118.
42. Блајжко Е. В.///Синтез и физикохимия полимеров. Киев.: Наук. думка, Т. 14. С. 164.
43. Бородкина М. С., Малахова И. А., Еремина Т. Т. и др. А. с. 1040461 СССР//Б. И. 1983. № 33. С. 196.
44. Fukutani H., Miga K., Murayama T. T. Пат. 2303365 ФРГ//С. А. 1973. V. 79, 115984.
45. Гетманчук Ю. П., Сазоненко В. В., Старенькая В. Н. и др.///Вестн. Киев. ун-та. Химия. 1985. С. 32.
46. Гетманчук Ю. П., Сазоненко В. В., Блајжко Е. Н.///Укр. хим. журн. 1985. Т. 51. С. 328.
47. Дюдина Н. А., Булавка В. Н., Кузнецова Е. Ф.///Высокомолек. соединения. 1983. Т. 25Б. С. 747.
48. Перельман Л. А., Костенко Л. И., Попов А. Ф. и др.//IV Всесоюз. конф. по бессеребряным и необычным фотографическим процессам. Тез. докл. Черноголовка, 1984. Т. 1. Ч. 2. С. 190.
49. Ундзенас А., Кадзяускас П., Буткус Э. и др.///Журн. науч. и прикл. фото- и кинематографии. 1981. Т. 26. С. 63.

50. Реакционная способность, механизмы реакции и структура в химии полимеров/  
Под ред. А. Дженкинса и др. М.: Мир, 1977. С. 350.
51. Фурукава Дж., Саегуса Т./*Полимеризация альдегидов и окисей*. М.: Мир, 1965.  
С. 381.
52. Яндовский В. Н., Ершов Б. Л./*Успехи химии*. 1972. Т. 41. С. 785.
53. Кинетика и механизм образования и превращения молекул/Под ред. В. А. Каргина. М.: Наука, 1968. 296 с.
54. Ахмедов Х., Каримов Х. С., Чайсер М. Г./*Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. хим. и геол. наук*. 1986. № 1. С. 69.
55. Гражулявичюс Ю. В., Кавалюнас Р. И./*См. [48]*. С. 177.
56. Вапшинскайте И., Левит Л., Юнько Л. и др./*Полимерные материалы и их исследование. Материалы XIII респ. научно-техн. конф. Вильнюс, 1973*. Т. 13. С. 276.
57. Гикарайте Я. И., Кавалюнас Р. И., Гайдялис В. И. и др./*См. [23]*. С. 142.
58. Pearson J. M., Stolka M./*Poly-(N-vinylcarbazole)*. New York — London — Paris: Gordon and Breach, 1981. Р. 109.
59. Ундзенас А. И., Герт Е. В./*Высокомолек. соединения*. 1983. Т. 25А. С. 984.
60. Моисеева Е. М., Подгорнов В. А., Овчинников В. Ю./*V Всесоюз. конф. по термодинамике органич. соедин. Тез. докл. Куйбышев, 1985*. С. 144.
61. Наумова С. Ф., Прокопчук Н. Р., Малахова И. А. и др./*Фунд. основы оптич. памяти и среды*. Киев, 1984. Т. 15. С. 114.
62. Ахмедов Х., Чайсер М. Г., Черкашин М. И./*Изв. АН Тадж. ССР. Отд. физ.-мат. хим. и геол. наук*. 1982. № 2. С. 118.
63. Grazulevicius J. V., Duobinis N., Kavalianas P./*J. Liquid Chromatogr.* 1984. V. 7. Р. 1823.
64. Гайдялис В., Кришунас Б., Кришунене Б. и др./*См. [23]*. С. 146.
65. Gaidelis V., Krikseinas V., Montrimas E./*Thin Solid Films*. 1976. V. 32. Р. 9.
66. Гайдялис В. И., Кришунас В. Я., Кришунене Б. Н. и др./*Литов. физ. сб.* 1980. Т. 20. С. 69.
67. Матковский А. О., Судник А. Н., Жовтанецкий О. И. и др./*Журн. прикл. спектроскопии*. 1984. Т. 40. С. 374.
68. Hratka J., Klimovich J./*Polym. Bull.* 1982. V. 7. Р. 631.
69. Матковский А. О., Судник А. Н., Мруз О. Я. и др./*Высокомолек. соединения*. 1985. Т. 27 А. С. 238.
70. Костенко Л. Н., Перельман Л. А., Радченко И. Д. и др./*См. [20]*. С. 102.
71. Орлов И. Г., Кошелев К. К., Матасова Г. И. и др./*Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр.* 1982. Т. 27. С. 34.
72. Кошелев К. К., Матасова Г. И., Яковлев В. В. и др./*Несеребряные фотографические материалы и магнитные ленты*. М., 1982. С. 41.
73. Pfister G., Williams D./*J. Chem. Phys.* 1974. V. 61. Р. 2416.
74. Кавалюнас Р. И., Урbonavichene Я. И./*Химия и химическая технология*. Вильнюс. 1977. С. 57.
75. Гражулявичюс Ю., Дубинис Н., Кавалюнас Р. и др./*См. [20]*. С. 77.
76. Ундзенас А., Гражулявичюс Ю., Урbonavichene Я./*Литов. физ. сб.* 1981. Т. 21. С. 106.
77. Зюбрек А. И., Матковский А. О., Жовтанецкий О. И. и др./*Докл. АН УССР*. 1982. Т. 11. Б. С. 42.
78. Зюбрек А. И., Матковский О. А., Мруз О. Я. и др./*Журн. научн. и прикл. фотогр. и кинематографии*. 1983. Т. 28. С. 339.
79. Itaya A., Okamoto K., Kusabayashi S./*Bull. Chem. Soc. Jap.* 1979. V. 52. Р. 2218.
80. Врублевский А. И., Ундзенас А. И./*Высокомолек. соединения*. 1984. Т. 26 Б. С. 753.
81. Адамоните Я., Вапшинскайте И., Гайдялис В./*Органические полупроводники*. Киев. 1976. С. 100.
82. Melz P./*J. Chem. Phys.* 1972. V. 57. Р. 1694.
83. Пат. 3.814.752 США//С. А. 1972. Т. 27. 48506 М.
84. Гайдялис В. И./*См. [20]*. С. 62.
85. Kadyrov D. J., Rumyansev B. M., Sokolik J. A., Frankevich E. L./*Polym. Photochem.* 1982. V. 2. Р. 243.
86. Балабанов Е. И., Букин Ю. И., Лесин В. И. и др./*См. [20]*. С. 26.
87. Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Семенова Л. Б. и др./*Усп. науч. фотогр.* 1984. Т. 22. С. 161.
88. Кувшинский Н. Г., Находкина Н. Г., Заболотный М. А. и др./*Укр. физ. журн.* 1983. Т. 28. С. 1729.
89. Ундзенас А. И., Рушкис Д. Д./*Высокомолек. соединения*. 1983. Т. 25. А. С. 2506.
90. Ундзенас А. И., Перельман Л. А., Рушкис Д. Д. и др./*Литов. физ. сб.* 1984. Т. 24. С. 92.
91. Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Букин Ю. И. и др./*Высокомолек. соединения*. 1984. Т. 22 А. С. 2545.
92. Tyutnev A. P., Dubenskov P. J., Seenko V. S., Vanikov A. V./*Phys. Status Solidi*. 1984. А 84. Р. 585.
93. Гайдялис В., Гирджающас А./*См. [20]*. С. 68.
94. Ахмедов Х., Егин И. А., Румянцев Б. М. и др./*Высокомолек. соединения*. 1980. Т. 22 Б. С. 497.
95. Гайдялис В. И., Гирджающас А. И., Юзановичене Р. Ю./*Литов. физ. сб.* 1983. Т. 23. С. 76.
96. Кувшинский Н. Г., Мостовой И. М., Павлов В. А./*Журн. науч. и прикл. фотогр. и кинематографии*. 1983. Т. 28. С. 465.

97. Кувшинский Н. Г., Мостовой И. М., Находкин Н. Г. и др./Фунд. основы оптич. памяти и среды. Киев. 1984. Т. 15. С. 72.  
 98. Гайдялис В., Еленскас Л., Монтимас Э. и др./Литов. физ. сб. 1984. Т. 24. С. 80.  
 99. Бардзенас А., Гайдялис В., Кубилюс А. и др./См. [20]. С. 42.  
 100. Гайдялис В., Монтимас Э., Пажера А./Литов. физ. сб. 1979. Т. 19. С. 383.  
 101. Gaidelis V., Montrimas E., Sidaravicius J./Papers from Internat. Congr. Phot. Sci. Rochester. 1978. Р. 248.  
 102. Кувшинский Н. Г., Чуприн Н. Г., Перепелица В. К./Укр. физ. журн. 1983. Т. 28. С. 943.  
 103. Гайдялис В. И., Гирджюющас А. И., Ундзенас А. И./Литов. физ. сб. 1982. Т. 22. С. 72.  
 104. Sedlacek T., Chudacek J./Polym. Bull. 1982. V. 8. Р. 193.  
 105. Mort J., Pfister G., Crummatica S./Solid State Commun. 1976. V. 18. Р. 693.  
 106. Вапшинская И. О. П. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ГосНИИХимфотопроект, 1978.  
 107. Котов Б. В., Рыбалко Г. И., Ильина И. Г. и др./См. [20]. С. 103.  
 108. Починок В. Я., Найденов В. П., Коротка О. Д./Вест. Киев. ун-та. Химия. 1980. Т. 21. С. 86. РЖХим. 1980. № 22. Реф. 104.  
 109. Балабанов Е. И., Букин Ю. И., Мельничук Л. А./Фунд. основы оптич. памяти и среды. Киев.: Вища школа, 1980. Т. 11. С. 97.  
 110. Балабанов Е. М., Румянцев Б. М., Семенова Л. В. и др./Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1981. Т. 26. С. 190.  
 111. Гайдялис В., Вапшинская И., Ундзенас А. и др./Там же. 1976. Т. 21. С. 57.  
 112. Gaidelis V., Montrimas E., Sidaravicius J., Undzenas A./Organic Electrophotographic Layers for Micrographics. V Intern. Congress on Reprography, Praha, 1979.  
 113. Холманский А. С., Кузьмина К. А., Тарасова В. Ф./Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. С. 2095.  
 114. Ундзенас А. И./Литов. физ. сб. 1983. Т. 23. С. 103.  
 115. Румянцев Б. М., Холманский А. С., Дюмаев К. М./Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. С. 410.  
 116. Дубенков П. И., Мамонова И. Е., Журавлева Т. С. и др./Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. С. 141.  
 117. Ундзенас А. И., Усс В. Г., Людкевичюс А. Л./Литов. физ. сб. 1982. Т. 22. С. 94.  
 118. Ундзенас А. И./Там же. 1983. Т. 23. С. 76.  
 119. Ундзенас А. И., Кацяускас П., Буткус З. и др./Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1981. Т. 26. С. 401.  
 120. Охлобыстин О. Ю., Клишов Е. С., Бумбер А. А. и др./Там же. 1982. Т. 27. С. 452.  
 121. Ундзенас А. И., Бойко И. И./Там же. 1985. Т. 30. С. 102.  
 122. Вапшинская И., Гайдялис В., Мешкоутене З. и др./Там же. 1977. Т. 22. С. 388.  
 123. Гетманчук Ю. П., Соколов Н. И./Фунд. основы оптич. памяти и среды. Киев, 1983. Т. 14. С. 11.  
 124. Дегутис Ю. А., Неманис И. Ю., Ундзенас А. И. и др. Ацильные производные оксимов нитрофлуоренонов в качестве сенсибилизаторов для электрофотографии. Вильнюс, 1982. 12 с.—Деп. в ЛитНИИТИ 30.07.82. № 959-82.  
 125. Аболин А. Р., Андриевский А. М., Балабанов Е. И. и др./См. [20]. С. 11.  
 126. Балабанов Е. И., Букин Ю. И., Локшанов Э. Л. и др./Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук. 1980. № 5. С. 65.  
 127. Пашик И. И., Евин И. А., Юдина Г. И. и др. А. с. 932456 СССР//Б. И. 1982. № 20. С. 250.  
 128. Мысык Д. Д., Свиченкова Н. М., Костенко Л. И. и др. А. с. 1077230 СССР//Б. И. 1985. № 12. С. 200.  
 129. Дегутис Ю. А., Езярская А. Ю., Ундзенас А. И. А. с. 1109391 СССР//Б. И. 1984. № 31. С. 65.  
 130. Балабанов Е. И., Гайдялис В. И., Маринина Л. Б. и др. А. с. 972467 СССР//Б. И. 1983. № 41. С. 216.  
 131. Ундзенас А. И. А. с. 1027684 СССР//Б. И. 1983. № 25. С. 173.  
 132. Балабанов Е. И., Локманис Э. Я., Румянцев Б. М. и др. А. с. 720414 СССР//Б. И. 1980. № 9. С. 202.  
 133. Бардзенас А. И., Гирдялис Р. В., Пажера А. А. и др./Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. С. 71.  
 134. Рахимова М., Ахмедов Х., Каримов Х. С. и др./Докл. АН Тадж. ССР 1981. Т. 24. С. 482.  
 135. Ахмедов Х., Рахимова М. М., Каримов Х. С. и др./Там же. 1982. Т. 25. С. 24.  
 136. Rochan J. M., Hinman D. F., Nash R./J. Appl. Phys. 1975. V. 46. Р. 4115.  
 137. Монтимас Э., Орлокас А., Тамошунас С. и др./См. [20]. С. 122.  
 138. Кришионас В. Ю., Кулешюс Ф. К., Тамошунас С. И./Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1983. Т. 28. С. 303.  
 139. Судник А. Н., Матковский А. О., Ковальчук Е. П. и др./Укр. хим. журн. 1988. Т. 54. С. 986.  
 140. Банников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М.: Наука, 1982. 380 с.  
 141. Каримов Х. С., Шокиров Р., Ахмедов Х. и др. О диэлектрических свойствах комплекса поли-Н-эпоксидпропилябазол-2,4,7-тринитрофлуоренон. Душанбе, 1986. 9 с.—Деп. в ТаджНИИТИ 9.06.86. № 51-Та.  
 142. Кувшинский Н. Г., Решетняк В. В., Чуприн Н. Г./Укр. физ. журн. 1989. Т. 34. С. 137.

143. Шевченко С. Я. Природа темновой электропроводности поли-*N*-эпоксипропилкарбазола. Киев., 1987. 29 с.— Деп. в УкрНИИНТИ 04.01.87. № 45-Ук.
144. Ахмедов Х., Каримов Х. С., Мареевцев В. С. и др./Высокомолек. соединения. 1988. Т. 30 Б. С. 505.
145. Мильников В. С./Успехи химии. 1974. Т. 43. С. 1821.
146. Передерева С. И., Орлов И. Г., Черкашин М. И./Там же. 1975. Т. 44. С. 602.
147. Черкасов Ю. А., Черкашин М. И./Там же. 1979. Т. 48. С. 1119.
148. Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И./Сенсибилизированный фотоэффект. М.: Наука, 1980. 384 с.
149. Лопатинский В. П., Сироткина Е. Е., Жеребцов И. И./Изв. Томск. политехн. ин-та. 1983. Т. 122. С. 42.
150. Vapskinskaitė I. O. P./Internat. Congr. Photogr. Sci. Papers. M., 1970. E. P. 197.
151. Черкасов Ю. А., Бородкина М. С., Буров П. А. и др./Оптико-механ. пром-сть. 1980. № 4. С. 33.
152. Блюмбергас Р., Гайдялис В., Кавалюнас Р. и др./Полимерные материалы и их исследование. Мат. XIII респ. научно-техн. конф. Вильнюс, 1979. Т. 13. С. 279.
153. Вапшинскайте И. П., Гайдялис В. И., Гирдюшюас А. И. и др./Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. С. 255.
154. Гайдялис В. И., Ганчо Г. Н., Каплунова Л. Л. и др./Там же. 1980. Т. 25. С. 387.
155. Ундзенас А. И., Усс С. Н./Литов. физ. сб. 1987. Т. 27. С. 220.
156. Гайдялис В., Гирдюшюас А., Ундзенас А./Там же. 1982. Т. 22. С. 72.
157. Ундзенас А. И., Урbonavichene Я. И., Сидаровичюс И. Д./Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1984. Т. 29. С. 438.
158. Гражулявичюс Ю. А., Кавалюнас Р. И., Ундзенас А. И. и др./Там же. 1987. Т. 32. С. 22.
159. Гренинин С. Г. Электрофотографический процесс. М.: Наука, 1970. 375 с.
160. Монтрамас Э., Тамошюнас С./Литов. физ. сб. 1981. Т. 21. С. 99.
161. Кришюнас В. Ю., Тамошюнас С. И., Баэррас Г. И./Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1982. Т. 27. С. 426.
162. Гайдялис В., Каладе Ю., Монтрамас Э. и др./Литов. физ. сб. 1979. Т. 19. С. 269.
163. Монтрамас Э. А., Тамошюнас С. И./См. [20]. С. 131.
164. Кришюнас В. Ю., Кулешюс Ф. К., Тамошюнас С. И./Широкозонные полупроводники и диэлектрики. Л.: Химия, 1985. С. 61.
165. Гайдялис В. И., Гирдюшюас А. И./Литов. физ. сб. 1983. Т. 23. С. 98.
166. Гайдялис В. И., Гирдюшюас А. И., Каладе Ю. А./Там же. 1979. Т. 19. С. 701.
167. Гайдялис В., Еленкис Л., Каладе Ю. и др./Там же. 1984. Т. 24. С. 70.
168. Гайдялис В. И., Гирдюшюас А. И., Каплунова Л. Л./Там же. 1986. Т. 26. С. 184.
169. Румянцев Б. М., Балабанов Е. И., Клоков В. А./Электроника органических материалов. М.: Наука, 1985. С. 291.
170. Гайдялис В., Каладе Ю., Монтрамас Э. и др./Литов. физ. сб. 1982. Т. 22. С. 71.
171. Гайдялис В. И., Каладе Ю. А., Монтрамас Э. А. и др./Там же. 1983. Т. 23. С. 69.
172. Усс С. Н., Нюнько Л. И., Усс В. Г. и др./Журн. научн. и прикл. фото- и кинематографии. 1981. Т. 26. С. 120.
173. Ахмедов Х., Каримов Х. С., Чайсер М. Г. и др./Изв. АН Тадж. ССР Отд. физ.-мат. хим. и геол. наук. 1984. № 1. С. 41.
174. Ахмедов Х., Каримов Х. С., Черкашин М. И./См. [169]. С. 391.
175. Рахимова М. М., Ахмедов Х., Каримов Х. С. и др. А. с. 983761 СССР//Б. И. 1982. № 47. С. 220.
176. Reucroft P. J., Takahashi K., Ullal H./Appl. Phys. Lett. 1974. V. 25. P. 664.
177. Reucroft P. J., Ullal H./Solar Energy Mater. 1979/1980. № 2. P. 217.

Физико-технический институт  
им. С. У. Умарова АН ТаджССР, Душанбе.  
Институт химической физики АН СССР, Москва