

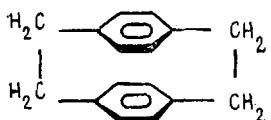
УДК 541.64 : 535.37

© 1991 г. Р. Н. Нурмухаметов, С. Н. Дядюшкина,
 К. А. Маилян, А. М. Сергеев, А. В. Пебалк,
 И. Е. Кардаш

О ПРИРОДЕ ЦЕНТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ПЛЕНКЕ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

Изучены спектры УФ-поглощения и люминесценции пленок поли-*n*-ксилилена. Пленки обладают интенсивным поглощением в области длин волн $\lambda < 240$ нм. Основной максимум поглощения лежит при $\lambda < 210$ нм, а при 226 нм имеется небольшой пик, приписываемый следам мономера в пленке. В области 250–280 нм наблюдается менее интенсивная структурная полоса с пиками при 256, 264 и 274 нм, которая принадлежит бензольному хромофору, входящему в состав элементарного звена молекуллярной цепи полимера. Оценен коэффициент экстинкции на $\lambda = 264$ нм, равный 500 моль⁻¹·см². В области 300–350 нм пленка обнаруживает малоинтенсивное поглощение, обусловленное наложением полосы поглощения стильтеновых структур, образующихся в виде дефектов молекуллярной цепи, и длинноволновой полосы мономера, который содержится в небольших количествах в пленке. Люминесцентные свойства пленок определяются как собственным свечением в области 295 нм, так и свечением примесных центров в области 350–400 нм. Примесными центрами являются стильтеновые структуры и следы мономера. Наиболее интенсивно флуоресцируют дефекты молекуллярной цепи.

Поли-*n*-ксилилен (ППК) – ароматический полимер, пленки и капсулирующие покрытия из которого находят применение в современных технологиях радио- и микроэлектроники [1]. В виде пленок и покрытий ППК получают нанесением из газовой фазы методом пиролитической полимеризации циклического ди-*n*-ксилилена (ЦДПК)



Полагают [2], что этот метод синтеза приводит к получению линейного полимера с элементарным звеном



Наличие хромофорной (фениленовой) группы в молекуле ППК предопределило интерес к исследованию его спектрофотометрическими и люминесцентными методами [3–5]. В этих работах было показано, что пленки ППК содержат несколько типов центров свечения относительно природы которых высказаны разноречивые мнения.

В настоящей работе продолжено изучение природы центров поглощения и испускания пленок ППК.

Пленки ППК получали пиролитической полимеризацией ЦДПК ($T_{\text{пп}}=285-286^\circ$) в вакууме ($\sim 5 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.) на подложках при 20, 0, -30 и -45°. Температура пиролиза 650 и 800°, температура испарения ЦДПК 120°. В качестве подложек использовали полированные стеклянные или кварцевые пластинки. Спектральные исследования проводили при комнатной температуре на образцах ППК в виде свободной пленки или пленки, нанесенной на кварцевую пластинку (для толщин < 1 мкм). Толщину пленок определяли интерференционным методом. Электрон-

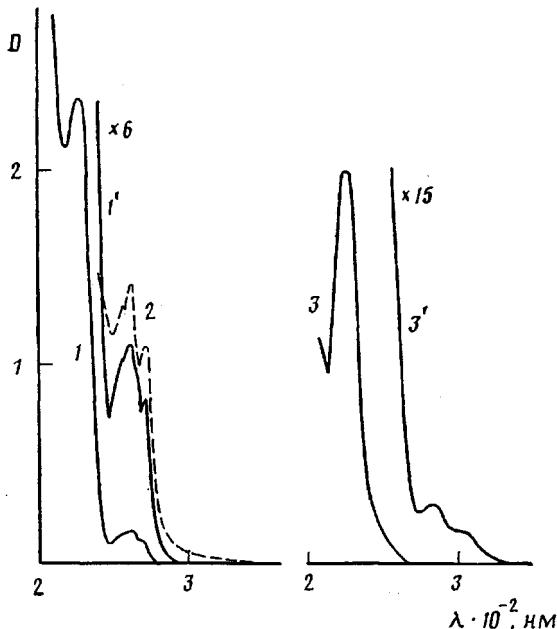


Рис. 1. Спектры поглощения пленки ППК (1, 1', 2) и раствора ЦДПК ($c=10^{-4}$ моль/л) в циклогексане (3, 3'). Кривая 2 воспроизведена из работы [4]. Толщина пленки 0,27 мкм

ные спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Perkin – Elmer» (модель 554), спектры люминесценции – на спектрофлуориметре MPF-44 (Perkin – Elmer).

Спектр поглощения пленки ППК приведен на рис. 1. В нем можно выделить три области поглощения. Имеется область сильного поглощения при длинах волн $\lambda < 240$ нм, интенсивность которого резко возрастает с уменьшением длины волны. Основной максимум этого интенсивного поглощения расположен вне области, доступной нашему измерению. Однако на длинноволновом склоне указанной полосы имеется пик при 226 нм, который сходен с интенсивной полосой мономера ЦДПК, спектр которого приведен на том же рисунке. Полагаем, что пик 226 нм в спектре пленки обязан своему появлению наличию в полимере следов мономера. В области 240–280 нм имеется менее интенсивная структурная полоса с пиками при 256, 264 и 274 нм. Она идентична той, которая приведена в работе [4], и обусловлена собственным поглощением ППК. Полоса связана с переходом в бензольном ядре, входящим в состав элементарного звена молекуллярной цепи полимера. Была рассчитана концентрация бензольных хромофоров, исходя из мольной массы элементарного звена (104 г/моль) и плотности полимера 1,1 г/см³ [1]. Она оказалась равной 10,58 моль/л. С использованием этого значения был оценен коэффициент экстинкции на $\lambda = 264$ нм, который оказался равным ~ 500 , что хорошо согласуется со значениями, характерными для соответствующей полосы *n*-диалкилбензолов [6].

Наконец, пленка обнаруживает малоинтенсивное поглощение в области 300–350 нм без выраженных максимумов и медленно спадающего с увеличением длины волны. Такое погложение наблюдали и ранее [4], хотя и не обсуждали его. К вопросу о происхождении данного поглощения мы вернемся ниже.

В работах [3–5] было показано, что пленка ППК имеет две полосы люминесценции: полосу с максимумом при 296 нм и структурную полосу в области 370 нм. Структурной полосе флуоресценции с пиками при 351, 370 и 390 нм соответствует примерно зеркально-симметричная полоса спектра возбуждения флуоресценции с пиками при 339, 327 и 307 нм [5]. Отмечалось, что относительная интенсивность пика 351 нм

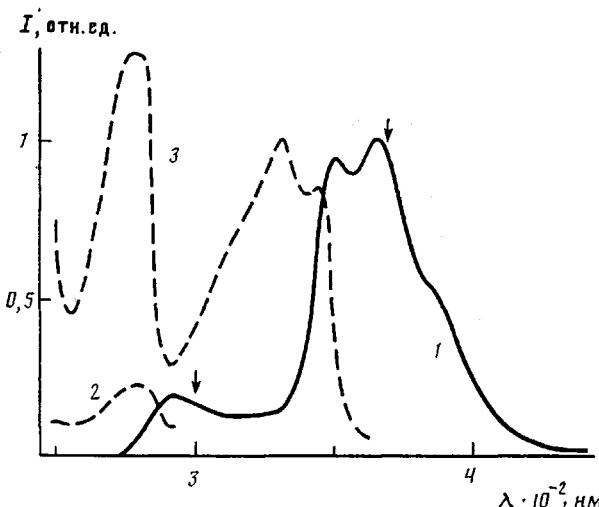


Рис. 2. Спектры флуоресценции (1) и возбуждения флуоресценции (2, 3) пленки ППК. Стрелками помечены длины волн, на которых проводили регистрацию спектров возбуждения

зависит от длины волны возбуждающего света, на основании чего был сделан вывод о принадлежности полосы испускания в области 350–380 нм двум типам центров свечения.

Полученный спектр люминесценции также оказался состоящим из двух полос (рис. 2). Полосу испускания с максимумом при 295 нм следует отнести к собственной молекулярной флуоресценции полимера. Центрами свечения являются возбужденные бензольные хромофоры. В отношении же природы центров свечения, ответственных за полосу флуоресценции в области 370 нм, вопрос более сложный. В работе [4] было высказано предположение о том, что испускание с максимумом при 350 нм представляет собой эксимерное свечение полимера, а структурная полоса флуоресценции с основным максимумом при 370 нм принадлежит ассоциату, образованному бензольными кольцами. Несколько иная точка зрения о флуоресценции пленок ППК в области 350–380 нм высказана в работе [5]. Авторы этой работы также трактуют флуоресценцию с максимумом при 350 нм как эксимерное свечение полимера. Структурную же полосу флуоресценции и соответствующую ей структурную полосу возбуждения флуоресценции они приписывают соединениям стильбенового типа, образовавшимся в результате появления в молекулярной цепи дефектов в виде ненасыщенных связей $-\text{CH}=\text{CH}-$. В пользу этого мнения свидетельствуют данные работы [7] по ИК-поглощению ППК. На основании анализа ИК-спектров пленок, полученных пиролизом ЦДПК при высоких температурах ($>700^\circ$), был сделан вывод о наличии в полимере ксилиленовых (стильбеновых) звеньев. Образование ксилиленовых звеньев характерно и для пиролитической полимеризации $\alpha,\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'-\text{гексахлор-}n\text{-ксиола}$ [8].

С учетом сказанного мы придерживаемся той же точки зрения о происхождении структурной полосы флуоресценции, что и авторы работы [5]. Это мнение хорошо согласуется с тем фактом, что интенсивность структурной полосы флуоресценции для пленок, полученных в результате пиролиза ЦДПК при 800° больше, чем в случае пиролиза при 600 – 700° . Кроме того, были получены образцы пленок, интенсивность структурной полосы флуоресценции у которых незначительна (рис. 3).

Полосу же флуоресценции с максимумом при 350 нм следует приписать, по нашему мнению, следам мономера, которые содержатся в пленке ППК. В пользу этого свидетельствуют следующие факты. Прежде всего интенсивность этой полосы флуоресценции возрастает одновременно с увеличением интенсивности молекулярной флуоресценции и уменьшением свечения стильбеновых центров. На частичное сохранение молекул мо-

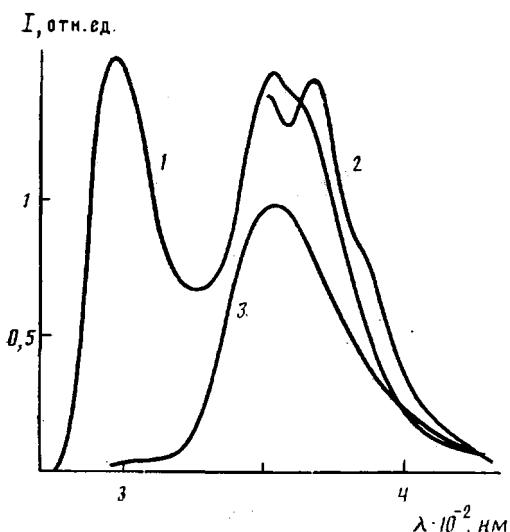


Рис. 3: Спектры флуоресценции пленки ППК при возбуждении светом с $\lambda=250$ (1) и 330 нм (2) и раствора ЦДПК в метилциклогексане (3) при возбуждении светом 240 нм

номера при высоких температурах пиролиза указывает также наличие в спектре поглощения пика 226 нм. Однако вопрос об образовании эксимеров нам представляется маловероятным по следующим соображениям. В полимере ППК нет такой возможности для свободного поворота бензольных колец, как это имеет место в ПС [9]. Далее, в спектре флуоресценции даже чистого *n*-ксилола не наблюдается сколько-нибудь заметного вклада эксимерного свечения [10]. Все это позволяет приписать флуоресценцию с максимумом при 350 нм следам мономера ЦДПК, содержащимся в пленке ППК.

Таким образом, в настоящей работе предложена новая трактовка люминесцентных свойств пленок ППК. Эти свойства определяются как собственной молекулярной флуоресценцией полимера, так и стильбеновыми звеньями, которые образуются в незначительных количествах в полимере, а также следами мономера, присутствующими в пленке. В соответствии со сказанным поглощение в области 300–350 нм следует рассматривать как наложение полос поглощения стильбеновых звеньев и длинноволновой полосы мономера. С учетом оптической плотности в этой области можно оценить концентрацию примесных оптических центров в полимере, которая не превышает 10^{-3} моль/л.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардаш И. Е., Пебалк А. В., Праведников А. Н. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 19. М., 1984. С. 66.
2. Gorham W. F. // J. Polymer Sci. A-1. 1966. V. 4. № 12. P. 3027.
3. Takai Y., Mizutani T., Ieda M. // J. Appl. Phys. Japan. 1978. V. 17. № 4. P. 651.
4. Takai Y., Calderwood J. H., Allen N. S. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1980. B. 1. № 1. S. 17.
5. Kochi M., Oguro K., Mita I. // Europ. Polymer J. 1988. V. 24. № 10. P. 917.
6. Кусаков М. М., Шиманко Н. А., Шишкова М. В. // Ультрафиолетовые спектры поглощения ароматических углеводородов. М., 1963. С. 61.
7. Пебалк А. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1979. 190 с.
8. Пебалк А. В., Кардаш И. Е., Козлова Н. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 4. С. 756.
9. Frank C. W., Harrah L. A. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. № 4. P. 1530.
10. Bereman J. B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. N. Y., 1971. P. 148.

R. N. Nurmukhametov, S. N. Dyadyushkina, K. A. Mailyan,
A. M. Sergeev, A. V. Pebalk, I. Ye. Kardash

ON THE NATURE OF ABSORPTION AND LUMINESCENCE
CENTRES IN THE POLY-*p*-XYLYLENE FILM

S u m m a r y

UV-absorption and luminescence spectra of poly-*p*-xylylene films have been studied. Films have the intensive absorption in the wave lengths region $\lambda < 240$ nm. The main absorption maximum is disposed for $\lambda < 210$ nm, while for 226 nm the small peak is observed assigned to monomer traces. In the 250-280 nm region the less intensive structural bands with peaks at 256, 264 and 274 nm is disposed corresponding to the benzene chromophore of the repeating unit of the polymer chain. The coefficient of extinction at $\lambda = 264$ nm has been evaluated being equal to $500 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. In the 300-350 nm region the slight absorption is observed related with the superposition of the absorption band of stilbene structures formed as defects of the chain and of the long-wave band of monomer being in trace amounts in the film. Luminescent properties of films are related both with own luminescence in the 295 nm region and impurities luminescence in the 350-400 nm region. The impurities centres are the stilbene structures and monomer traces. Defects of the molecular chain have the most intensive fluorescence.