

УДК 541.(64+49)

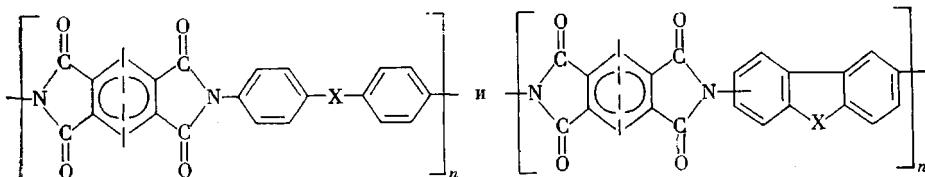
АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ КАК КОМПЛЕКСЫ
С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА

*Б. В. Котов, Т. А. Гордина, В. С. Воищев,
О. В. Колников, А. Н. Приведников*

Ароматические полииимида содержат в цепи чередующиеся структурные элементы двух типов — остатки диаминов и остатки диангидридов (дииимида), которые проявляют соответственно электронодонорные и электроноакцепторные свойства. На основании спектроскопического изучения полииимидов, модельных соединений и комплексов представлены доказательства донорно-акцепторного взаимодействия структурных элементов полиимидных цепей типа комплексов с переносом заряда.

Ароматические полииимида являются одним из наиболее важных классов высокотермостойких полимеров [1]; они обладают уникальным комплексом физико-механических свойств, неплавки, как правило, нерастворимы, обнаруживают характерное полупроводниковое поведение [2], хотя по величине удельного электрического сопротивления могут быть скорее отнесены к диэлектрикам. Одним из наиболее интересных свойств этих полимеров является их сравнительно интенсивная и, в ряде случаев, довольно глубокая окраска, которую трудно объяснить наличием сопряжения в полиимидной цепи или присутствием хромоформных групп.

В настоящей работе исследовали ароматические полииимида следующих двух структурных типов:



I : X=CH₂, O, S, NH, NCH₃, NC₆H₅ II : X=O, NH, NCH₃

Их цепи состоят из чередующихся структурных элементов различной природы — остатков диаминов и остатков диангидридов (дииимида), связанных простыми связями.

Соединения, соответствующие остаткам диаминов, известны как доноры электрона, их адабатические газофазные потенциалы ионизации изменяются от 8,5 до 6,8 эв [3] при переходе от X=CH₂ к X=NC₆H₅ в случае соединений группы I. Ранее нами было показано [4], что эти соединения в составе полиимидных цепей в значительной степени сохраняют электронодонорный характер, и соответствующие полииимида способны образовывать комплексы с переносом заряда (КПЗ) с такими низкомолекулярными акцепторами электронов как *n*-хлоранил. С другой стороны, известно [5, 6], что ароматические имиды образуют КПЗ с донорами электронов. Электроноакцепторная способность дииимида, которые являются структурными элементами полиимидных цепей, убывает в ряду: N,N'-диметилпиромеллитимид > пиромеллитимид > дииimid 3,4,3',4'-бензофенонететракарбоновой кислоты > дииimid 3,4,3',4'-дифенилсульфонететракарбоновой кислоты > дииimid 3,4,3',4'-дифенилоксидететракарбоновой кислоты. Из спектров КПЗ дифениламина с тремя пер-

выми диимидаами и *n*-хлоранилом при использовании известного абсолютного значения сродства к электрону *n*-хлоранила (2,45 эв [7]) оценено сродство к электрону этих диимидов, равное 1,75, 1,55 и 1,15 эв соответственно.

Диимиды образуют КПЗ со многими электронодонорными соединениями, соответствующими остаткам диаминов в исследованных полиимидах, при этом КПЗ доноров конденсированного строения (карбазол и др.) обнаруживают гораздо более интенсивную полосу переноса заряда, чем КПЗ соответствующих дифенильных соединений (дифениламин и др.). КПЗ N,N'-диметилпиромеллитимида состава 1:1 с карбазолом, антраценом и другими конденсированными полициклическими донорами могут быть легко получены в кристаллическом состоянии из растворов в дихлорэтане или CHCl₃, тогда как КПЗ дифениламина и других дифенильных соединений выделить из растворов не удается — наблюдается только выпадение труднорастворимого акцептора. В растворах в отличие от твердой фазы преобладают КПЗ состава 1:2, как показывают графики изомольных серий. Различие поведения конденсированных и линейных доноров при комплексообразовании следует объяснить существенно более высокими константами равновесия комплексообразования в первом случае, однако сложная стехиометрия КПЗ затрудняет количественную оценку по методу Бенеши — Гильдебранда или другому простому методу.

Таким образом, в состав цепей полиимидов входят чередующиеся элементы донорного и акцепторного характера, способные образовывать КПЗ с низкомолекулярными акцепторами и донорами электрона. Естественно предположить, что и в самих полиимидах эти структурные элементы вступают друг с другом в донорно-акцепторное взаимодействие и что этим взаимодействием объясняются окраска и некоторые другие, в частности полупроводниковые, свойства [2] полиимидов. Предположение о донорно-акцепторном взаимодействии фрагментов цепей в ароматических полиимидах впервые было высказано в работе [8] на основании сопоставления плавкости, растворимости и видимой окраски модельных имидных соединений и в нашей работе [4] на основании изучения изменений окраски полиимидов в зависимости от химической структуры цепи и изучения КПЗ полиимидов. Ниже рассмотрены результаты, подтверждающие это предположение.

Для выявления поглощения, обязанного донорно-акцепторному взаимодействию, были сняты электронные спектры поглощения* некоторых полипиромеллитимидов в УФ- и видимой областях. Так как полиимидные пленки обладают очень сильным поглощением в УФ-области, были измерены спектры нескольких очень тонких пленок, подобранных по толщине так, чтобы установить все характерные детали полного спектра. Калибровку спектра проводили по самой толстой из них, толщина которой могла быть точно измерена. В качестве примеров на рис. 1 приведены спектры полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диаминодифенилового эфира и 2,6-диаминодibenзофурана, а на рис. 2 (спектр 2) — спектр полипиромеллитимида из 3,6-диаминокарбазола (все в полулогарифмических координатах). Для сравнения на рис. 2 приведены также спектры карбазола, пиромеллитамида и модельного соединения — дикарбазилпиромеллитимида, а также КПЗ пиромеллитимида с карбазолом, измеренные в растворах.

Поглощение, которому обязана окраска полиимидов, представляет собой полосу в виде плеча сравнительно низкой интенсивности ($\epsilon \leq 1000$) и, как правило, не имеет выраженного максимума. Поэтому для установления закономерностей изменения оптического поглощения в зависимости от химического строения полимера была использована граница оптического поглощения $E_{\text{опт}}$, которая определяется пересечением оси абсцисс с касательной, проведенной в точке перегиба на длинноволновом спаде поглощения, или непосредственно экстраполяцией полулогарифмических кривых поглощения. В полипиромеллитимидах типа I, содержащих дифенильные соединения в качестве остатков диаминов, окраска изменяется от светло-желтой до глубокой темно-красной при уменьшении потенциала ионизации дифенильного соединения от 8,5 до 6,8 эв. Величины $E_{\text{опт}}$ находятся в зависимости от потенциалов ионизации, которая может быть удовлетворительно представлена прямой линией (рис. 3); на этом же графике приведены

* Спектры поглощения снимали на спектрофотометре Perkin — Elmer, модель 450.

также $E_{\text{опт}}$ для полипиромеллитимидов типа II. Отклонения от прямой в области низких потенциалов ионизации связаны, по-видимому, как со стерическими препятствиями при комплексообразовании, так и с тем, что в достаточно широком энергетическом интервале эта зависимость не должна быть строго линейной. Замена пиромеллитимида в полимерной цепи на менее электроноакцепторные диимиды приводит к смещению границы оптического поглощения в коротковолновую сторону соответственно установленному ряду акцепторной способности диимидов.

Обнаруженные зависимости $E_{\text{опт}}$ от потенциалов ионизации и сродства к электрону соответствующих структурных элементов полиимидной цепи

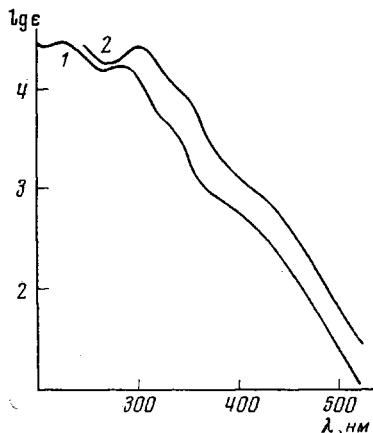


Рис. 1

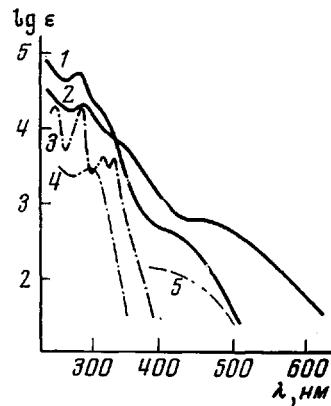


Рис. 2

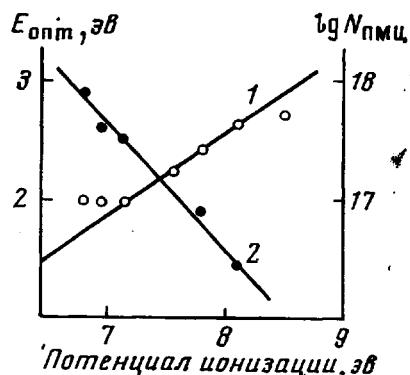


Рис. 3

Рис. 1. Спектры поглощения пленок полипиромеллитимидов на основе 4,4'-диамино-дифенилового эфира (1) и 2,6-диаминодибензофурана (2)

Рис. 2. Спектры поглощения пленки полипиромеллитимида из N,N' -бис-(3-карбазил)-пиромеллитимида (1) и 3,6-диаминокарбазола (2), карбазола (3), пиромеллитимида (4) и КПЗ пиромеллитимида с карбазолом (5) в растворе в N-метилпирролидоне

Рис. 3. Зависимость границы оптического поглощения $E_{\text{опт}}$ (1) и концентрации парамагнитных центров N_{PMC} (2) от потенциала ионизации соединений, соответствующих остаткам диамина в полиимидах

являются характерными для КПЗ и указывают на донорно-акцепторное взаимодействие в ароматических полиимидах. Ранее было показано [2], что для полипиромеллитимидов значения $E_{\text{опт}}$ совпадают с удвоенной энергией активации темновой проводимости $2E_{\text{t-2}}$, измеренной при высоких температурах, и с оптической энергией активации проводимости по Моссу $E_{\lambda_{1/2}}$ в пределах $\pm 0,15$ эВ. В целом эти величины характеризуют энергетическую щель (ширину запрещенной зоны), а их зависимость от потенциала ионизации остатка диамина в полипиромеллитимидах показывает, что полупроводниковые свойства этих полимеров определяются донорно-акцепторным взаимодействием между структурными элементами полиимидных макромолекул.

В полипиромеллитимидах наблюдается сигнал ЭПР. Зависимость логарифма концентрации парамагнитных центров от потенциала ионизации донора в полипиромеллитимидах типа I является также линейной (рис. 3),

что указывает на зависимость интенсивности сигнала ЭПР от энергии переноса заряда, поскольку акцептор в этом ряду полимеров один и тот же — пиromеллитимид, а доноры однотипной структуры.

Рассматриваемое поглощение полиимидов в видимой области может быть связано со следующими электронными переходами: 1) межмолекулярным (межцепным) переносом заряда в КПЗ, образованных акцепторными и донорными структурными элементами соседних макромолекул; 2) внутримолекулярным переносом заряда с верхней заполненной π -орбитали донорного остатка диамина на вакантные π -орбитали имидного цикла, который связан с некоторым сопряжением, возможным между этими структурными единицами. Этот последний переход в общем подчиняется тем же зависимостям от потенциала ионизации и сродства к электрону, что и межмолекулярный переход в КПЗ [9]. Поэтому разделение относительных вкладов внутри- и межмолекулярного переноса заряда в оптическое поглощение весьма затруднительно; по-видимому, в полиимидах наблюдаются оба вида переходов с переносом заряда. Вместе с тем ряд экспериментальных данных определенно указывает на образование в полиимидах межцепных КПЗ.

Во-первых, появление длинноволнового поглощения в смешанных пленках полиимидов, один из которых содержит в цепи остаток диамина, являющийся сильным донором, а другой содержит более сильный акцептор — диимид, например пиromеллитимид. Это поглощение отсутствует в каждом из полиимидов-компонентов и соответствует поглощению полипиromеллитимида с сильным донором в качестве остатка диамина, хотя его интенсивность намного ниже. Последнее обусловлено тем, что разные полиимиды вряд ли идеально смешиваются друг с другом и скорее всего образуют отдельные микрофазы.

Во-вторых, в случае полипиromеллитимидов, полученных химическим способом циклизации (в смесях уксусный ангидрид — пиридин), наблюдается более интенсивное поглощение в видимой области, чем для термически циклизованных полимеров, без существенного смещения границы оптического поглощения $E_{\text{опт}}$. Это различие нельзя объяснить разницей в степени циклизации, которая (по ИК-спектрам) весьма высока в обоих случаях, и его следует отнести к структурным изменениям, обеспечивающим в случае химически циклизованного полимера реализацию большего числа слабо экзотермичных донорно-акцепторных взаимодействий.

Модельные имидные соединения, содержащие электронодонорные заместители у атома азота, окрашены, и в их спектрах имеется протяженное длинноволновое поглощение низкой интенсивности, подобное соответствующему поглощению полиимидов. В случае модельных пиromеллитимидов это поглощение по положению и форме в основном совпадает с полосой переноса заряда соответствующего КПЗ пиromеллитимида, как это показано на рис. 2 (спектры 1 и 5) для N,N' -бис-(3-карбазил)пиromеллитимида. Для некоторых модельных имидов обнаружены две кристаллические модификации — светлоокрашенная и более интенсивно и глубоко окрашенная — переходящие друг в друга в соответствующих условиях, как это найдено в случае N -(3-карбазил)фталимида с т. пл. 228–229°. Можно предположить, что различия в свойствах двух кристаллических форм связаны с разной упаковкой молекул в кристаллах, которая в случае интенсивно окрашенной формы благоприятствует образованию КПЗ между молекулами.

Полоса поглощения, связанная с переносом заряда, в полипиromеллитимидах близка по форме к полосе переноса заряда соответствующего низкомолекулярного КПЗ, как это показано на рис. 2 (спектры 2 и 5), однако является несколько более широкой и смешена в сторону длинных волн. По-видимому, в твердом полимере имеется более широкое распределение комплексов по конформациям и межплоскостным расстояниям, чем для КПЗ в растворе, что и является причиной различий в оптическом погло-

щении. Это предположение подтверждается тем фактом, что КПЗ пиromеллитимида с карбазолом поглощает при более коротких волнах, чем КПЗ пиромеллитимида с полиимидом из 3,6-диаминокарбазола и диангидрида 3,4,3',4'-дифенилоксидтетракарбоновой кислоты. Аналогичное различие имеется в поглощении КПЗ *n*-хлоранила с карбазолом и полипиromеллитимиидом из 3,6-диаминокарбазола, что связано, вероятно, с более плотной упаковкой компонентов комплекса в твердом полимере по сравнению с раствором.

Представление об ароматических полиимидах как особом виде полимерных КПЗ открывает интересные возможности для создания полупроводниковых полимерных материалов путем направленного изменения донорных и акцепторных свойств структурных элементов полиимидной цепи и использования удобного двухстадийного метода синтеза этих полимеров. Можно надеяться, что с помощью этого подхода будут реализованы в полимерном, «пленочном» варианте многие интересные свойства различных КПЗ, известные для низкомолекулярных кристаллов. Донорно-акцепторные взаимодействия в полиимидах могут быть также использованы при объяснении механических свойств полиимидов, их теплостойкости, растворимости, структурообразования, при объяснении особенностей термодеструкции этих полимеров.

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова
Воронежский государственный университет
им. Ленинского Комсомола

Поступила в редакцию
28 IX 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Адрова, М. И. Бессонов, Л. А. Лайус, А. П. Рудаков, Полиимиды – новый класс термостойких полимеров, «Наука», 1968.
2. В. С. Воищев, О. В. Колнинов, Т. А. Гордина, Б. В. Котов, Б. И. Сажин, Б. И. Михантьев, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б16, 295, 1974.
3. В. К. Погапов, Диссертация, 1972.
4. Т. А. Гордина, Б. В. Котов, О. В. Колнинов, А. Н. Праведников, Высокомолек. соед., Б15, 378, 1973.
5. M. Choudhury, J. Phys. Chem., 66, 353, 1960.
6. N. P. Bun-Hoi, P. Yacquignon, Compt. rend., 249, 717, 1959.
7. A. L. Farragher, F. M. Page, R. C. Wheeler, Disc. Faraday Soc., 37, 203, 1964.
8. R. A. Dine-Hart, W. W. Wright, Makromolek. Chem., 143, 189, 1971.
9. Г. В. Сайдов, О. В. Свердлова, Н. Г. Бахшиев, Докл. АН СССР, 182, 638, 1968;
T. Г. Майстер, Электронные спектры многоатомных молекул, Изд-во ЛГУ, 1969.