

SINTEZA ȘI STUDIUL UNOR POLIMERI CARBAZOLICI FOTOLUMINESCENȚI GREFAȚI CU COLORANȚI METALOFTALOCIANINICI

Ștefan ROBU, Ana POPUȘOI, Galina DRAGALINA,

Ion CULEAC*, Mihail POPUȘOI

*Institutul de Fizică Aplicată al AȘM

Materialele pe bază de polimeri fotoluminescenți prezintă un interes deosebit pentru tehnică în calitate de fotosemiconductori cu activitate în domeniul vizibil și infraroșu al spectrului, precum și pentru elaborarea sistemelor fotovoltaice [1, 2].

Fotoconductivitatea este un proces ce se desfășoară în mai multe etape, incluzând: absorbția radiației și formarea excitonilor, generarea purtătorilor de sarcină, injecția și transportul purtătorilor de sarcină, recombinarea și transportarea de-a lungul catenei.

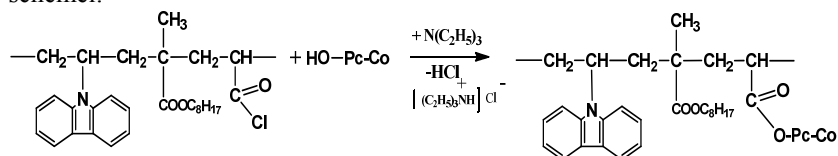
În scopul elaborării materialelor polimerice fotoluminescente, au fost proiectate structuri polimerice, care să conțină grupări responsabile de anumite proprietăți (fotoconductivitate, fotoluminescență, adeziune față de suport, plasticitate etc.). Precum a fost demonstrat, *nucleele carbazolice* capabile de a forma complecși cu transfer de sarcină asigură o bună fotoconductivitate, *metaloftalocianinele* conferă materialului fotoluminescență, iar adeziunea și plasticitatea o pot asigura anumite *grupe alchil* (butil, octil, cetil etc.).

Eficacitatea în *coabitarea* proprietăților necesare o asigură legarea chimică a compușilor monomerici, ce conțin aceste fragmente. Cercetările experimentale au demonstrat că metalo-ftalocianinele de lucru nu pot fi supuse copolimerizării. De aceea s-a decis a le include în produsul final prin grefare (legare chimică) de copolimerii carbazolici, care, la rândul lor, să conțină anumite grupe funcționale active (de exemplu, halogen) capabile de legare prin intermediul grupei hidroxil din componența metaloftalocianinelor sintetizate.

În acest context, a fost elaborată o schemă de transformări și au fost realizate etapele de sinteză a unei serii de copolimeri carbazolici ternari, alcătuiți din 9-carbazoliletilmacrilat (CEM) cu metacrilat de octil (OMA) și clorură de metacriloil (AC-Cl). Concentrația 9-carbazoliletilmacrilatului în copolimeri a variat de la 50 până la 70 mol%, iar a clorurii de metacriloil – de 5,0-20 mol%. Copolimerii ternari CEM:OMA:AC-Cl au fost obținuți prin metoda polimerizării radicalice în soluție de toluen.

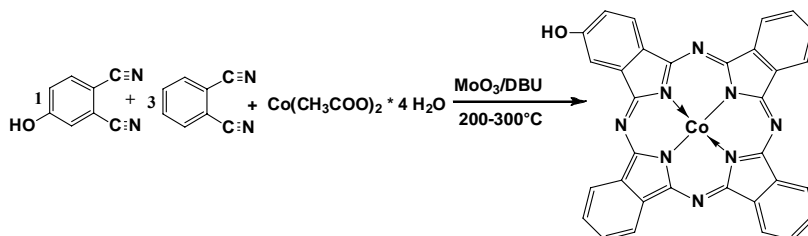
Viscozitatea caracteristică a copolimerilor a constituit 0,14-0,16 dl/g, iar temperatura de vitrifiere – 70-80°C. Copolimerii obținuți au fost utilizați

pentru grefarea monohidroxi- ftalocianinelor de cobalt (HO-Pc-Co) conform schemei:



Clorura de hidrogen, formată în cadrul reacției de grefare, a fost neutralizată cu ajutorul trietilamnei.

Hidroxi-ftalocianina de cobalt a fost obținută din 1,2-dicianobenzen și 4-hidroxi-1,2-dicianobenzen (în raport de 3:1) și acetat de cobalt după următoarea schemă:



Sinteza hidroxifthalocianinei se efectuează în fiole sudate în atmosferă de gaz inert în soluție de dimetilformamidă anhidră. Produsul de reacție se obține cu un randament de 48%.

Copolimerii finali au fost sedimentați de 4-5 ori din metanol pentru a înlătura urmele de colorant HO-Pc-Co solubil în metanol și ulterior au fost uscați în cuvă la temperatura de 50°C. Pentru confirmarea structurii chimice, s-a utilizat spectroscopia IR. În spectre apar vibrații noi, $\nu=1250\text{ cm}^{-1}$ (grupe O-C_{Ar}) și $\nu=2854\text{ cm}^{-1}$ (C-H) caracteristice coloramelor Pc-Co și Pc-OH. Odată cu creșterea concentrației de Pc-Co în copolimer, crește și intensitatea benzilor, se intensifică culoarea copolimerului și, respectiv, a stratului din aceste materiale.

Pentru obținerea straturilor de copolimeri luminescenți, au fost pregătite soluții cu concentrația de 10%, care au fost depuse apoi pe suport din sticlă transparentă și supuse uscării la aer 10-15 ore, apoi în etuvă cu vid la temperatura de 40-50°C.

Rezultatele testării au demonstrat fotoluminescență în diapazonul 450-480 nm caracteristică atât coloranților ftalocianinici, cât și polimerilor carbazolici. Prezența fragmentelor de colorant ftalocianinic în copolimeri se demonstrează și cu ajutorul spectrelor „UV-VIS” prin prezența benzii de absorbție în regiunea 680-710 nm, caracteristică metalofthalocianinelor.

Studiul fotoluminescenței s-a realizat prin iluminare cu fascicul de lumină $\lambda=337$ nm și cu laser 405 nm. Cercetările au demonstrat benzi de fotoluminescență în diapazonul 460-500 nm caracteristice coloranților metalof-talocianinici și apariția unei benzi noi de luminescență în diapazonul 680-720 nm, probabil din cauza interacțiunii donoro-acceptoare a hemului metalof-talocianinic cu nucleele carbazolice. La studierea mostrelor din polimeri necarbazolici, de exemplu din polimetilmetacrilat și alții, ce conțin metalof-talocianină, nu s-a înregistrat fotoluminescență în diapazonul 600-700 nm. Același rezultat (negativ) s-a urmărit și pentru compozițiile mecanice din copolimeri carbazolici CEM : OMA (1:1) cu adaus de 10 mas/% de hidroxifalocianină de cobalt.

Concluzii. În urma elaborării și realizării schemei, s-a reușit sinteza unor copolimeri noi de CEM:OMA:AC-Cl grefați cu 5, 10 și 20 mol/% de hidroxifalocianină de cobalt. S-a demonstrat că copolimerii sintetizați posedă fotoluminescență în diapazonul 405-480 nm și $\lambda=700-800$ nm.

Referințe:

1. MURTAZA, Imran. *Fabrication and Electrical Characterization of Organic semiconductor. Phthalocyanine-Based*, dissertation, Faculty of Engineering Sciences Ghulam Ishaq Khan Institute of Engineering Sciences and Technology. Pakistan, 2011, p. 1-165.
2. ROBU, St., MITCOV, D., DRAGALINA, G. et al. [Photoconductive organic materials based on N-vinylcarbazole copolymers with higher alkenes as recording media in photonics](#). In: *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2009. Vol. 355, issues 37-42, p. 1840-1843.