

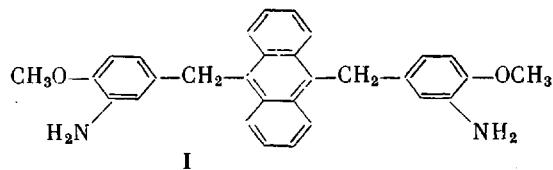
© 1991 г. С. М. Фомин, Г. В. Капустин, Р. М. Мостовой,
В. И. Берендеев, Б. В. Котов

**РАСТВОРИМЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИИМИДЫ НА ОСНОВЕ
9,10-бис-(3-АМИНО-4-МЕТОКСИБЕНЗИЛ)АНТРАЦЕНА.
СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ**

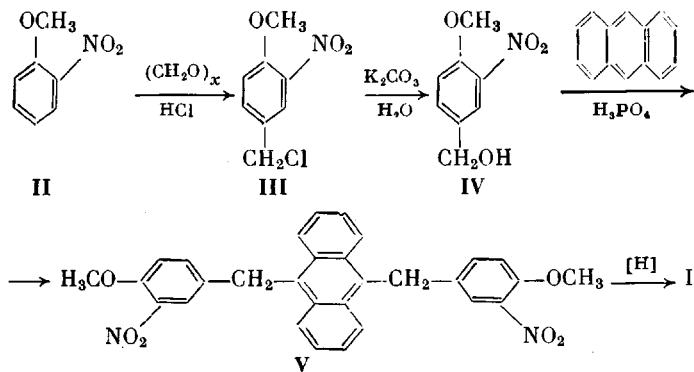
Представлен метод синтеза ранее неописанного 9,10-бис-(3-амино-4-метоксибензил)антрацена. Получены растворимые полиимиды на основе указанного диамина и различных диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот. Исследованы спектры поглощения и люминесценции пленок синтезированных полиимидов. Показано, что спектры люминесценции имеют эксплекскую природу. Синтезированные полиимиды обладают фотоэлектрической чувствительностью в электрофотографическом режиме.

В настоящее время известно большое число антраценсодержащих полимеров, преимущественно винилового ряда [1]; в гораздо меньшей степени исследованы возможности получения поликонденсационных полимеров, содержащих антрацен в главной или боковых цепях. Среди последних особый интерес представляют ароматические ПИ, электронные свойства которых в силу особенностей их строения хорошо выражены [2]. Определенным недостатком ПИ, затрудняющим их исследование и применение, является нерастворимость большинства из них в органических растворителях [3].

Ранее нами были получены и исследованы ПИ на основе 9,10-бис-(*m*-аминофенилтио)антрацена, обнаружившие очень интересные люминесцентные свойства [4]; только некоторые из них оказались растворимыми. С целью синтеза растворимых антраценсодержащих ПИ нами был получен новый мономер — 9,10-бис-(3-амино-4-метоксибензил)антрацен, выбор которого был определен известными структурными требованиями, предъявляемыми к растворимым ПИ [5-7].



Синтез диамина I был осуществлен по схеме



Ключевой стадией синтеза является кислотно-катализированное дibenзилирование антрацена в мезо-положения замещенным бензиловым спиртом IV с образованием динитропродукта V, далее восстановляемого в соединение I гидразингидратом в присутствии никеля Ренея.

На основе диамина I обычным методом с использованием химической имидизации в растворе синтезированы ПИ с диангидридами пиромеллитовой (ПИ-1), 3,4,3',4'-бензофенонетракарбоновой (ПИ-2) и 3,4,3',4'-дифенилоксидетракарбоновой (ПИ-3) кислот. В качестве циклизующей системы использовали смесь уксусный ангидрид – пиридин в мольном отношении к звеньям полимера 1 : 4 : 3,5. Полученные ПИ, даже полипиромеллитimid, растворимы в амидных растворителях и 1,1,2,2-тетрахлорэтане (ТХЭ), что обусловлено экранированием межмолекулярного взаимодействия имидных циклов *o*-метоксигруппами, а также *meta*-присоединением в цепи и наличием в ней метиленовых шарнирных групп. ПИ-1, ПИ-2 и ПИ-3 имели η_{sp} =0,5, 0,4 и 0,25 дL/g соответственно (0,5%-ный раствор в ТХЭ, 25°). Их окраска в виде пленок изменялась в указанном ряду от интенсивно-желтой, что соответствует уменьшению электроакцепторных свойств соответствующих димида фрагментов.

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения пленок синтезированных ПИ. Все они характеризуются интенсивной полосой поглощения с колебательной структурой в близкой УФ- и фиолетовой области, характерной для антрацена и его производных [8]. Небольшой батохромный сдвиг длинноволнового края поглощения, наблюдаемый при переходе от ПИ-3 к ПИ-2 и ПИ-1, по-видимому, связан с влиянием электроакцепторных имидных заместителей или, возможно, со слабым межцепным донорно-акцепторным взаимодействием [2].

На рис. 1 показаны также спектры люминесценции пленок ПИ. Возбуждение люминесценции осуществляли в полосе поглощения антраценового фрагмента (405 нм). Спектры люминесценции характеризуются бесструктурной полосой с сильным стоксовым сдвигом, положение максимума которой находится в линейной зависимости от сродства к электрону димида фрагмента (или соответствующего диангидрида). Такая зависимость аналогична ранее полученной для ПИ из 9,10-бис-(*m*-аминофенилтио)антрацена [4], где было доказано отнесение соответствующей люминесценции к эксиплексным состояниям, что позволяет и в данном случае отнести ее к эксиплексам, образующимся из возбужденного антраценового фрагмента и димида фрагмента соседней макромолекулы.

ПИ-1 – ПИ-3 обнаруживают фотоэлектрическую чувствительность при исследовании в электрофотографическом режиме. На рис. 2 приведены спектры электрофотографической чувствительности и поглощения пленки ПИ-3. Можно видеть близкое соответствие этих спектров за исключением небольшого участка длинноволнового спада, где, возможно, проявляется более эффективный вклад в фотогенерацию носителей слабого поглощения межцепных комплексов с переносом заряда. ПИ-3 обнаруживает значительную фоточувствительность, достигающую в спектральном максимуме 7 м²/Дж. Фоточувствительность ПИ-1 и ПИ-2, однако, существенно ниже и характеризуется плохой воспроизводимостью.

Синтез мономера. Получение 3-нитро-4-метоксибензилхлорида (III) и 3-нитро-4-метоксибензилового спирта (IV) проводили по методике, описанной в работе [9].

9,10-Бис-(3-нитро-4-метоксибензил)антрацен (V). В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 5 г (27 ммолей) соединения IV, 2,34 г (13,5 ммолей) антрацена, 100 мл ледяной уксусной кислоты и 25 мл 85%-ной ортофосфорной кислоты. Реакционную смесь кипятили 5 ч, выпавший осадок отфильтровывали, промывали этанолом, сушили на воздухе и хроматографировали на Al₂O₃ (вторая степень активности по Брокману), элюент – бензол. Выход соединения V 1,53 г (22%), т. пл. 290° (с разл.). ИК-спектр (см⁻¹): 1520, 1345 (NO₂), 1275 (C—O—C). Масс-спектр M⁺: m/z=508.

9,10-Бис-(3-амино-4-метоксибензил)антрацен (I). В колбу, снабженную обратным холодильником, помещали 2,5 г (4,92 ммоля) продукта V, 50 мл этанола, 50 мл диоксана, 5 мл гидразингидрата, добавляли 0,5 г

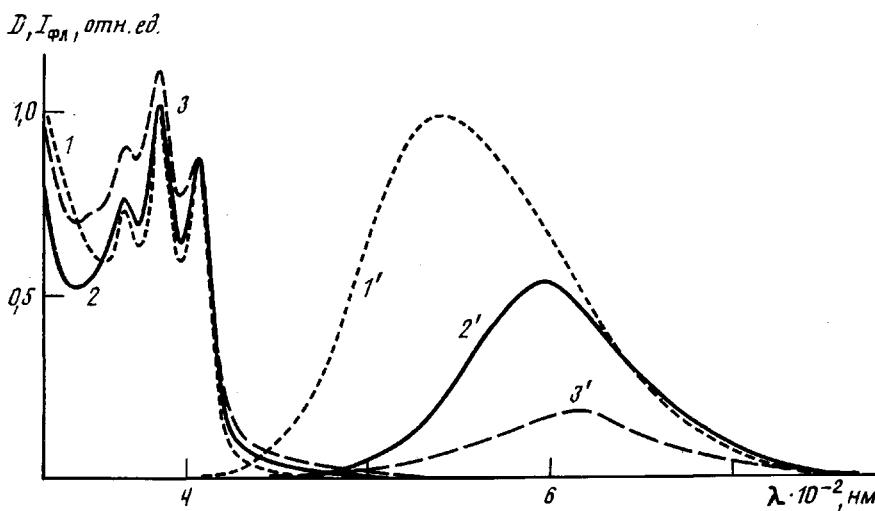


Рис. 1. Спектры поглощения (1–3) и люминесценции (1'–3') пленок ПИ на основе 9,10-бис-(3-амино-4-метоксибензил)антрацена. 1–3 – для ПИ-1, ПИ-2 и ПИ-3 соответственно

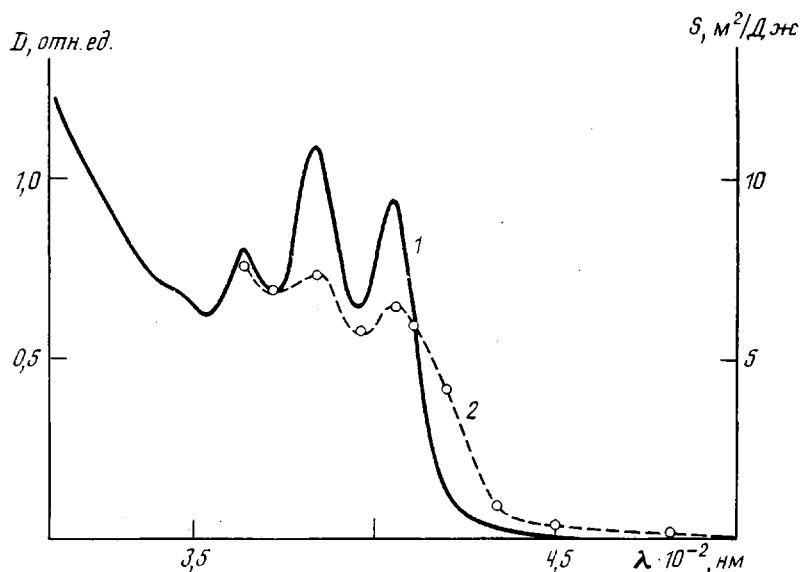


Рис. 2. Спектры поглощения (1) и электрофотографической чувствительности (2) пленки ПИ-3

никеля Ренея и нагревали до начала интенсивного выделения водорода. После 20 ч нагревания с прибавлением дополнительных количеств гидразингидрата реакционный раствор охлаждали, выпавший осадок I отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0,8 г (40%), т. пл. 227°. ИК-спектр (см^{-1}): 3400, 3280 (NH_2), 1275 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Масс-спектр M^+ : $m/z=448$. Дополнительное количество соединения I, нуждающегося, однако, в перекристаллизации, может быть выделено из маточника осаждением водой.

Поликонденсация на примере ПИ-1. В трехгорлую колбу с мешалкой, термометром и подводом инертного газа помещали 0,35 г (0,78 ммоля) соединения I и 2,6 мл сухого N-метилпирролидона (МП), при перемешивании в токе аргона прибавляли 0,17 г (0,78 ммоля) пиromеллитового диангидрида, перемешивали 40 мин при 0°, далее реакционный раствор

оставляли на 2 ч при непрерывном перемешивании, затем разбавляли до 7,5 мл МП и добавляли циклизующую смесь, состоящую из 0,25 мл сухого пиридина, 0,29 мл уксусного ангидрида и 1 мл МП. На следующий день содержимое колбы высаждали в воду, осадок полимера отфильтровывали и сушили в вакууме. Выход 0,3 г, $\eta_{in}=0,5$ дL/g (ТХЭ; 0,5%; 25°). ИК-спектр (см^{-1}): 1790, 1730 (C=O имидного цикла). Аналогичным образом получены ПИ-2 и ПИ-3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simenesku C. I., Grigoras M. // Acad. Repub. Soc. Rom. Met. Sect. Stiint. 1984. V. 7. № 1. P. 51.
2. Праведников А. Н., Котов Б. В., Пебалк Д. В. // Физическая химия. Современные проблемы / Под ред. Колотыркина Я. М. М., 1987. С. 165.
3. Бессонов М. И., Котов М. М., Кудрявцев В. В., Лайус Л. А. Полиимида – класс термостойких полимеров. Л., 1983.
4. Капустин Г. В., Тилька В. Ж., Берендейев В. И., Мостовой Р. М., Нейланд О. Я., Котов Б. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 9. С 653.
5. Dine-Hart R. A., Wright W. W. // Makromolek. Chem. 1971. B. 143. S. 189.
6. Vinogradova S. V., Vygodaskij J. S., Korsak V. V., Spirina T. N. // Acta Polymerica. 1979. B. 30. № 1. S. 3.
7. Harris F. W., Feld W. A., Lanier L. H. // Amer. Chem. Soc. Polymer Preprints. 1976. V. 17. № 2. P. 353.
8. Клар Э. Полициклические углеводороды. Т. 1. М., 1971. С. 280.
9. Берлин А. Я., Шерле С. М., Серебрянникова Т. А. // Журн. общ. хим. 1948. Т. 19. С. 759.

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

Поступила в редакцию
26.06.90

УДК 541.64:532.72

© 1991 г. Е. П. Агеев, А. В. Вершубский

ВЛИЯНИЕ ПОТОКА ВТОРОГО КОМПОНЕНТА НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ И СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ РАБОТЫ ПОЛИМЕРНОЙ МЕМБРАНЫ

Рассмотрена математическая модель переноса вещества через полимерные мембранны с учетом различающейся проницаемости активного и неактивного компонентов. Качественно исследованы случаи преобладающей проницаемости одного из компонентов по каждому из каналов трансмембранных переноса. Приведены аналитически рассчитанные формулы для устанавливающейся стационарной концентрации в рассмотренных случаях.

В процессе испарения бинарных растворов низкомолекулярных ПАВ через асимметричную мембрану из юливинилтриметилсилана (ПВТМС) были обнаружены автоколебания проницаемости и селективности [1]. Предложен механизм процесса [2], заключающийся в периодическом возникновении и коллапсе микропор в активном слое ПВТМС. Источником энергии, расходующейся на реализацию структурных перестроек, являются внутренние растягивающие напряжения в мембране, связанные с наличием неравновесных конформаций макромолекул. С ростом концентрации ПАВ происходит снижение поверхностной энергии на границе полимер – раствор до критической величины σ_{cr} , при которой имеющиеся напряжения локально превышают прочность материала, что приводит к образованию микропор. Хотя ПВТМС – гидрофобный полимер, поверх-