

УДК 541.64:543.422.6

## ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ И ПОЛИИЗОИМИДОВ

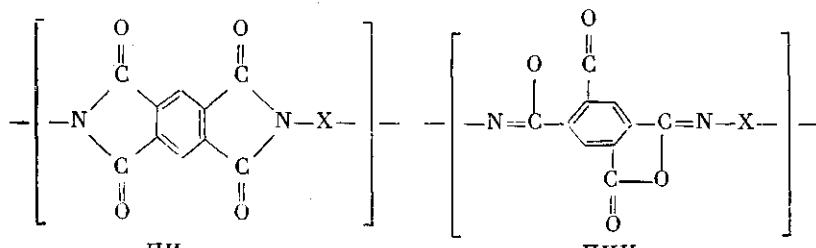
Нурмухаметов Р. Н., Лихачев Д. Ю., Лавров С. В.,  
Кардаш И. Е.

Изучены электронные спектры поглощения и люминесценции ароматических полиимидов, полиизоимидов и ряда молекулярных соединений, моделирующих фрагменты цепи полиизоимидов. Показано влияние химического строения на их спектральные характеристики. Объяснены причины характерной для полиимидов окраски. Показана возможность применения электронной спектроскопии для изучения термической изомеризации полиизоимидов в полиимиды.

Для большинства ароматических ПИ характерна интенсивная окраска. Вопрос о природе электронных переходов, ответственных за появление окраски, привлекал внимание ряда исследователей [1–5]. По мнению авторов работ [1–3], таким переходом является перенос заряда в комплексах, образованных межмолекулярным взаимодействием полимерных цепей. Авторы работ [4, 5] связывают окраску ПИ с переходом, в результате которого происходит перенос заряда вдоль цепи полимера от электронодонорного фрагмента звена к электроноакцепторному. Помимо этого, окраска ПИ, по-видимому, может быть обусловлена наличием в полимере дефектных звеньев, способных поглощать свет в более длинноволновой области спектра по сравнению с имидными структурами. Примером такого рода дефектов могут быть изоимидные звенья, существенное количество которых содержится в ПИ, получаемых химической циклизацией полiamидокислот (ПАК) [6, 7]. Нельзя полностью исключать возможность образования изоимидных звеньев и при термической циклизации ПАК [8].

Однозначный ответ о природе окраски ПИ может быть получен в результате определения абсорбционных свойств каждого из предполагаемых типов электронных переходов и их вклада в спектральные характеристики ПИ.

В связи с этим нами были исследованы спектры поглощения и люминесценции ПИ и полиизоимидов (ПИИ) различного строения



где  $X = -\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-$  (I),  $- \text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$  (II),  $- \text{C}_6\text{H}_4-$  (III),  
 $- \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$  (IV),  
а также ряда низкомолекулярных изоимидов, моделирующих различные части цепи ПИИ.

ПИ получали термической и химической циклизацией соответствующих ПАК [9, 10]. Концентрированный раствор ПАК разбавляли до концентрации 1–3 вес.%, наносили на кварцевые пластинки, сушили в вакууме 3 ч при 30–40° и подвергали термической (до 350°) или химической (уксусный ангидрид – пиридин – бензол, 24 ч)

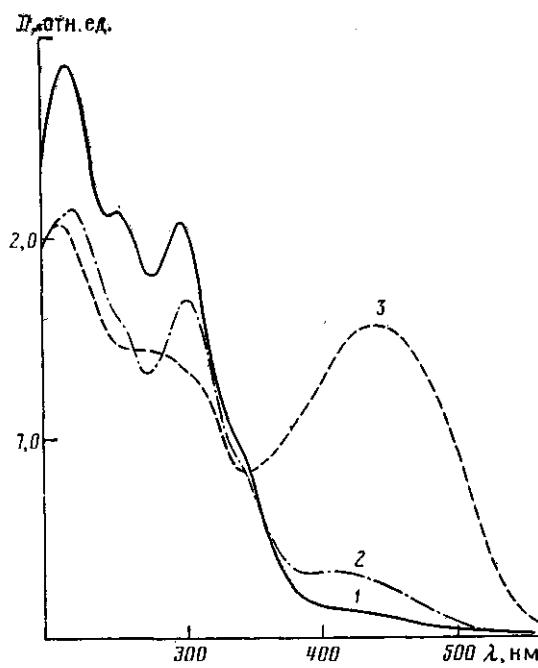


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ПИ-IV, полученного термической (1) и химической циклизацией ПАК (2), а также ПИИ-IV (3)

циклизации. ПИИ получали обработкой пленок ПАК трифтогруксусным ангидридом в течение 24 ч.

Исходные мономеры и растворители очищали по методикам, описанным в работе [11].

Термическую твердофазную изомеризацию ПИИ в ПИ проводили в вакууме, записывая спектры через определенные промежутки времени.

Для записи электронных спектров ПИИ, набухших в серной кислоте, кварцевые пластиинки с пленкой помещали в кварцевую кювету, заполненную серной кислотой.

Модельные изоимиды получали обработкой растворов или суспензий соответствующих амидокислот в тетрагидроуране трифтогруксусным ангидридом [12, 13]. Порошки изоимидов отфильтровывали, промывали раствором триэтиламина в бензоле, сухим бензолом и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Содержание изоимидных звеньев в полимерах определяли методом ИК-спектроскопии [6].

УФ- и ИК-спектры записывали на спектрофотометрах «Perkin – Elmer 554», «Shimadzu IR-435» соответственно. Спектры люминесценции записывали на спектрометре СДЛ-1, возбуждение лампой ДКСШ-1000 через монохроматор МДР-12.

Ввиду низкой гидролитической стабильности ПИИ и модельных изоимидов образцы готовили непосредственно перед записью спектров.

Отличительной чертой электронных спектров поглощения ПИ, в том числе и исследованных нами, является то, что они простираются на значительную часть видимой области (длинноволновый край приходится на 550–600 нм), а их интенсивная полоса с отчетливым максимумом лежит в области 280–300 нм (рис. 1, таблица). Происхождение последней связано с возбуждением π-электронов пиromеллитимидного фрагмента [14]. Медленно спадающее с увеличением длины волны поглощение в диапазоне волн от 300 до 600 нм (рис. 1) следует приписать электронным переходам, полосы которых сливаются в одну очень широкую полосу. Один из них

#### Положение длинноволновых максимумов полос поглощения пленок ПИ и ПИИ

Полимер	$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм		Полимер	$\lambda_{\text{макс.}}$ , нм	
	ПИ	ПИИ		ПИ	ПИИ
I	272	362	III	282	439
II	285	415	IV	296	445

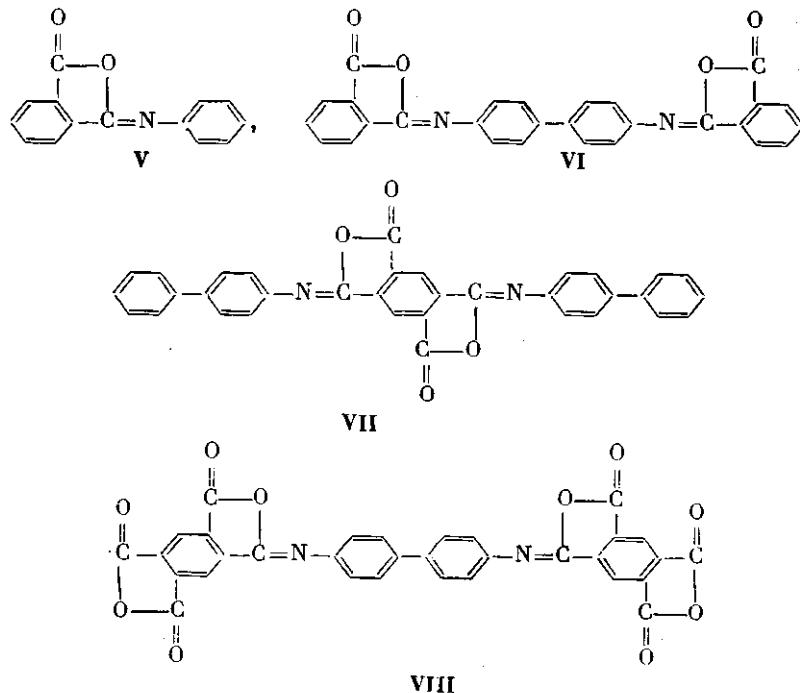
представляет собой внутрицепной перенос заряда с электронодонорного фрагмента, каковым является остаток диамина, на электроноакцепторный циромеллитимидный фрагмент. О наличии такого перехода в области 300–400 нм свидетельствуют спектры поглощения разбавленных растворов модельных соединений [14, 15].

Однако объяснить поглощение света ПИ в видимой области только этим переходом нельзя, так как оно более интенсивно и простирается в область больших длин волн, чем это имеет место в случае модельных соединений. В то же время абсорбционные свойства полученного химической циклизацией ПИ, в котором, согласно данным ИК-спектроскопии, содержится до 15% изоимидных звеньев, свидетельствует о том, что такого типа дефекты в ПИ дают заметный вклад в их длинноволновое поглощение. Ниже приводятся данные, которые убедительно показывают, что присутствие изоимидных звеньев в молекулярной цепи ПИ должно приводить к поглощению в той области спектра, в которой располагается отмеченный выше длинноволновый «хвост» спектра поглощения ПИ.

Из таблицы видно, что ПИИ обладают интенсивной полосой поглощения в видимой области спектра. Положение максимума полосы поглощения зависит от строения изоимидного звена. Наиболее длинноволновой полосой с максимумом при 445 нм обладает ПИИ-IV, изоимидное звено которого характеризуется наиболее развитой л-системой.

Сравнение  $\lambda_{\text{макс}}$  полос поглощения ПИ и ПИИ различного строения (таблица) показывает, что для всех исследованных полимеров характерным является существенный батохромный сдвиг полосы поглощения при переходе от ПИ к ПИИ, достигающий 140 нм. Как для ПИ, так и для ПИИ общим является влияние остатков диамина на положение максимумов полос поглощения – переход к более электронодонорным диаминам приводит к батохромному сдвигу полосы ПИ и ПИИ. Возможно, что определенную роль играют и шарнирные группы в остатках диаминов, препятствующие сопряжению вдоль цепи полимеров. Следует отметить, что изменение химического строения оказывает значительно большее влияние на положение  $\lambda_{\text{макс}}$  ПИИ по сравнению с ПИ, что может быть связано с большей длиной сопряжения вдоль цепи ПИИ.

С целью определения характера хромофорной группы, с которой связана видимая полоса поглощения ПИИ, были изучены спектры поглощения ряда модельных соединений



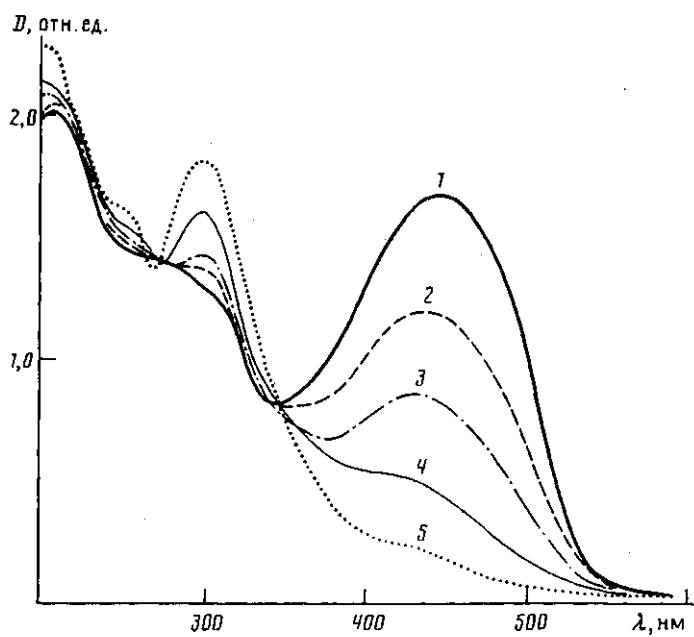


Рис. 2. Электронные спектры исходного образца ПИИ-IV (1) и образцов, подвергнутых термообработке при  $300^{\circ}\text{C}$  в течение 8 (2) и 40 мин (3), а также при  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 3 (4) и 10 мин (5)

Соединение V имеет примерно ту же  $\pi$ -систему, что и молекула бензальанилина. Благодаря этому данное соединение обладает близкими спектрально-люминесцентными свойствами. Раствор V в дихлорэтане имеет полосу поглощения с максимумом при 330 нм ( $\epsilon=6500$ ); полоса бензальанилина несколько смещена к более коротким длинам волн ( $\lambda_{\max}=316$  нм,  $\epsilon=8800$  [16]). Серно-кислотные растворы обоих соединений обладают флуоресценцией. Максимум полосы флуоресценции бензальанилина расположен при 460 нм, а соединения V — при 490 нм. Батохромный сдвиг полосы поглощения (для бензальанилина на 20 нм, для соединения V на 16 нм) и «активация» флуоресценции при переходе к серно-кислотным растворам обусловлены протонированием молекул по атомам азота [16].

Такое же сходство в спектрально-люминесцентных свойствах наблюдается у соединения VI и N,N'-дibenзаль-*n*-фенилендиамина. Последнее имеет полосу поглощения с максимумом при 350 нм в этаноле и при 375 нм в серной кислоте [16]. Соединение VI имеет в дихлорэтане полосу при 370 нм, а в серной кислоте — при 390 нм.

Соединение VII имеет полосу поглощения в дихлорэтане при 402 нм, а в серной кислоте — при 466 нм.

Наиболее близко по своим абсорбционным свойствам к ПИИ-III и ПИИ-IV находится соединение VIII, максимум длинноволновой полосы которого лежит при 422 нм. Ответственный за эту полосу электронный переход следует интерпретировать как  $\pi, \pi'$ -переход с заметным вкладом в него переноса заряда от диаминного остатка на пиromеллитизоимидные группы. В пользу такого отнесения свидетельствует характер влияния кислой среды на положение полосы поглощения и эффект «активации» флуоресценции. После выдерживания пленки ПИИ-IV в серной кислоте ее полоса поглощения батохромно смещается и имеет максимум при 484 нм. Одновременно у такой пленки наблюдается красная флуоресценция.

На рис. 2 приведены спектры пленок ПИИ-IV, прогретых при высокой температуре в течение различного времени. В результате прогревания происходит изомеризация изоимидных звеньев в имидные. Видно, что спектр поглощения трансформируется таким образом, что длинноволновая по-

лоса ПИИ постепенно исчезает, превращаясь в характерный для ПИ медленно спадающий «хвост» в области 300–600 нм.

Естественно предположить, что изоимидные звенья будут более слабыми акцепторами электронов, чем имидные. Тем не менее по мере увеличения содержания последних в молекулярной цепи не происходит сколь-нибудь заметно выраженного смещения поглощения к большим длинам волн. Характерный для спектров ПИ «хвост» поглощения в видимой области остается внутри изоимидной полосы поглощения. Трансформация полосы происходит таким образом, что четко видны изосбестические точки. Отсутствие смещения края поглощения к большим длинам волн не согласуется с трактовкой полосы видимого поглощения как полосы межцепного переноса заряда.

Положение длинноволнового «хвоста» в спектре ПИ-IV не соответствует  $\lambda_{\text{макс}}$  в спектре ПИИ-IV. Однако, как показывает изучение процесса термической твердофазной изомеризации ПИИ-IV в ПИ-IV (рис. 2), максимум поглощения monotонно смещается в коротковолновую область по мере снижения концентрации изоимидных звеньев. Наблюдаемое смещение полосы поглощения может быть обусловлено изменением строения соседних звеньев, которое носит статистический характер и приводит к уменьшению длины сопряжения.

Следует отметить, что реакция термической изомеризации ПИИ, как и реакция термической циклизации ПАК в ПИ [17], характеризуется кинетической остановкой, и степень конверсии изоимидных звеньев в имидные 90–95 % может быть достигнута лишь при температурах выше 400°. После обработки в этих условиях спектры поглощения термически циклизованного ПИ-IV и термически изомеризованного ПИИ-IV практически совпадают. Совпадение спектров поглощения химически циклизованного ПИ-IV и термически изомеризованного ПИИ-IV наблюдается при степенях изомеризации последнего ~85 % (по данным ИК-спектроскопии).

При исследовании спектральных характеристик ПИИ следует иметь в виду их относительно низкую гидролитическую стабильность, что приводит к уменьшению оптической плотности длинноволновой полосы поглощения при хранении. Наблюдения показывают, что это особенно заметно проявляется в случае гибкоцепных ПИИ, содержащих шарнирные группы в полимерной цепи. В то же время спектральные характеристики жесткоцепных ПИИ-III и ПИИ-IV достаточно стабильны во времени.

Полученные результаты дают основание полагать, что характерное для ПИ длинноволновое поглощение связано главным образом с наличием в его структуре небольшой доли изоимидных звеньев.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Гордина Т. А., Котов Б. В., Колников О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 5. С. 378.
- Федорова О. Я., Нестерова Е. И., Каретников Г. С. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 11. С. 2571.
- Котов Б. В., Гордина Т. А., Воищев В. С., Колников О. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 614.
- Биксон Б. Р., Фрейманис Я. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 69.
- Каган Г. И., Кособуцкий В. А., Беляев В. К., Тараканов О. Г. // Химия гетероцик. соед. 1972. № 8. С. 1048.
- Когон М. М., Мелешко Т. К., Кудрявцев В. В., Камзолкина Е. В., Нечаев П. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 715.
- Лихачев Д. Ю., Чалун С. Н., Зубов Ю. А., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 289. № 6. С. 1424.
- Gay E. P., Berg C. E. // J. Polymer Sci. A-1. 1968. V. 6. № 7. P. 1935.
- Кардаш И. Е., Лихачев Д. Ю., Никитин Н. В., Ардашников А. Я., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 277. № 4. С. 903.
- Лихачев Д. Ю., Аржаков М. С., Чалун С. Н., Синевич Е. А., Зубов Ю. А., Кардаш И. Е., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 10. С. 723.
- Лавров С. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1979. 154 с.
- Ernst M. L., Shmir J. L. // J. Amer. Chem. Soc. 1966. V. 88. № 21. P. 5001.
- Sauers C. K., Martikakis C. A., Lupton M. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 20. P. 6792.
- Барашков Н. Н., Семенова Л. И., Нурмухаметов Р. Н. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 5. С. 1090.

15. Ishida H., Wellingoff S. T., Baer E., Koenig I. L. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 4. P. 826.
16. Василенко Н. А., Нурмухаметов Р. Н., Праведников А. Н. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 6. С. 1334.
17. Праведников А. Н., Кардаш И. Е., Глухоедов Н. П., Ардашников А. Я. // Высоко-молек. соед. А. 1973. Т. 15. № 2. С. 349.

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

Поступила в редакцию  
3.VIII.1987

## FEATURES OF ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF AROMATIC POLYIMIDES AND POLYISOIMIDES

Nurmukhametov R. N., Likhachev D. Yu., Lavrov S. V.,

Kardash I. Ye.

### Summary

The electronic absorption and luminescence spectra of aromatic polyimides, polyisoimides and some molecular compounds simulating the fragments of polyisoimides chain have been studied. The effect of the chemical structure on their spectral characteristics is shown. The reasons of the colour characteristic for polyimides are explained. The possibility to use the electronic spectroscopy to study thermal isomerization of polyisoimides into polyimides is shown.