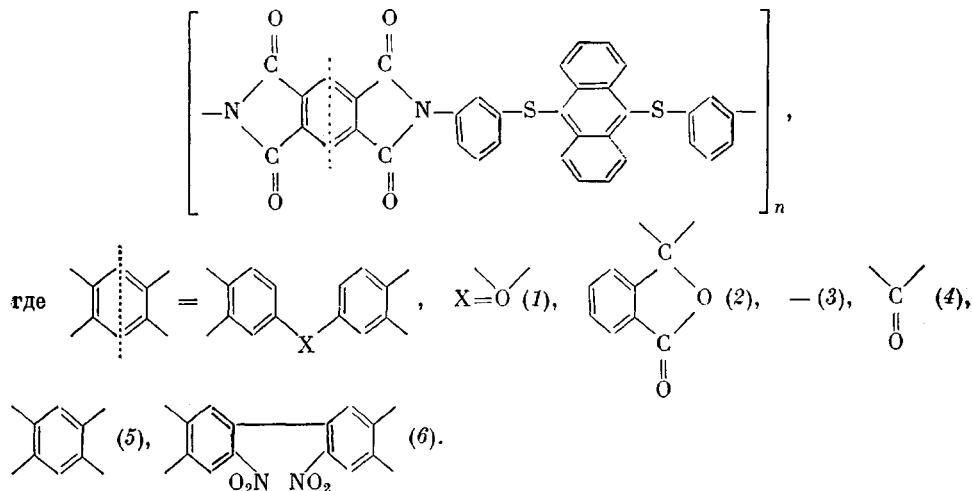


ЭКСИПЛЕКСНАЯ ПРИРОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДАХ

Капустин Г. В., Тилица В. Ж., Берендеев В. И.,
Мостовой Р. М., Нейланд О. Я., Котов Б. В.

Цепи ароматических полиимидов состоят из чередующихся структурных элементов различной электронной природы — электроноакцепторных диимидных фрагментов [1] и ариленовых остатков диаминов, имеющих, как правило, электронодонорный характер [2]. Предполагается, что в ПИ осуществляется межцепное донорно-акцепторное взаимодействие этих структурных элементов по типу комплексов с переносом заряда (КПЗ) [2—4]. В настоящее время, однако, отсутствуют экспериментальные подходы, позволяющие различить внутри- и межмолекулярные взаимодействия в данных полимерах, несмотря на большое количество данных, косвенно указывающих на образование в ПИ межцепных КПЗ [3, 4].

Спектры люминесценции КПЗ характеризуются обычно широкой бесструктурной полосой с большим по сравнению с молекулярной люминесценцией стоксовым сдвигом и линейной зависимостью положения максимума от сродства к электрону акцептора и потенциала ионизации донора в ряду однотипных КПЗ. Такая люминесценция может наблюдаться и в том случае, когда донор и акцептор не образуют стабильных КПЗ в основном состоянии; в этом случае ее источником являются возбужденные состояния с переносом заряда — эксиплексы [5, 6], по своей природе не отличающиеся от возбужденных состояний КПЗ. С целью изучения возможности образования эксиплексов в ароматических ПИ в настоящей работе исследована люминесценция ряда ПИ, содержащих в цепи в качестве остатка диамина один и тот же электронодонорный люминофор — 9,10-бис-(фенилтио)антрацен (БФТА)



Особенностью химического строения приведенных ПИ является *мета*-присоединение диимидных фрагментов и остатка БФТА, а также наличие мостикового атома серы, что исключает возможность π-электронного сопряжения между этими структурными элементами полимерной цепи, предполагаемого в некоторых работах [7, 8] для объяснения оптических свойств ароматических ПИ. Тем самым исключается и возможность внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия.

Исследованные ПИ были синтезированы из 9,10-бис-(*m*-аминофенилтио)антрацена и соответствующих диангидридов тетракарбоновых кислот низкотемпературной поликонденсацией в N-метилпирролидоне с последующей термической циклизацией в вакууме при 300°. Исходный диамид был получен по методике [9], т. пл. 258–259°. Несмотря на тщательную чистку исходных мономеров, достигнутые η_{sp} 0,5%-ных растворов промежуточных полiamидокислот составляли 0,2–0,3 дL/g; тем не менее все синтезированные ПИ образовывали достаточно прочные пленки на кварцевых подложках. В работе использовали также растворимые карбовые ПИ, полученные из этих же диангидридов и анилинфталапина соответственно [10]; значения E_a этих ПИ оценены ранее [1] из полярографических данных и по величине совпадают с E_a соответствующих N,N'-дифенилдиимидов. Модельный БФТА синтезировали также согласно [9], т. пл. 211–213°.

Спектры люминесценции пленок ПИ, а также спектры возбуждения люминесценции измеряли на спектрофлуориметре «Perkin – Elmer MPF-44»; спектры поглощения — на спектрофотометре «Shimadzu UV-365», толщину пленок определяли с помощью микропротерометра МИИ-4.

Спектры поглощения и люминесценции растворов модельного БФТА в толуоле при различных концентрациях представлены на рис. 1; здесь же приведен спектр люминесценции поликристаллического образца БФТА. Можно видеть, что при концентрации БФТА $\sim 10^{-5}$ моль/л и ниже (вплоть до 10^{-7} моль/л) спектр люминесценции представляет собой простую асимметричную полосу с максимумом при 458 нм и слабо выраженным плечом при 470 и 480 нм. Повышение концентрации до 10^{-2} моль/л приводит к смещению максимума до 473 нм, т. е. в область этого плеча. Спектр поликристаллического образца характеризуется полосой с еще более смещенным максимумом при 496 нм. Длинноволновое смещение максимума люминесценции при увеличении концентрации и переходе к твердому образцу можно интерпретировать как изменение молекулярной люминесценции в разбавленных растворах на преимущественно эксимерную [11]; это предположение требует более детального исследования. Положение максимума люминесценции не зависит от полярности растворителя.

Спектры поглощения пленок ПИ-1—ПИ-5 (рис. 2) в основном подобны спектру БФТА (рис. 1) и имеют примерно такую же колебательную структуру; при увеличении E_a диимидов в полимерной цепи наблюдается длинноволновое смещение слабого хвостового поглощения и увеличение интенсивности основного поглощения. Исключение составляет ПИ-6, в спектре которого слабо выраженная колебательная структура, характерная для БФТА, наложена на интенсивное хвостовое поглощение, простирающееся вплоть до 650 нм; этот ПИ содержит в цепи диимидные фрагменты с наиболее высоким значением E_a [1]. Полученные результаты можно объяснить следующим образом: в ПИ-1—ПИ-5 слабое хвостовое поглощение, по-видимому, следует отнести к межцепному донорно-акцепторному взаимодействию, слабо проявляющемуся в этих ПИ; в случае ПИ-6, возможно, имеет место резкое усиление донорно-акцепторного взаимодействия из-за появления электроноакцепторных групп NO₂ в центре диимидного фрагмента, однако это предположение требует дополнительного исследования.

Спектры люминесценции всех пленок ПИ характеризуются широкой бесструктурной полосой, максимум которой закономерно смещается в длинноволновую область при увеличении E_a диимидного фрагмента (рис. 2), при этом одновременно наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции. Интенсивной люминесценцией выделяются ПИ-1 и ПИ-2, имеющие диимидные фрагменты с наименьшими значениями E_a [1]; максимумы спектров люминесценции этих ПИ практически совпадают с максимумом люминесценции поликристаллического БФТА (рис. 1). Как и в случае БФТА, положение максимума люминесценции растворимого ПИ-2 практически не изменяется при замене слабополярного растворителя (1,1,2,2-тетрахлорэтана) на высокополярный метилпирролидон. Эти данные позволяют предположить преимущественно эксимерный характер люми-

несценции для ПИ-1 и ПИ-2. Пленки промежуточных ПАК также обнаруживают интенсивную люминесценцию с максимумом при 485 нм независимо от использованного для их получения диангидрида.

Энергии максимумов люминесценции всех пленок ПИ линейно зависят от E_a исходных диангидридов (рис. 3), что можно рассматривать как

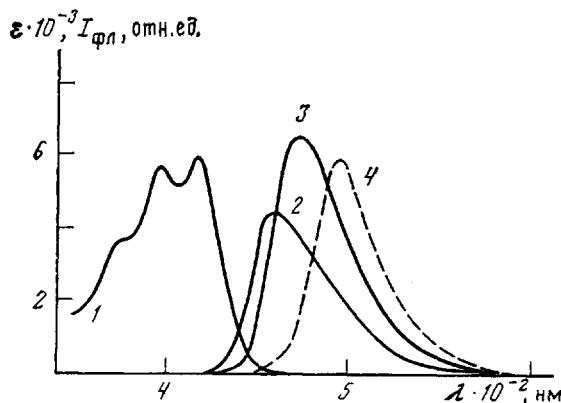


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и люминесценции (2–4) 9,10-бис-(фенилтио)антрацена. Спектры 1–3 измерены для растворов в толуоле, концентрация БФТА 10^{-5} (2), 10^{-2} моль/л (3). Спектр 4 относится к поликристаллическому БФТА

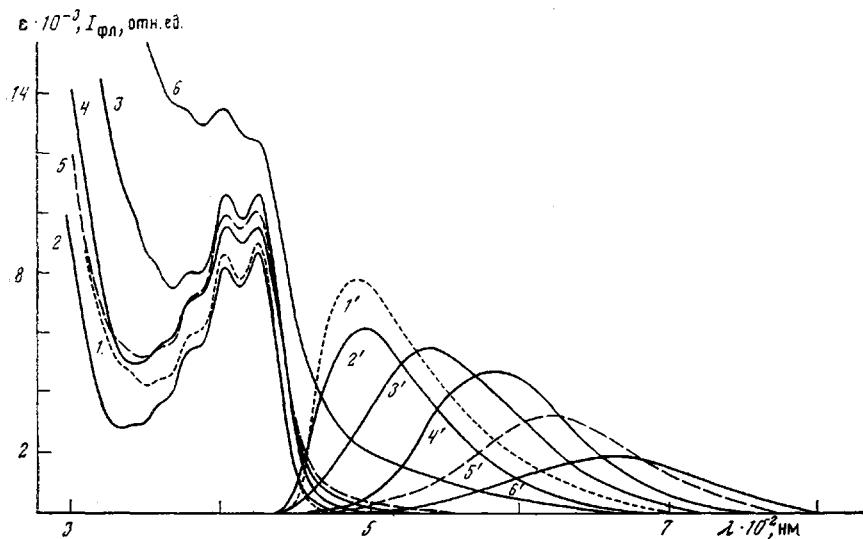
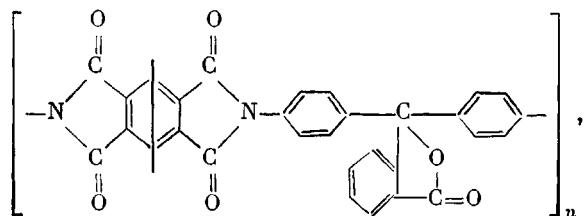


Рис. 2. Спектры поглощения (1–6) и люминесценции (1'–6') пленок полиимидов на основе 9,10-бис-(*m*-аминофенилтио)антрацена. Номера спектров соответствуют обозначениям ПИ полиимидов в тексте. Интенсивность спектров люминесценции пленок 1' уменьшена в 10, 2' – в 10 и 3' – в 2,5 раза

указание на эксиплексную природу ответственных за люминесценцию возбужденных состояний в этих ПИ. В ПИ-1 и ПИ-2 энергетические уровни эксиплексного и эксимерного состояний, по-видимому, близки и преимущественно проявляется интенсивная эксимерная люминесценция. Для ПИ-3 и ПИ-6 эксиплексное состояние характеризуется более низкой энергией, и в этих случаях эксимерное свечение подавляется.

С целью доказательства межмолекулярного характера эксиплексов в исследуемых ПИ были изучены спектры люминесценции пленок раство-

римых кардовых ПИ общей структуры



содержащих такие же диимидные фрагменты в цепи, как и исследуемые ПИ, в присутствии добавок БФТА или растворимого ПИ-1. Сами карбодиевые ПИ обнаруживают слабую люминесценцию в более коротковолновой области, чем все исследуемые ПИ. В присутствии 5—10 вес. % БФТА или ПИ-1 эта люминесценция полностью подавляется и заменяется люминесценцией эксиплексного характера, энергетические максимумы которой

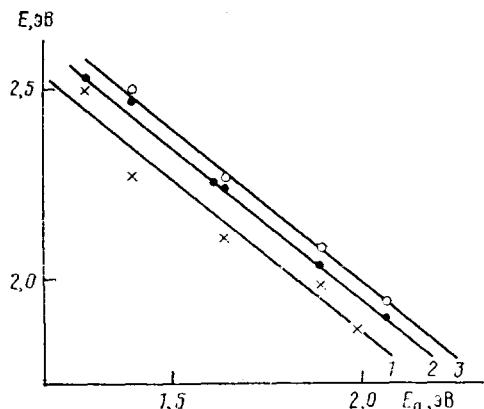


Рис. 3. Зависимости энергии максимумов люминесценции от сродства к электрону: 1 — для ПИ на основе 9,10-бис-(*m*-аминофенилтио)антрацена; 2, 3 — для смесей кардовых ПИ с БФТА (2) и ПИ-1 (3)

линейно зависят от E_a диангидридов, использованных для получения кардовых ПИ (рис. 3). В смешанных пленках не проявляется также люминесценция БФТА и ПИ-1. Характер спектров люминесценции пленок кардовых ПИ, содержащих добавки БФТА или ПИ-1, и положение их максимумов практически идентичны спектрам и максимумам люминесценции ПИ-1—ПИ-5. Эти данные могут рассматриваться как доказательство межмолекулярного характера комплексных состояний в исследуемых ПИ.

Интересно отметить, что и в самих кардовых ПИ наблюдаемая слабая люминесценция также, по-видимому, является эксиплексной, на что указывает линейная зависимость энергии ее максимумов от E_h исходных диангидридов. Следует заметить, что в кардовых ПИ приведенной выше структуры донорно-акцепторное взаимодействие в спектрах поглощения не обнаруживается, вероятно, из-за отсутствия отчетливо выраженных донорных структурных элементов в полимерных цепях и значительных стерических затруднений для комплексообразования.

На основании полученных результатов и их обсуждения можно сделать вывод о том, что образование эксплексных состояний является вообще характерным для ароматических ПИ, содержащих в цепи донорные и акцепторные структурные элементы, т. е. для большинства известных ПИ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пебалк Д. В., Спасибин Ю. Л., Котов Б. В., Выгодский Я. С., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 242. № 3. С. 625.
 2. Гордина Т. А., Котов Б. В., Колнинов О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 375.

3. Вощев В. С., Колников О. В., Гордина Т. А., Котов Б. В., Сажин Б. И., Михантьев Б. И., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 4. С. 295.
4. Котов Б. В., Гордина Т. А., Вощев В. С., Колников О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
5. Beens H., Knibbe H., Weller A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 3. P. 1183.
6. Mataga N., Ottolenghi M. // Molecular Association/Ed. by Foster R. V. 2. New York; San Francisco, 1979. Р. 2.
7. Биксон Б. Р., Фрейманис Я. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 69.
8. Каган Г. И., Кособуцкий В. А., Беляков В. К., Тараканов О. Г. // Химия гетероциклических соед. 1972. № 8. С. 1048.
9. Тилика В. Ж., Нейланд О. Я. А. с. 1011638 СССР // Б. И. 1983. № 14.
10. Виноградова С. В., Выгодский Я. С., Воробьев В. Д., Чурочкина Н. А., Чудина Л. И., Спирин Т. Н. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 3. С. 506.
11. Балтрап Дж., Кайл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М., 1978. С. 132.

Научно-исследовательский
физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
25.XI.1987

Рижский политехнический институт
им. А. Я. Пельше

УДК 541.64:532.77

ВЗАИМОСВЯЗЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ И АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОЛИГО- И ПОЛИКАРБОНАТОВ В СМЕШАННЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Богородская М. А., Ким В., Фролов Ю. Г.,
Матюхина О. С., Голланд А. Э.

При рассмотрении механизма процесса межфазной поликонденсации бисфенола А с фосгеном обычно принимается, что растущий олигомерный ион локализован на границе раздела водная щелочь — органический растворитель [1], причем его поверхностная активность g определяется составом водной фазы и природой растворителя [2—4]. Однако данные об адсорбции ПК и олигомеров на жидких границах раздела фаз практически отсутствуют.

В настоящей работе излагаются результаты исследования гидродинамических и адсорбционных свойств ПК и олигомеров в зависимости от состава органической фазы и температуры.

Таблица 1

Характеристики ПК

Образец	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$
ПК-1	11,9	33,1	61,9
ПК-2	12,0	40,4	76,0
ПК-3	30,7	146,0	247,0

Использовали промышленные образцы ПК, ММР которых, определенные методом ГПХ [5], приведены в табл. 1. Олигомеры со средней $M=2 \cdot 10^3$ различались по составу функциональных групп: А — гидроксилсодержащий олигомер, В — олигомер со смешанными функциональными группами, С — хлорсодержащий олигомер. Органические растворители — метиленхлорид (МХ) и хлорбензол (ХБ) — перегнанные.

Межфазное натяжение определяли методом взвешивания капли [6]. Величину избыточной адсорбции Г рассчитывали по уравнению Гиббса. Вязкость растворов ПК измеряли на вискозиметре Хепплера.