

孔雀石绿增感聚苯乙炔的光导体*

杨慕杰 许锦龙 胡庆美

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

丁 佩 章

(滨州师范专科学校化学系 滨州 256604)

摘 要 采用电位放电技术研究孔雀石绿(MG)增感顺式聚苯乙炔(ct-PPA)光导体的光敏性,发现孔雀石绿是顺式聚苯乙炔新的有效增感剂。以 Al /ct-PPA:MG:PC (100:5:10) (1~1.5 μ m) /PVK:TPA:PC(10:10:1)(15~20 μ m) 构成的光导体显示好的光敏性:表面接受电位, $V_{\max} > 700V$; 残余电位, $V_{\min} < 50V$; 暗衰速率, $RD < 10V/s$; 光衰放电量, $\Delta V_i > 50\%$ (1.0s); 半衰时间, $T_{\frac{1}{2}} = 0.87s$; 感光灵敏度, $S = 2.3 \times 10^{-3}(lx \cdot s)^{-1}$, 较未增感 PPA 光导体有较大的提高。MG 对 PPA 为光谱增感。

关键词 顺式聚苯乙炔, 孔雀石绿增感, 光导体

聚苯乙炔(PPA)理论上有四种构型:顺-顺式 cis-cisoid(cc-); 顺-反式 cis-transoid(ct-); 反-顺式 trans-cisoid(tc-), 和反-反式 trans-transoid(tt-)。1984年,美国纽约州立大学 Kang 和 Ehrlich 等人报道,用电子受体掺杂或用染料敏化的反式聚苯乙炔具有较好的光电导性能,而对顺式聚苯乙炔效果不显著^[1~3]。多年来,高分子光导体感光性能的研究主要为聚乙烯基吡啶(PVK)类聚合物,迄今未见采用孔雀石绿(MG)增感 PPA, 以及制作 PPA 机能分离型光导体的研究报道。

1988 年我们首次提出了采用 $^{60}Co\gamma$ 射线或电子束辐照技术,诱发顺式聚苯乙炔高光敏性的新方法^[4~5], 随后报道了采用新敏化剂 2, 4, 7-三硝基-9-芴酮(TNF), 荧光素-II, 和结晶紫增感聚苯乙炔的光敏性^[6~7]。本文在上述先前工作的基础上,进一步系统地研究了孔雀石绿(MG)增感聚苯乙炔光导体(Electrophotographic Photoreceptor Device, 简称 P/R 元件)的构造方式,各组分匹配,及光导体厚度对 PPA 光导体感光性能的影响,获得了具有较高感光灵敏度的孔雀石绿增感聚苯乙炔光导体。

1 实验部分

1.1 聚苯乙炔的制备及分离提纯

顺式聚苯乙炔(PPA)按先前报道的直接聚合成膜法制备^[8], 其顺式含量(cis%)>90%, 分子量为 $10^4 \sim 10^5$ (GPC 法), 电阻率为 $10^9 \Omega \cdot cm$ 。采用 THF 抽提、甲醇沉淀方法分离出 ct-构型 PPA, 用以制备光导体。

* 1994-09-05 收稿; 1994-12-20 修稿; 为国家自然科学基金资助项目

1.2 PPA 机能分离型光导体的结构及制备

孔雀石绿(MG)增感 PPA 机能分离型光导体(P/R device)一般由如下几层构成: 铝片基; PMMA(聚甲基丙烯酸甲酯)阻挡层(BL); PPA/MG/PMMA 电荷发生层(CGL); PVK/TPA/PC(聚乙烯吡咯/三苯胺/聚碳酸酯)电荷传输层(CTL), 如图1所示。各层组分均按一定比例配成一定浓度的氯仿溶液依次涂于铝片基上, 40℃下真空干燥制得光导体。

1.3 光导体光衰特性的测量及分析

参照文献[4]方法, 采用光引发表面放电技术和24V, 5W白炽灯光源, 用浙江大学自制GDT-I型和GDT-II型光电特性测试仪测定光导体的光衰特性曲线。光导体各层的厚度用德国ELEKTRO-PHYSIK MINITEST 2000型智能测厚仪测量, 紫外光谱用日本岛津UV-240紫外分光光度计(氯仿溶液)测定。

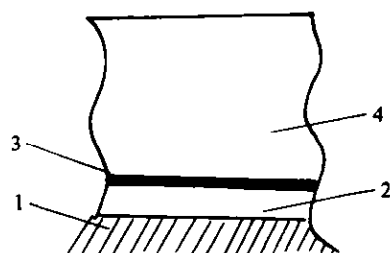


Fig.1 Cross-sectional view of P/R device
1. Aluminium Substrate; 2. Barrier Layer (BL);
3. Charge Generation Layer (CGL);
4. Charge Transport Layer (CTL)

2 结果与讨论

2.1 MG 增感 PPA 光导体组分匹配的影响

众所周知, 染料增感是提高材料光敏性的一条有效途径。采用电位放电技术研究MG增感PPA光导体的光敏性, 如图2所示。MG增感PPA作CGL层的光导体, 其光衰特性曲线(I)比未增感的光导体(曲线II)显示小的暗衰, 大的光衰, 低的残余电位, 和高的表面接受电位, 表明MG增感PPA作CGL层能使PPA光导体的光敏性大幅度提高, 孔雀石绿(MG)是聚苯乙炔新的有效增感剂。

PPA光导体的光敏性与MG含量密切相关, 如表1和图3所示, 随MG含量的增加光导体的光敏性(ΔV_i 和S)迅速增加, 但当MG含量大于PPA重量的5%后趋于平缓, 变化不大, 所以适宜的MG用量为5%PPA重。

MG增感PPA光导体中加入适量树脂可改善其粘结性能及机械性能。树脂含量及种类对光导体的光敏性有影响, 如图4所示, 当CGL层中采用PMMA树脂时(曲线I), 随其用量的增加, 光导体的光敏性(ΔV_i)下降, 而用PC树脂时, 随其含量的增加, 光敏性(ΔV_i)在PC为10%PPA重时最好, 且比采用PMMA树脂时的光敏性好得多, 所以一般在CGL层中加入10%PPA重的PC树脂。

CTL层中PC树脂的含量对光导体性能的影响如图5所示, 随PC的加入, 光导体性能(表面接受电位 V_{max} , 光衰放电量 $\Delta V_{t7}\%$, 感光灵敏度S)均有提高, 但PC的量超过PVK重的20%后, 光导体性能急剧下降。所以, 以加入10%PVK重的PC树脂即PVK:PC=10:1(重量比)时, 光导体的光敏性最好。

在MG增感PPA光导体的传输层CTL中, 除加入一定量的PC外, 还加入PVK和TPA组成的复合传输层。单用PVK作CTL, 光导体的表面接受电位低, 单用TPA作CTL, 其容易从体系中析出而引起表面脱落, 光敏性差, 然而两者结合组成复合传

输层, 可使光导体具有较好的成膜性和感光灵敏性. 图 6 例示 PVK 与 TPA 的组成比对光导体性能的影响. 可见, PVK 与 TPA 的重量比以 1:1 最适宜.

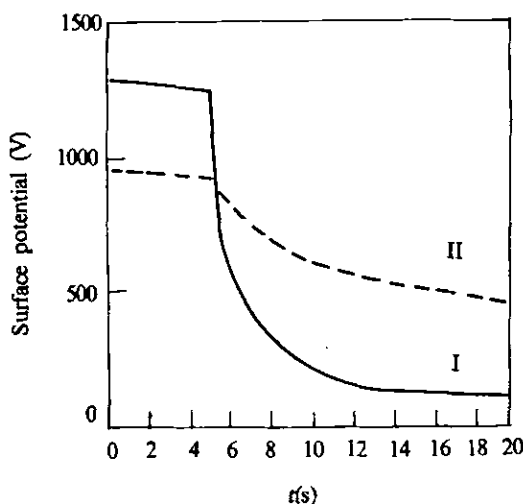


Fig.2 Typical photoinduced discharge curves (PIDC) for negatively charged P/R devices:

- (I) Al /ct-PPA:MG:PMMA /PVK:TPA:PC;
(II) Al /PPA:PMMA /PVK:TPA:PC

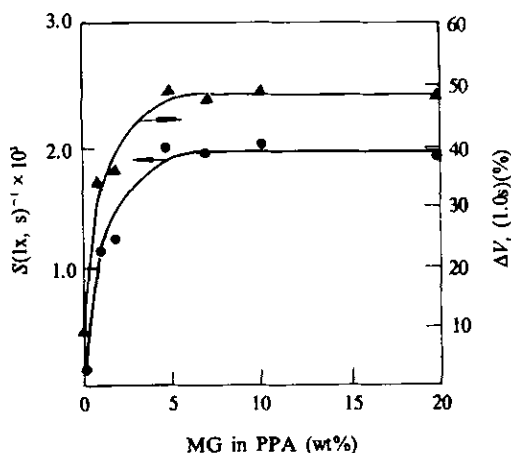


Fig.3 Effect of MG-content in CGL on the photosensitivity:

- (●) S vs. MG; (▲) ΔV_i Vs. MG. P/R device:
Al /PPA:MG:PC(100:x:10) /PVK:TPA:PC(10:10:1)

Tab.1 Photosensitivities of P/R devices with various MG-content

MG (x)	Thickness (nm)		V_{max} (v)	V_{min} (v)	RD (v/s)	$\Delta V_i(1.0s)$ (%)	$T_{1/2}$ (s)	S ($1x \cdot s$) $^{-1} \times 10^3$
	CGL	CTL						
0	1.1	18.2	953	484	5.4	9.5	9.94	0.20
1.0	0.8	17.0	832	111	8.0	34.5	1.81	1.10
2.0	0.9	19.4	769	90	8.0	36.2	1.69	1.19
5.0	0.9	18.3	1289	124	6.5	49.0	1.00	2.00
7.0	0.8	20.1	1156	95	9.7	47.4	1.06	1.90
10.0	1.0	18.2	1156	92	7.1	48.9	1.00	2.00
20.0	0.9	19.2	1070	62	11.8	47.2	1.06	1.90

a. P/R devices are the same as Fig.3. Note: Samples under 5w lamp exposure. Slant"/" indicates layer, MG:MG in PPA wt%; V_{max} : initial surface potential; V_{min} : residual surface potential; RD: dark decay; $\Delta V_i(1.0s)$: discharge (%) for 1.0s; $T_{1/2}$: half decay time, and S material photosensitivity, reciprocal of the half decay time

综上所述, MG增感PPA的光导体的适合组分匹配为: Al /ct-PPA:MG:PC (100:5:10) / PVK:TPA:PC (10:10:1).

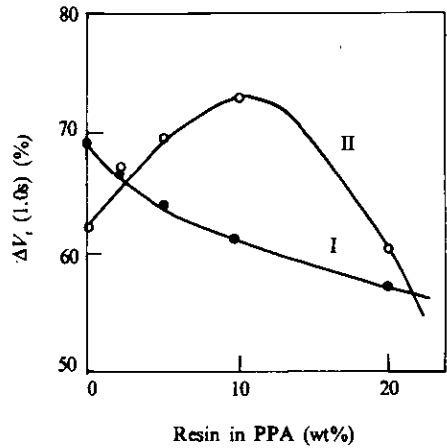


Fig.4 Effect of Resin-content in CGL on the photosensitivity:

(I) ΔV_f vs. PMMA; (II) ΔV_f vs. PC. P / R device: Al / PPA:MG:Resin (100:5:x) / PVK:TPA:PC(10:10:1)

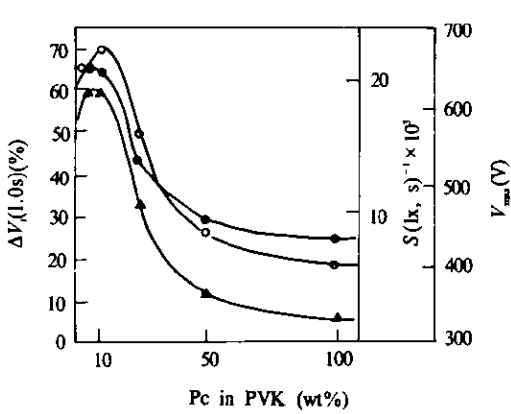


Fig.5 Effect of PC-content in CTL on the photosensitivity:

(●) ΔV_f vs. PC, (▲) S vs. PC, (○) V_{max} vs. PC. P / R device: Al / PPA:MG:PC (100:5:10) / PVK:TPA:PC (10:10:x)

2.2 光导体的构造及厚度的影响

MG 增感 PPA 光导体的构造不同, 光敏性提高的程度不同, 如表2所示六种不同构造方式的PPA 光导体, 其光敏性不同, 以第一种构造方式 (Al / CGL / CTL:Al / ct-PPA:MG:PC / PVK:TPA:PC) 的光导体显示最好的光敏性: 残余电位 V_{min} 为 83V, 暗衰 RD 为 6.5 v / s, 光衰放电量 ΔV_f (1.0s) 为 49%, 半衰时间 $T_{1/2}$ 为 1s, 感光灵敏度 S 为 $2 \times 10^{-3} (1x \cdot s)^{-1}$, 这种构造方式的特点是不需阻挡层 (BL).

以 Al / CGL / CTL 方式构造的光导体, 其光敏性对光导体各结构层厚度的依赖性如图 7 所示, 在三种不同 CGL 层厚度下 (0.8 μ m; 1.3 μ m; 2.8 μ m), 由感光灵敏度 S (图 7-1) 和放电量 ΔV_f (1.0s) (图 7-2) 随 CTL 层厚度的变化可见, CGL 层为 1 ~ 1.5 μ m, CTL 层为 15 ~ 20 μ m 时, 光导体显示好的光敏性.

2.3 MG 增感 PPA 的机理

曝光波长对 MG 增感 PPA 光导体性能的影响如图 8 所示, 在照射光波长约 620nm

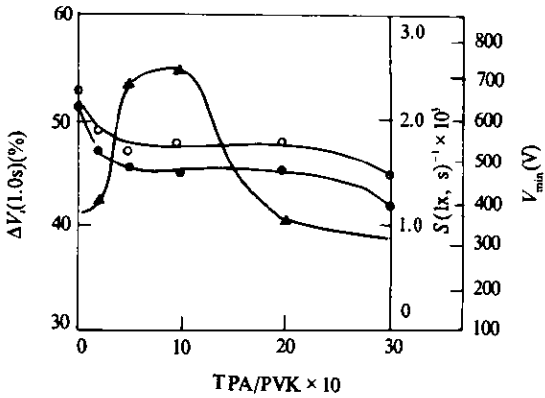


Fig.6 Effect of TPA / PVK in CTL on the photosensitivity:

(●) ΔV_f vs. TPA / PVK, (▲) V_{min} vs. TPA / PVK, (○) S vs. TPA / PVK. P / R device: Al / ct-PPA:MG:PC (100:5:10) / PVK:TPA:PC (10:x:1)

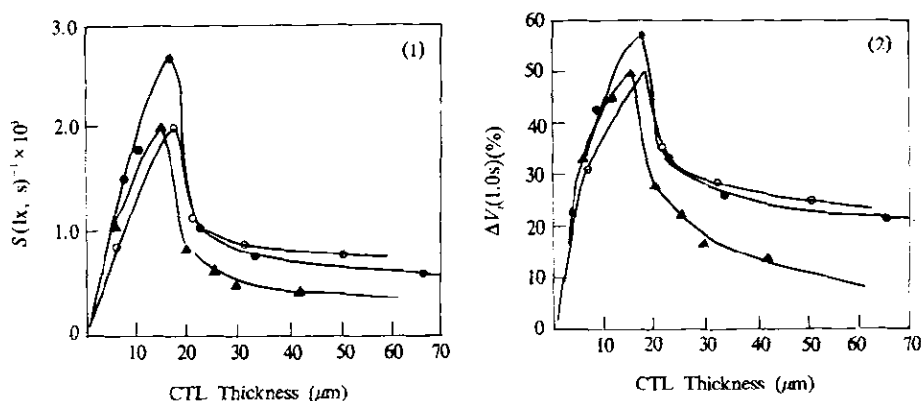


Fig.7 Effect of thickness of CTL on the photosensitivity [$S(7-1)$; $\Delta V_t(7-2)$] at different CGL thicknesses:

(○) $0.8\mu\text{m}$, (●) $1.3\mu\text{m}$, (▲) $2.8\mu\text{m}$. P/R device: Al/ct-PPA:MG:PC (100:5:10)/PVK:TPA:PC (10:10:1)

Tab.2 The Photosensitivity for P/R devices with different constitution

Structure	Thickness (μm)			V_{max} (v)	V_{min} (v)	RD (v/s)	$\Delta V_t(1.0\text{s})$ (%)	$T_{1/2}$ (s)	S ($\text{lx} \cdot \text{s})^{-1} \times 10^3$
	I	II	III						
CGL/CTL	0.9	15.3		860	83	6.5	49.0	1.00	2.00
L/CGL/CTL	2.1	2.1	15.4	889	231	7.4	32.2	2.50	0.80
CGL/CTL/BL	1.0	18.1	1.1	934	199	8.8	42.7	1.44	1.39
CTL/CGL	17.3	1.2		865	205	7.0	27.3	2.50	0.80
BL/CTL/CGL	1.0	19.3	2.1	1343	385	7.2	23.9	3.44	0.58
CTL/CGL/BL	16.9	1.2	1.0	1101	250	11.6	33.1	2.19	0.91

BL:PMMA, CGL:ct-PPA:MG:PC. CTL:PVK:TPA:PC (10:10:1)

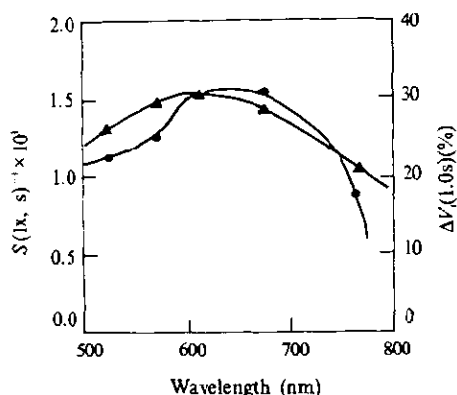


Fig.8 Effect of wavelength of exposed light on the photosensitivity:

(▲) ΔV_t vs. λ ; (●) S vs. λ . P/R device is the same as Fig.7

时, 光导体的光敏性最好, 此处正是 MG 的最大吸收区, 说明 MG 对 PPA 起有效的增感作用。

不同 MG 含量的 PPA 的紫外吸收光谱如图 9, 随 MG 含量的增加, 在 MG 的吸收位置上(622.1nm)的吸收增强, 并与 MG 含量成线性关系(图 10), 同时谱图中没出现任何不属于 PPA 或 MG 的新吸收峰, 所有吸收峰也没有发生任何位移, 这表明 MG 对 PPA 的敏化仅仅是光谱增感作用。由于 MG 的加入, 增加了光导体对红光的吸收, 使光导体曝光时获得更多的能量产生更多的光生载流子, 向激发态跃迁更容易, 从而使聚苯乙炔的光敏性得到提高。

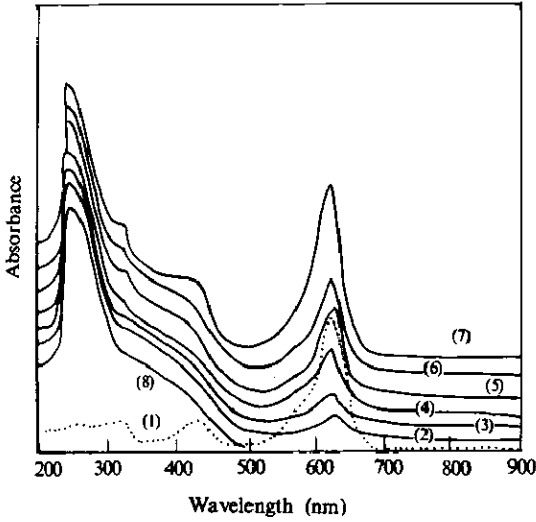


Fig.9 UV spectra of PPA-MG solutions.

MG /PPA, wt. %:

(1) MG; (2)1; (3)2; (4)5; (5)7; (6)10; (7)20; (8)PPA

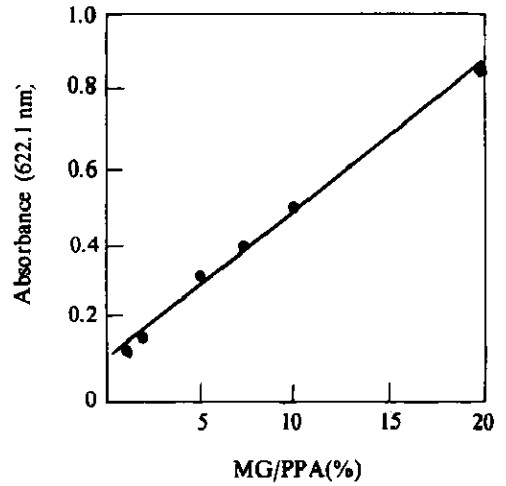


Fig.10 Absorbance (622.1nm) vs MG in PPA (wt%)

参 考 文 献

- [1] Kang E T, Ehrlich P, Bhatta A P, et al. *Macromolecules*, 1984, 17: 1020
- [2] Kang E T, Ehrlich P, Anderson W A. *Mol Cryst Liq Cryst*, 1984, 106: 305
- [3] Kang E T. *Eur Polym J*, 1985, 21(11): 919
- [4] Yang M J, Zhao J, Shen Z Q. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1989, 27(11): 3829
- [5] Yang M J, Zhao J, Zhang W D, et al. *Makromol Chem*, 1991, 192: 1255
- [6] Zhao J, Yang M J, Shen Z Q. *Polym J*, 1991, 23(8): 963
- [7] Yang M J, Xu J L, Hu Q M. *J Photochem & Photobiology, A: Chemistry*, 1995, 85: 147
- [8] 杨慕杰, 赵 健, 沈之荃. *中国稀土学报*, 1987, 5(2): 9

ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR DEVICES INCORPORATING POLYPHENYLACETYLENE SENSITIZED BY MALACHIT GREEN

YANG Mujie, XU Jinlong, HU Qingmei

(Department of Polymer Science & Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

DING Peizhang

(Department of Chemistry, Binzhou Normal College Shandong, Binzhou 256604)

Abstract The photosensitivity of electrophotographic photoreceptor (P / R) devices incorporating polyphenylacetylene (ct-PPA) sensitized with malachit green (MG) has been investigated by means of potential discharge techniques. It was found that MG is a new and powerful sensitizer for the P / R device of ct-PPA. The P / R device with Al / ct-PPA:MG:PC (100:5:10)(1 ~ 1.5 μ m) / PVK:TPA:PC(10:10:1)(15 ~ 20 μ m) appeared preferable in photosensitivity enhancement and showed good photosensitivity: initial surface potential, $V_{\max} > 700\text{V}$; residual surface potential, $V_{\min} < 50\text{V}$; darkdecay, $\text{RD} < 10\text{v} / \text{s}$; photo-discharge, $\Delta V_i > 50\%(1.0\text{s})$; half decay time, $T_{1/2} = 0.87\text{s}$, and photosensitivity, $S = 2.3 \times 10^{-3}(\text{lx} \cdot \text{s})^{-1}$. The possible mechanism of high photosensitivity in MG sensitized ct-PPA may be spectral sensitization only.

Key words ct-Polyphenylacetylene, Malachit green sensitization, Electrophotographic photoreceptor (P / R) device