

УДК 541.64:535.37

**СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ПОЛИ-(N,N'-бис-(ФЕНОКСИФЕНИЛ)ПИРОМЕЛЛИТИМИДА,
ИСХОДНОЙ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫХ
МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Барашков Н.Н., Семенова Л.И., Нурмухаметов Р.Н.

Проведено спектрофотометрическое исследование поглощения в области 220–500 нм пленок поли-(N,N'-бис-(феноксифенил)пиromеллитимида) и его форполимера, а также растворов ряда модельных соединений. Предложена трактовка полос поглощения в спектре полииамида. Установлено, что форполимер обладает голубой флуоресценцией, а полииамид не обнаруживает флуоресценции. Отсутствие флуоресценции предположительно объясняено высокой эффективностью процесса интеркомбинационной конверсии, что связано с наличием низколежащего уровня триплетного состояния $\pi\pi^*$ -типа. Разработан спектрофотометрический метод оценки степени циклизации.

Ароматические полииамиды, к которым относится поли-(N,N'-бис-(феноксифенил)пиromеллитимида) (I), благодаря своим исключительным механическим, диэлектрическим свойствам и высокой термостойкости нашли в последнее время широкое применение в различных областях техники [1, 2]. Для некоторых полииамидов отмечается наличие фотополупроводниковых свойств [3]. Однако спектральные свойства этих полимеров, ответственные за специфику их оптического поведения, изучены крайне недостаточно [4].

По данным, приведенным в работе [5], пленки I обладают сильным поглощением в УФ-области и заметной окраской в видимой части спектра. Авторы измерили спектр поглощения полимера I в области 200–500 нм и высказали ряд предположений о происхождении полос в этом спектре. УФ-спектры поглощения пленки I, а также некоторых модельных соединений изучали также в работе [6].

Настоящее исследование предпринято с целью выявления природы электронных переходов, ответственных за поглощение света пленками полимера I и его форполимера – полииамидокислоты (ПАК), на основе сравнительного изучения абсорбционных и люминесцентных свойств этих объектов, а также ряда модельных соединений: дифенилоксида, N,N'-диметил-пиromеллитимида (II) и N,N'-дифенилоксидпиromеллитимида (III). Кроме того, в круг задач данной работы входило выяснение пригодности спектрофотометрического метода для оценки степени циклизации ПАК в полииамид I.

Исходные растворители диоксан, тетрахлорэтан, ДМАА очищали по стандартным методикам. Дифенилоксид дважды перегоняли под вакуумом 10 тор (т. пл. 27–28°); соединение II получали из метиламина и пиromеллитового ангидрида [7]; бесцветные иглы, высажденные из хлороформа, имели т. пл. 377–378°; соединение III получали из 4-аминоdifенилового эфира и пиromеллитового ангидрида [7] (т. пл. 347–349°). Синтез ПАК проводили поликонденсацией 4,4'-диаминодифенилового эфира с пиromеллитовым ангидридом [1]. Из растворов ПАК в ДМАА отливали пленки толщиной 1–10 мкм на кварцевых подложках, которые использовали для съемки спектров поглощения или для получения пленок I. Полициклогидратацию пленок ПАК в полииамид I проводили нагреванием в атмосфере азота или в вакууме в интервале температур 165–300° в течение 15–60 мин. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометрах «Perkin – Elmer 402» и «Shimadzu». При измерении спектров поглощения растворов с концентрацией от $2 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л применяли кварцевые кюветы с толщиной поглощающего слоя от 0,1 до 2 см. Спектры флуоресценции и фосфоресценции измеряли на спектрофлуориметре «MPF-44 Perkin Elmer».

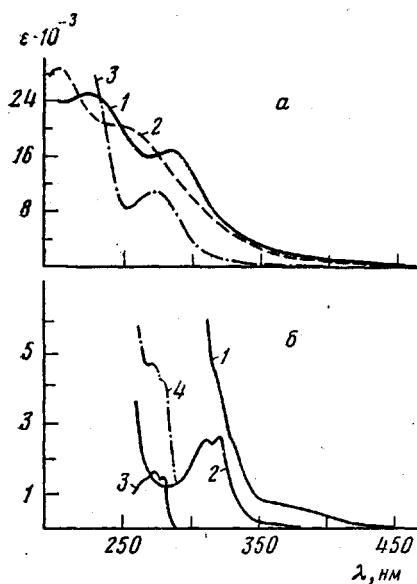


Рис. 1

Рис. 1. Спектры поглощения пленок I (1) и ПАК (2) и раствора III в диоксане (3) (а), диоксановых растворов III (1) и II (2), спиртового раствора дифенилоксида (3), а также суммарный спектр поглощения дифенилоксида и соединения II (4) (б)

Рис. 2. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) раствора III в конц. H_2SO_4 (а) и пленки ПАК (б), а также спектр фосфоресценции раствора II в диоксане (3)

На рис. 1, а приведены спектры поглощения пленок полииамида I и ПАК. Коэффициенты экстинкции оценены в расчете на элементарное звено по толщине пленки и плотности полимеров. Поглощение соединения I начинается при 500 м (ε~10) и постепенно возрастает с уменьшением длины волны до 350 нм ($\epsilon \sim 4 \cdot 10^3$), а при длинах волн < 350 нм интенсивность значительно возрастает и имеет максимумы при 285 и 230 нм. Полученный спектр соединения I совпал со спектром, приведенным в работе [5], но несколько отличается от спектра, описанного в работе [6]. Как будет показано ниже, эти различия связаны с неполнотой циклизации пленки I, исследованной в работе [6].

На основании спектроскопических правил [8], отражающих связь между строением органических молекул и их УФ-спектрами, следует предположить, что в спектре полииамида I должны присутствовать полосы, принадлежащие пиromеллитимидным и дифенилоксидным звеньям. В спектрах полииамидов должны также наблюдаться полосы, связанные с переносом заряда по цепи полимера с электронодонорного на электроноакцепторное звено. Кроме того, могут проявиться полосы, принадлежащие переходам между электронными состояниями кристалла, в том числе полосы переноса заряда между цепями.

Вопрос о том, в какой степени в спектре поглощения полииамида I сохраняются полосы, принадлежащие отдельным звеньям, решался нами на основе сравнительного изучения спектров модельных соединений II и дифенилоксида. Для выявления полос переноса заряда между дифенилоксидными и пиromеллитимидными звеньями получен спектр модели более сложного строения — имида III. На рис. 1, б сопоставлены спектры поглощения растворов дифенилоксида и соединений II и III. Там же приведена кривая, полученная сложением спектра поглощения имида II и спектра дифенилоксида, взятого с удвоенным коэффициентом экстинкции. Видно, что спектр имида III не представляет собой суперпозицию¹ полос погло-

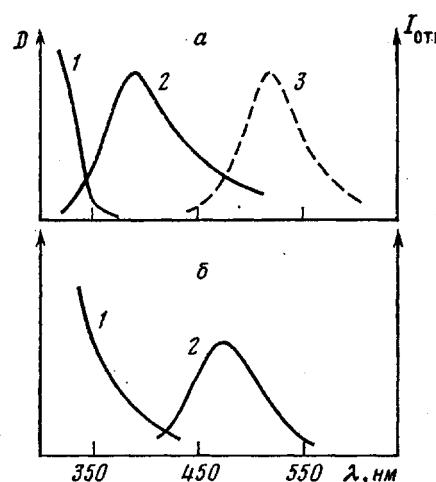


Рис. 2

¹ Значения ε увеличены в 2 раза для дифенилоксида и уменьшены в 2,5 раза для соединения III (рис. 1, а).

щения дифенилоксида и имида II. Интенсивная полоса с максимумом при 276 нм и широкая полоса с максимумом 370 нм не имеют аналога в спектрах дифенилоксида и соединения II. В то же время на длинноволновом спаде полосы 276 нм имеются два перегиба (при 314 и 328 нм), которые можно связать с полосой поглощения пиromеллитимида. По-видимому, полоса поглощения дифенилоксида также присутствует в спектре, но скрыта гораздо более интенсивной полосой. Полосы с максимумами 276 и 370 нм следует трактовать как полосы переноса заряда с дифенилоксидного на пиромеллитimidное звено. Данные по спектрам имида III в разных растворителях, в которых часть вещества присутствует в виде агрегатов, показывают, что агрегация оказывает влияние на положение и интенсивность полос поглощения этого соединения.

Спектр соединения I во многом подобен спектру модельного соединения III (рис. 1, а). Из этого следует, что поглощение полиимида своим происхождением в значительной степени обязано электронным переходам, локализованным на элементарном звене. Последнее утверждение находится в соответствии с выводами авторов работы [6]. Имеющиеся небольшие различия в поглощении модельного соединения и полиимида указывают на то, что и другие вышеуказанные типы переходов вносят некоторый вклад в спектр поглощения полимера. Однако трудно согласиться с мнением авторов работы [5] о том, что длинноволновое поглощение полиимида I связано преимущественно с межцепным переносом заряда.

Пленки I и его форполимера значительно отличаются по люминесцентным свойствам: полиимид не люминесцирует, а форполимер обладает голубой флуоресценцией, спектр которой приведен на рис. 2, б. Модельные димины оказались, как и фталимид [9], нефлуоресцирующими. Замороженный раствор II подобно фталимиду обладает длительной фосфоресценцией ($\tau=0,45$ с). Спектр зеленой фосфоресценции диоксанового раствора II при 77 К приведен на рис. 2, а. Заметной фосфоресценции имида III зафиксировать не удалось.

Ранее [9] отсутствие флуоресценции и яркая фосфоресценция фталимида была объяснена на основе предположения о том, что $T_{\pi\pi^*}$ -уровень этой молекулы лежит несколько ниже флуоресцентного $S_{\pi\pi^*}$ -уровня. Благодаря такому расположению возбужденных уровней флуоресценция у фталимида подавлена конкурирующим процессом интеркомбинационной $S_{\pi\pi^*} \rightsquigarrow T_{\pi\pi^*}$ конверсии, что в свою очередь способствует заселению более низколежащего $T_{\pi\pi^*}$ -уровня, ответственного за наблюданную фосфоресценцию. Аналогичная ситуация должна иметь место в молекуле II. Далее отсутствие флуоресценции у имида III также, по-видимому, связано с эффективным процессом интеркомбинационной конверсии $S_{\pi\pi^*} \rightsquigarrow T_{\pi\pi^*}$. Молекула III относится к молекулам цепочечного строения, для которых характерно подавление фосфоресценции безызлучательными процессами [8]. Подтверждением предложенного объяснения отсутствия флуоресценции у имидов II и III служат люминесцентные данные по кислым растворам этих соединений. Известно, что в кислой среде n -электроны гетероатомов молекул связываются вследствие протонирования, благодаря чему уровни $\pi\pi^*$ -типа резко повышаются и перестают оказывать тушающее действие на флуоресценцию. Растворы II и III в серной кислоте обладают яркой флуоресценцией. Спектр флуоресценции кислого раствора III приведен на рис. 2, а.

Выше уже отмечалось, что соединения I и III характеризуются сходством их электронно-возбужденных состояний. Это служит основанием считать, что природа тушения флуоресценции полиимида та же, что и в модельном соединении III.

Изменения в спектре поглощения, которые наблюдаются при поликлиодегидратации ПАК в полиимид I, подобны тем, что имеют место при таутомерном превращении молекул. Поэтому для оценки степени циклизации можно было воспользоваться спектрофотометрическими методами, которые применяются для расчета таутомерного равновесия [10]. Однако в данном случае применение этих методов затруднено тем, что при термической поликлиодегидратации могут изменяться как толщина исходных

пленок, так и концентрация оптических центров. По этой причине представлялось целесообразным выразить величину степени циклизации через относительные спектрофотометрические параметры, отражающие характерные признаки спектров полииамида и фортополимера. Таким параметром может служить отношение оптических плотностей, измеренное для анализируемой пленки, при таких двух длинах волн, при которых значение ϵ ПАК и полииамида I заметно различаются. Степень циклизации i представим как отношение концентрации оптических центров поглощения, принадлежащих макромолекулам I, c_{II} к суммарной концентрации центров ПАК и полииамида I c_0

$$i = c_{\text{II}}/c_0$$

Концентрация оптических центров, принадлежащих звеньям фортополимера

$$c_{\text{ПАК}} = (1-i)c_0$$

Представим отношение оптических плотностей для анализируемой пленки, взятое на длинах волн λ_1 и λ_2 , через коэффициенты экстинкции в виде

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{i\epsilon_2^{\text{II}} + \epsilon_2^{\text{ПАК}} - i\epsilon_2^{\text{ПАК}}}{i\epsilon_1^{\text{II}} + \epsilon_1^{\text{ПАК}} - i\epsilon_1^{\text{ПАК}}}, \quad (1)$$

где ϵ_1^{II} , $\epsilon_1^{\text{ПАК}}$, ϵ_2^{II} и $\epsilon_2^{\text{ПАК}}$ — коэффициенты экстинкции полииамида и фортополимера при соответствующих длинах волн. Далее, выразив ϵ_2^{II} и $\epsilon_2^{\text{ПАК}}$ через коэффициенты экстинкции на длине волн λ_1 , $\epsilon_2^{\text{II}} = K_{\text{II}}\epsilon_1^{\text{II}}$ и $\epsilon_2^{\text{ПАК}} = K_{\text{ПАК}}\cdot\epsilon_1^{\text{ПАК}}$ и приняв $\epsilon_1^{\text{ПАК}} = \alpha\epsilon_1^{\text{II}}$, преобразуем формулу (1)

$$\frac{D_2}{D_1} = \frac{iK_{\text{II}} + \alpha K_{\text{ПАК}} - i\alpha K_{\text{ПАК}}}{i + \alpha - i\alpha}$$

Для оценки степени циклизации в данном образце достаточно измерить отношение оптических плотностей D_2/D_1 , которое обозначим через β . Действительно, разрешив это уравнение относительно i , получим

$$i = \frac{1}{1 - \frac{K_{\text{II}} - \beta}{\alpha(K_{\text{ПАК}} - \beta)}} \quad (2)$$

Для случая, когда λ_1 соответствует изобестической точке ($\alpha=1$), записанное выражение (2) примет более простой вид

$$i = \frac{K_{\text{ПАК}} - \beta}{K_{\text{ПАК}} - K_{\text{II}}}$$

Как следует из приведенных соотношений, для исходного фортополимера ($\beta=K_{\text{ПАК}}$) $i=0$, а для полииамида ($\beta=K_{\text{II}}$) $i=1$.

При выборе λ_1 следует принять во внимание, что полоса с $\lambda_{\text{макс}}=255$ нм в спектре ПАК лежит в области минимума спектра поглощения соединения I ($\lambda_{\text{мин}}=262$ нм). Поэтому в качестве λ_1 возьмем 262 нм. В качестве λ_2 целесообразно выбрать максимум 285 нм в спектре полииамида I: коэффициент экстинкции ПАК на этой длине заметно ниже, чем для соединения I. Оценка K_{II} , $K_{\text{ПАК}}$ и α для коэффициентов экстинкции на указанных длинах волн дает значения 1,07; 0,73 и 1,16 соответственно.

Для апробации метода были специально изготовлены образцы, которые различались по степени циклизации. Они были получены термообработкой пленок ПАК, нанесенных на кварцевую подложку путем выдерживания их в течение 15 мин в атмосфере N_2 при 167, 210, 228 и 254°. Степень циклизации пленок ПАК, подвергнутых термической полициклогидратации в исходных условиях, была ранее оценена методом ИК-спектроскопии [1]. Результаты этих оценок сопоставлены на рис. 3 с оценками, выполненными при помощи соотношения (2). Из рисунка видно, что результаты, полученные двумя разными методами, хорошо коррелируют между собой. Имеющееся несовпадение между абсолютными значениями i , по-видимо-

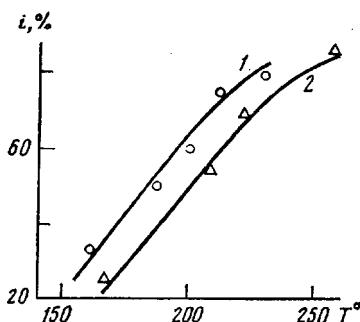


Рис. 3. Оценка степени циклизации пленок ПАК, подвергнутых полициклогидратации при различных температурах, по ИК- (1) и УФ-спектруму (2)

му, объясняется тем, что в работе [1] авторы приводили пленки ПАК к «стандартному исходному состоянию», подвергнув их термообработке при 160° в течение 5 мин. Достигнутая при этом степень циклизации (~10%) не учитывалась при дальнейшей термообработке пленок.

В заключении определим степень циклизации пленки I, спектр которой приведен в работе [6]. Оценка величины коэффициента β для этого спектра дает значения от 0,90 до 0,96, что соответствует значениям i от 0,54 до 0,70. Таким образом, спектральные данные, приводимые в работе [6], относятся к частично имидизованному полимеру. С учетом этого должны быть пересмотрены некоторые выводы работы [6]. Следует отметить, что УФ-спектроскопия оказывается более информативным методом исследования ПАК и полииамида I, чем ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния, широко применяемые в настоящее время для изучения подобных объектов. Электронные спектры поглощения позволяют легче заметить ошибки, источником которых может быть неполная циклизация или наличие примесей. УФ-спектрометрический метод может оказаться эффективным средством исследования полициклогидратации ПАК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Дайус Л. А., Рудаков А. П. Полииамиды – новый класс термостойких полимеров. М.: Наука, 1968, с. 40, 160.
 2. Котон М. М., Бессонов М. И., Сазонов Ю. Н. Пласт. массы, 1981, № 5, с. 21.
 3. Воищев В. С., Колников О. В., Гордина Т. А., Котов Б. В., Сажин Б. И., Михантьев В. И., Праведников А. Н. Высокомолек. соед., Б, 1974, т. 16, № 4, с. 295.
 4. Барашков Н. Н., Семенова Л. И. В кн.: Тез. докл. Всес. конф. молодых ученых «Современные проблемы физической химии». М.: 1980, с. 23.
 5. Котов Б. В., Гордина Т. А., Воищев В. С., Колников О. В., Праведников А. Н. Высокомолек. соед., А, 1977, т. 19, № 3, с. 614.
 6. Ishida H., Wellinghoff S. T., Baer E., Koenig J. L. Macromolecules, 1980, v. 13, № 4, p. 826.
 7. Dine-Hart R. A., Wrigth W. W. Macromolec. Chem., 1971, v. 143, p. 189.
 8. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция органических соединений. М.: Химия, 1971, с. 25, 53, 166.
 9. Нурмухаметов Р. Н., Белайч И. Л., Шигорин Д. Н. Ж. физ. химии, 1967, т. 41, № 8, с. 1928.
 10. Берштейн И. Я., Каминский Ю. Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975, с. 186.
- Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
3.III.1982

ABSORPTION AND LUMINESCENCE SPECTRA OF POLY(*N,N'-bis-(PHENOXYPHENYL)PIROMELLITEIMIDE*), INITIAL POLYAMIC ACID AND SOME MODEL COMPOUNDS

Barashkov N. N., Semenova L. I., Nurmukhametov R. N.

Summary

The spectrophotometric study of absorption in the 220-250 nm region of films of poly(*N,N'-bis-(phenoxyphenyl)pyromelliteimide*) and its prepolymer as well as of solutions of some model compounds has been accomplished. The characteristic differences between spectra of polyimide and prepolymer were observed. Prepolymer unlike polyimide was shown to have the blue fluorescence. The absence of fluorescence in polyimide was explained by the high efficiency of the intercombination process related with the existence of low level of triplet state of $n\pi^*$ type. The spectrophotometric method of the evaluation of the degree of cyclization was worked out.