

光导性偶氮聚合物材料的设计*

周雪琴 陈红征 汪 茫** 杨士林

(浙江大学高分子科学与工程系, 硅材料国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要 以电荷转移理论为指导, 对偶氮聚合物材料结构进行设计, 获得了两类光导性偶氮聚合物材料, 并对其结构和光导性进行了分析与讨论.

关键词 偶氮聚合物 光电导性 电荷转移

有机光导(OPC)材料由于低毒和价廉, 现已基本取代了无机材料, 市场占有率达到 95% 以上^[1], 是迄今唯一形成大规模产业化的一类有机半导体材料. 尽管如此, 目前 OPC 材料的性能仍然难以满足社会高密度与更快速的信息处理要求, 而这恰恰是当今科技发展所迫切要求的^[1,2]. 此外, 由于数字式复印技术的发展, 还要求光导材料对近红外区敏感^[2]. 解决这些问题的最好方法就是设计和制备一类新型光电导材料. 研究快速、高分辨率、长寿命、低成本而且在复印机和激光打印机上共用的新型 OPC 材料与器件, 已成为国际信息科学与材料科学研究的热点之一.

在目前众多的 OPC 材料中, 偶氮类颜料由于合成简单, 光导性能优越且稳定, 价廉等优点, 已经投入使用. 此外, 已有在 750 ~ 850 nm 具有优良光敏性的偶氮化合物合成的报道^[3,4]. 然而, 同其他小分子 OPC 材料一样, 小分子偶氮化合物由于其难溶和难成膜性, 只有借助于分散在聚合物中实现成膜, 从而实现应用. 其结果在偶氮化合物和聚合物间形成一个势垒, 这将导致制作工艺复杂化, 同时也致使光敏性降低. 而通过偶氮聚合物的直接成膜, 这些性能将可能获得改善. 虽然 Kumar^[5]根据含偶氮苯的光反应聚合物具有将光能转变成聚合物某种构型变化的特性, 预测这类聚合物具有光敏性, 适用于打印、复印、光传感器等领域, 但由于缺乏理论指导, 存在合成不易等难题, 迄今有关偶氮聚合物光导性的研究很少. 我们在偶氮化合物的研究基础上对偶氮聚合物作了深入的研究, 并在电荷转移理论的指导下, 发现通过分子设计和材料设计可望获得性能优异的偶氮聚合物, 其光敏性甚至优于小分子偶氮化合物.

1 偶氮高聚物结构设计

早在 1951 年, 就有专利^[6]报道了含有偶氮基团的聚合物. 现已合成出许多偶氮聚合物. 文献中报道的偶氮聚合物, 从结构上可以分成 4 大类:

(1) N=N 重键位于聚合物的端基上(图 1(a)). 这是最为常见的一类偶氮聚合物, 一般

1999-07-12 收稿, 1999-09-15 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59333071, 69890230)

** 联系人

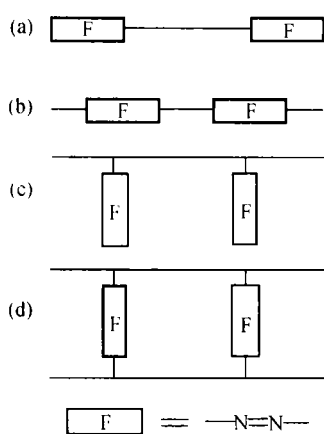


图 1 偶氮聚合物的分类与结构

是以偶氮类化合物作为自由基引发剂引发单体聚合而得的产物,故有时人们也不把它归为偶氮聚合物。

(2) $N=N$ 重键位于聚合物主链上(图 1(b)). 这类偶氮聚合物主要为偶氮聚酰胺和偶氮聚酯类,一般可通过以下 3 种方法制备: 1) 双官能团的偶氮类单体缩聚或共聚, 2) 具有双叠氮基的单体聚合, 3) 双胺类单体的氧化偶联聚合. 其中第 2 种方法由于叠氮基的制备、保存等都比较麻烦而少用, 第 3 种方法由于副反应复杂也少用, 所以实际报道中也以第 1 种方法居绝大多数。

(3) $N=N$ 重键位于聚合物侧链上(图 1(c)). 这可利用现有的聚合物改性侧接上偶氮单体获得, 也可通过选择合适的偶氮单体缩聚或共聚获得。

(4) $N=N$ 重键位于聚合物(网状或梯形)的交联基上(图 1(d)), 即先合成出含有 $N=N$ 重键的双官能团交联剂, 再以此把聚合物联接成网状或梯形结构。

在这 4 种类型中, 图 1(a) 型偶氮聚合物只有聚合物链的两端带有 $N=N$ 重键, 产生光生载流子的结构单元很少, 效率极低, 不适合于作为光电导材料. 此外, 图 1(d) 型偶氮聚合物由于是网状或梯形结构, 陷阱较多, 成膜性差, 故也不适于作为光电导材料. 所以, 作为光电导材料的偶氮聚合物主要选择图 1(b) 和图 1(c) 两大类型。

Umeda 等人^[7]对以偶氮颜料为电荷发生材料(CGM)的光导体的研究表明, 其光生载流子的发生点并不是在电荷发生层(CGL)/电荷传输层(CTL)界面上, 而是在 CGL 内, 在渗入到 CGL 的电荷传输材料(CTM)与 CGM 分子相接合的许多点上(图 2). 同时大多数研究结果证实^[8~11], 光导材料分子内或/及分子间的电荷转移程度极大地影响材料的光生电荷效应及感光体的光电稳定性. 一般而言, 电荷转移程度越大, 光导性能越佳. 因此, 图 1(b) 型偶氮聚合物可以选用合适的传输基团来桥接偶氮分子, 即把 CTM 与 CGM 结合到一个分子上, 光生基团与传输基团由于氧化电位不同, 发生分子内电荷转移作用, 对光的响应及光生载流子的迁移不再是通过分子的构型转变来实现, 而主要依赖于分子内及分子间(光生基团和传输基团)的电荷转移情况来完成, 从而极大地提高了光谱响应时间, 进而使更快速处理高密度信息成为可能. 同时, 按照 Law 等人^[9]的研究结果, 把 CTM 与 CGM 结合到一个分子上, 就好似以偶氮化合物作为 CGM 来制备光导体时, CTM 渗入到了 CGL 内部, 并与每个 CGM 分子表面相接触; CTM 渗入到 CGL 中越深, 与 CGM 表面接触面积越大, 光敏性越好, 则如此合成出的偶氮-传输基团共聚物光敏性能也应极佳。

此外, Hashimoto, Law 等人^[5,9,10,12]的研究结果表明, 偶氮颜料的吸收波长主要由它的互变异构体醌胺体(图 3)所决定; 一般说来, 胺体较偶氮体吸收波长较长, 吸收强度也较高^[12]. 因

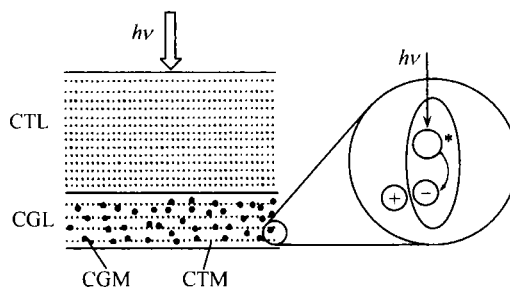


图 2 功能分离型光导体产生光生载流子的位置示意图

而,仅在延伸醌胺式共轭结构时,才可能让CGM的吸收波长红移.因此,如若能通过增加N=N重键拓展偶氮聚合物共轭 π 键,使得其醌胺式共轭结构延伸,引起吸收波长红移,则该偶氮聚合物在近红外区可能有优良的光谱响应,适于制备从可见光到近红外都有优良光谱响应的光导体.

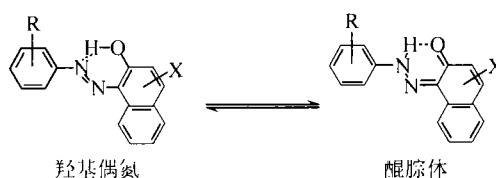


图3 羟基偶氮与醌胺体的互变异构

图1(c)型偶氮聚合物破坏了偶氮光生基团的

对称性,使分子内的电子云分布发生偏移,促进了分子内及分子间的电荷转移程度,有利于电子-空穴的产生与分离(光生载流子的形成),也同样能改善其光敏性.若主链选择供电性的具空穴传输能力的光导性高聚物,侧基选择具受电子性的偶氮基团,则由于氧化电位差异的增大,电荷转移作用程度加大,此时分子对光的响应及光生载流子的迁移同样不再是通过构型转变来实现,而主要依赖于分子内及分子间的电荷转移情况来完成;电荷转移程度越大,分子对光的响应及光生载流子的迁移时间越短,光谱响应越快,从而适于更快速地处理高密度信息.同时由于复合协同的结果,甚至可能使光谱响应范围红移.若主链选择为柔性佳、成膜性好的光导性高聚物,可以改善所得偶氮聚合物的成膜性.因此,通过解决现有光导体中偶氮化合物与粘结剂间的势垒问题,从而可从光导体本身制作上来提高其光敏性.

2 材料的选择及性能讨论

偶氮颜料要作为光生材料,桥基及偶合基团必须加以选择,文献[10]中列出了目前文献中偶氮化合物常见的桥基和偶合基团.虽然前面分析了图1(b)型与图1(c)型偶氮聚合物具有良好的光导性,但其中偶氮基团的选择是极其重要的,必须考虑到偶氮基团光生电荷的产生效率问题,尤其是图1(b)型偶氮聚合物还得考虑到与传输材料的匹配问题,而且合成的可能性也是非常关键的.

表1 含传输基团的偶氮聚合物的光导性能

聚合物	波长/nm	V_0/V	$R_d/V \cdot s^{-1}$	V_R/V	$\Delta V/\%$	$t_{1/2}/s$	$E_{1/2}/lx \cdot s$
AP-1	570	781	74.8	125	70.17	0.25	7.500
	605	785	84.8	125	69.53	0.25	7.500
	679	835	68.0	117	79.10	0.19	5.625
	762	816	9.6	144	72.96	0.31	9.375
	772	800	34.0	113	58.32	0.81	24.375
AP-2 ^{a)}							
AP-3	570	822	38.0	93	77.19	0.38	11.250
	605	867	33.2	85	77.34	0.38	11.250
	679	840	28.0	93	71.87	0.44	13.125
	762	853	28.0	132	57.30	0.75	22.500
	772	857	20.0	117	26.75	1.81	54.375
AP-4	570	1 237	64.0	187	77.86	0.31	9.375
	605	1 070	43.2	156	78.88	0.31	9.375
	679	1 031	35.1	156	77.04	0.38	11.250
	762	1 304	52.8	218	66.91	0.50	15.000
	772	1 031	13.6	164	15.36	2.94	88.125

a) 由于光电导体充电电位极低,无法估测其光导性能

目前常用的两类电子给体是脞类和芳胺类,所以我们选择脞类或胺类传输基团与偶氮基团结合到一个分子上,获得了一系列图 1(b)型偶氮聚合物,表征确定其结构如图 4($n = 3 \sim 8$)^[13]. 将这些偶氮聚合物采用浸涂法制备成图 2 所示的功能分离型光导体,测试其光电导性能,表 1 列出了性能数据. 其中 V_0 是充电电位, V_R 是残余电位. R_d 是光电导体充电后至曝光前在黑暗中表面电位的衰减速率,反映了光电导体保持电荷的能力,暗衰越小,在暗处保持电荷的能力越强;光衰减百分率 $\Delta V\%$ 指曝光 1 s 后电位衰减百分比,可用来衡量感光度的大小,准确反映了光电导性能的好坏;半衰曝光量定义为: $E_{1/2} = I \cdot t_{1/2}$, 其中 $t_{1/2}$ 为半衰时间,指曝光开始后电位衰减到一半时所用的时间, I 为光电导体表面上的照度. $E_{1/2}$ 是衡量光电导体性能优劣的重要参数, $E_{1/2}$ 越小光电导体性能越好;当 $E_{1/2} < 13 \text{ lx} \cdot \text{s}$ 时,材料就可以实用化. 从表 1 的数据可以看出,这些偶氮聚合物 $E_{1/2}$ 都较小,由于将脞类或胺类传输基团与偶氮基团结合到一个分子上,确实获得了较好的光电导性能,并可与小分子偶氮化合物相比拟,其中以对苯二胺基团桥接的主链型偶氮聚合物(AP-1)其光电导性已经接近实用化水平. 然而,由于实验限制,目前所得偶氮聚合物的聚合度不高,这也限制了其光敏性的提高. 将其与偶氮化合物^[7]尤其是含脞类传输基团的双偶氮化合物^[14]进行比较,结果表明若能设法增加其聚合度可能使其光敏性进一步提高. 当然由于所得的偶氮-传输基团共聚物都是苯环结构,其分子链比较僵硬,导致了其难熔难溶,成膜性差等缺点,所以目前仍然无法解决光导材料与粘结剂之间的势垒问题,其光敏性仍然受到限制,无法达到非常理想的结果.

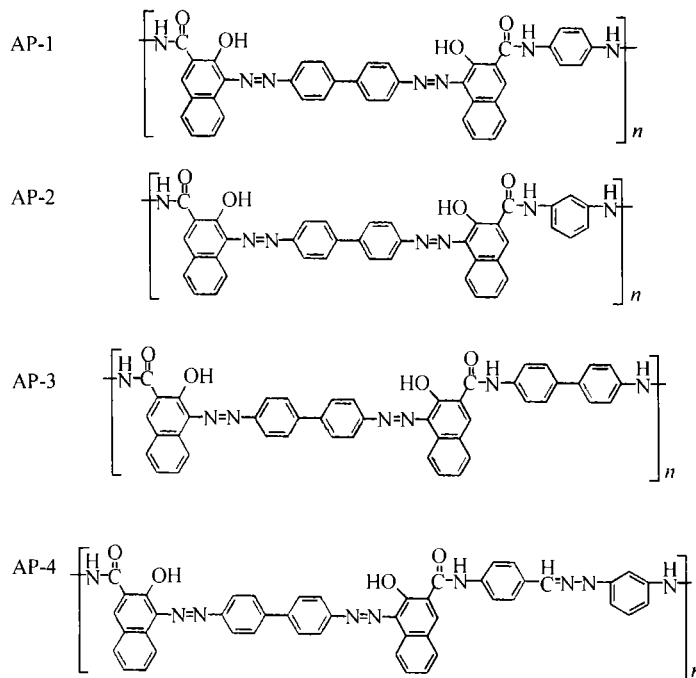


图 4 含传输基团的偶氮聚合物结构示意图

偶氮-传输基团共聚物还将使单层型光导鼓寿命延长成为可能. 由于将 CGL 与 CTL 复合为一层光导层,用浸涂法制备的单层型光导鼓,其工艺简单、光敏性优良等特点仍然吸引着人

们。近年来,不少文献报道了以偶氮化合物为电荷发生材料,通过与适当的电子受体化合物、电荷传输材料、粘结剂等材料共混复合制成单层型光导鼓^[15,16]。然而,一般使用的偶氮类光导鼓其老化都是由于传输材料脞被氧化的结果。有人曾做过如下研究:将已老化的光导鼓采用适当的方法只洗去传输层脞,再在原有电荷发生层等不变的基础上,重涂上一层新的脞传输材料,光导鼓又可恢复使用。因此,文献中的单层型光层鼓虽然寿命有所提高,却依然存在着传输材料被氧化等根本问题,仍然不能达到很好的效果。而偶氮-传输基团共聚物中偶氮基团是电子受体,传输基团(脞或胺)是电子给体,两者相互作用,由于电荷转移的结果,传输基团电位升高,也就更不容易被氧化,从而延长了有机光导鼓的寿命。此外,将偶氮基团和脞类基团相结合,还可以减少偶氮颜料存在的光疲劳记忆效应问题,也就是曝光过度会导致放电增强或残余增高^[9]。

另一类侧链型偶氮聚合物(图1(c))却能弥补难熔难溶、成膜性差等缺点。这类聚合物完全可以通过现有的高聚物改性而得,故只要选择合适的高光敏性偶氮化合物与光敏性较好的高聚物(如聚酰亚胺等),两者结合即可能获得高光敏性偶氮聚合物。在此,若选择聚硅氧烷类柔性佳、成膜性好的光导性高聚物做为主链,所得的偶氮聚合物成膜性也将优良。如此,即可解决现有光导鼓中偶氮化合物与粘结剂间的势垒问题,从而从光导鼓本身制作上来提高其光敏性。此工作正在进行中。然而从目前所获得的以咪唑光生基团侧接的聚硅氧烷来看,虽然光电导性尚未出现明显的升高,但其柔韧性和成膜性却大大获得改善。

3 结论

在偶氮化合物的研究基础上,分析出两类可能具有优良光敏性的偶氮高聚物,在电荷转移理论指导下,对这两类偶氮聚合物进行光导材料设计,分析设计出两类具有优良的光敏性和广的光谱响应范围的偶氮高聚物。主链型偶氮高聚物通过选用脞类或芳胺类传输基团来桥接光生效率较高的偶氮基团,可能获得具有较高光敏性的偶氮聚合物,打破了传统偶氮聚合物光导性不及小分子偶氮化合物的观点。同时,由此得到的主链型偶氮高聚物还可能解决光疲劳效应问题,并将可能使单层型光导鼓寿命延长。侧链型偶氮高聚物可选择合适的高光敏性偶氮光生基团来侧接光敏性佳且成膜性良好的高聚物(如聚酰亚胺等),可能获得具有优良的成膜性的高光敏性偶氮聚合物,简化了工艺,并可解决现有光导鼓中偶氮化合物与粘结剂间的势垒问题,从光导鼓本身制作上来提高其光敏性。实验结果证实了这两类偶氮聚合物具有优良的光敏性,从而表明利用电荷转移思想来指导偶氮聚合物进行光导性设计是切实可行的。

参 考 文 献

- 1 Nguyen K C, Weiss D S. Technological trends in the development of organic photoconductors for new applications. *J Imaging Technol*, 1989, 15(4): 158
- 2 Nguyen K C, Weiss D S. Technological trends in the development of organic photoconductors for new applications. *Electrophotography*, 1988, 27(1): 2
- 3 Law K Y, Tarnawskj I W. Azo pigments and their intermediates, synthesis, optical, absorption, and xerographic properties of red- and near-IR-sensitive bisazo pigments from 2,7-diaminofluorenone. *J Imaging Sci & Tech*, 1995, 39(1): 1
- 4 Hashimoto M, Sasaki M. Japan Patent. 01, 021459, 1989-1-24

- 5 Kumar G S. Azo Functional Polymers. 1st ed. Western Hemisphere: Technomic Publishing Company Inc, 1992
- 6 Hill J W. U S Patent. 2, 556,876, 1951-6-12
- 7 Umeda M, Niimi T. Photocarrer generation site in a layered photoreceptor based on azo pigment: xerographic and structural investigation. *J Imaging Sci & Tech*, 1994, 38(3): 281
- 8 Pai D M, Melnyk A R. 有机感光体研究评述. *感光科学与光化学*, 1991, 9(3): 198
- 9 Law K Y. Organic photoconductive materials: recent trends and developments. *Chem Rev*, 1993, 93(1): 449
- 10 王燕君, 陈红征, 汪 茫, 等. 偶氮类光电导材料研究进展. *材料研究学报*, 1997, 11(3): 225
- 11 Miyamoto E, Hanotani Y, Iwasaki H, et al. Europe Patent. 545618; 545619; 545620, 1993-6-9
- 12 胡家振. 有机染料的互变异构. *染料工业*, 1988, 25(2): 23; 1988, 25(3): 9
- 13 Zhou X Q, Ren H J, Chen H Z, et al. Synthesis and photoconductivity study of azo functional polymers. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(10): 1 913
- 14 Zhou X Q, Pan P D, Chen H Z, et al. Synthesis and photoconductivity study of new bisazos containing hydrazone groups. *J Photochem & Photobiolo A*, 1998, 115: 207
- 15 Yamada I, Shoji M, Kawahara E, et al. Japan Patent. 08, 076 391, 1996-3-22
- 16 Kurosu H, Yamada I, Kojima A. Japan Patent. 08, 106165, 1996-4-23; 08, 062874, 1996-3-8; 08, 062875, 1996-3-8