

УДК 541(14+64):539.2

## ФОТОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЛЕНА

© 1997 г. Р. Н. Нурмухаметов, Л. В. Волкова, И. Л. Белайц,  
А. В. Пебалк, К. А. Манляи, И. Е. Кардаш

Государственный научный центр Российской Федерации  
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

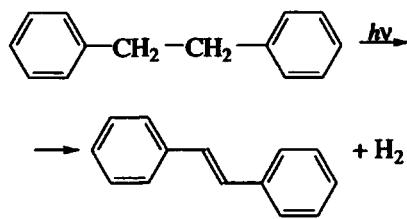
Поступила в редакцию 03.10.96 г.

Принята в печать 18.11.96 г.

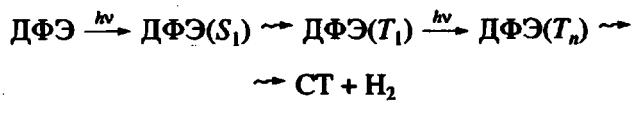
Показано, что УФ-облучение поли-*n*-ксиллена при 77 К инициирует реакцию дегидрирования CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>-мостиков и образование в полимере фрагментов со структурой дистирилбензола. Фотохимически модифицированный полимер приобретает способность к флуоресценции в области 400–500 нм.

Возможности использования флуоресцирующих полимеров с сопряженными связями в электролюминесцентных устройствах значительно стимулировали исследования таких систем [1, 2]. Недавно на основе поли-1,4-фениленвинилена были созданы электролюминесцентные диоды, которые заменили кремниевые аналоги в плоскопараллельных индикаторах [3]. В настоящей работе предпринят поиск способа модификации структуры поли-*n*-ксиллена (ППК) с тем, чтобы в его молекулярной цепи появились полисопряженные фрагменты и полимер приобрел способность к флуоресценции в видимой области.

Известно, что наиболее важным процессом при фотолизе полистирола в вакууме является отрыв атома водорода от основной цепи полимера [4]. В работе [5] установлено, что такой процесс эффективно протекает и при низкотемпературном фотолизе дифенилэтана, который можно рассматривать как низкомолекулярную модель ППК. В результате реакции фотодегидрирования молекула дифенилэтана превращается в молекулу стильбена

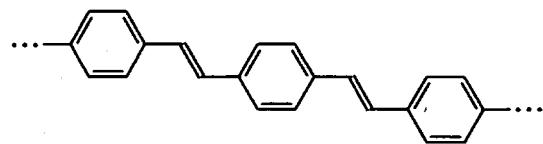


Показано, что эта реакция является двухквантовой и протекает по схеме [5]



(ДФЭ – дифенилэтан, СТ – стильбен).

Можно ожидать, что УФ-свет инициирует фотореакцию и в ППК. Принимая во внимание ранее установленный факт наличия в цепи ППК аномальных звеньев стильбена [6, 7], следует ожидать образования в результате фотореакции полисопряженного фрагмента со структурой дистирилбензола



Благодаря наличию стильбеновых звеньев, ППК ярко флуоресцирует в области 320–400 нм. В случае же образования под действием УФ-света дистирилбенольных звеньев можно ожидать появления у полимера полосы флуоресценции в области 400–500 нм [8, 9]. Если же возникнут более длинные сопряженные фрагменты, то флуоресценция будет простираться в область еще больших длин волн.

В настоящей работе приведены результаты спектральных исследований пленок ППК до и после облучения их УФ-светом при 77 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ППК получали пиролитической полимеризацией циклического ди-*n*-ксиллена в вакууме (0.66 Па) на подложках с температурой –30 (I) и +20°C (II) [10]. Температура испарения мономера 120°C, температура пиролиза 650°C. В качестве подложек использовали полированные стеклянные пластинки. Толщину полученных пленок (30–32 мкм) измеряли при помощи вертикального оптиметра ИКВ. Облучение пленок, нанесенных на пластину, осуществляли полным светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-250 при 77 К.

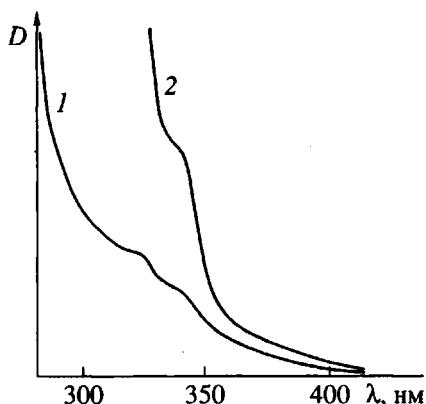


Рис. 1. Спектры поглощения при комнатной температуре пленки I до (1) и после (2) облучения УФ-светом при 77 К.

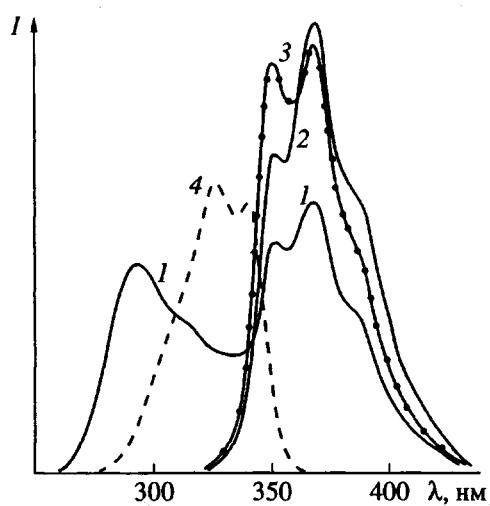


Рис. 2. Спектры флуоресценции при комнатной температуре пленок I (1, 2) и II (3) при  $\lambda_{возб} = 250$  (1) и 300 нм (2, 3), а также спектр возбуждения пленки I при  $\lambda_{пер} = 370$  нм (4).

Электронные спектры поглощения записывали на спектрофотометре UV-365 фирмы "Shimadzu", спектры люминесценции при 77 К регистрировали на спектрометре СДЛ-1, а при комнатной температуре – на спектрофлуориметре MPF-44 фирмы "Perkin-Elmer".

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр поглощения ППК, обусловленный электронными переходами бензольного хромофора, описан в работах [6, 7]. Он определен при изучении пленок толщиной ~0.3 мкм и состоит из полосы с грубой колебательной структурой в области 250–290 нм ( $\epsilon \sim 500$ ) и более интенсивной полосы с максимумом при 224 нм. Поглощение, связанное с аномальными стильтеновыми звеньями,

ранее не было обнаружено из-за низкой их концентрации. Регистрация же полосы стильтеновых звеньев при использовании толстых пленок затруднена из-за сильного рассеяния зондирующего светового пучка, которое резко возрастает с уменьшением длины волны. Тем не менее нам удалось зафиксировать для образца I полосы поглощения стильтеновых хромофоров в виде перегибов на спектрофотометрической кривой при длине волны 322 и 340 нм (рис. 1). В случае пленки II указанные перегибы едва заметны. Эта полоса проявляется в неискаженном виде в спектре возбуждения флуоресценции (рис. 2).

По величине оптической плотности на длине волны 322 нм, определенной с учетом эффекта рассеяния, рассчитана концентрация стильтеновых хромофоров. В пленке I она составила  $9 \times 10^{-4}$  моль/л, в пленке II –  $2 \times 10^{-4}$  моль/л. Концентрация бензольных хромофоров в ППК равна 10.58 моль/л [6]. Следовательно, соотношение аномальных и нормальных звеньев в пленках I и II – примерно 1 : 10000 и 1 : 50000 соответственно. Различие в концентрации аномальных звеньев в пленках, полученных при разных режимах полимеризации, по-видимому, связано с изменением скорости протекания побочной реакции, ведущей к образованию стильтенового звена цепи [11].

Спектр флуоресценции исследуемых пленок при возбуждении длиной волны 250 нм состоит из двух полос: коротковолновой с максимумом 294 нм и структурной длинноволновой полосы с максимумами 350, 367 нм и перегибом 390 нм, соответствующей свечению аномальных стильтеновых звеньев; при возбуждении длиной волны 300 нм наблюдается только вторая полоса (рис. 2). Соотношение интенсивностей пиков 350 и 367 нм несколько различно в спектрах пленок I и II. Это различие вызвано как эффектом реабсорбции, более сильно выраженным у образца II, так и тем, что структурная полоса не является индивидуальной. На нее накладывается бесструктурная полоса с максимумом при 350 нм, которую связывают со следами мономера [6].

Облучение ППК УФ-светом при комнатной температуре приводит к постепенному исчезновению полосы флуоресценции стильтеновых центров. Иная картина изменения флуоресцентных свойств наблюдается при облучении пленок при 77 К. Происходит изменение цвета люминесценции с синего на голубой. Спектр испускания фотооблученной пленки при 77 К приобретает сложный вид, связанный с проявлением полос флуоресценции как молекулярных, так и радикальных продуктов. При комнатной температуре последние гибнут, и в спектре испускания остаются только полосы молекулярных фотопродуктов.

На рис. 3 приведены спектры флуоресценции фотооблученной пленки I, вид которых зависит

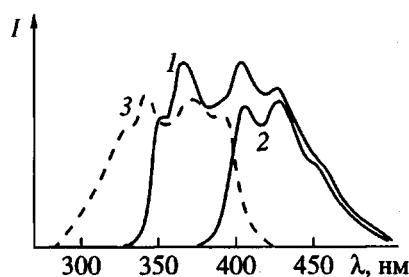


Рис. 3. Спектры флуоресценции фотооблученной пленки I при  $\lambda_{возб} = 310$  (1) и 370 нм (2), а также спектр возбуждения при  $\lambda_{пер} = 425$  нм (3).  $T = 293$  К.

от длины волны возбуждающего света. При возбуждении светом  $\lambda_{возб} = 310$  нм спектр состоит из двух структурных взаимоперекрывающихся полос, а при  $\lambda_{возб} = 370$  нм – только из длинноволновой полосы. Коротковолновая полоса испускания принадлежит стильбеновым звеньям. Длинноволновая полоса флуоресценции имеет максимумы при 406, 426 и 452 нм. Она сходна с полосой флуоресценции тетрабутилпроизводного дистирилбензола в пленке ПС [9] и смещена по отношению к ней батохромно на 6 нм. Соответствующая этому испусканию длинноволновая полоса в спектре возбуждения характеризуется максимумами при 395 и 374 нм (рис. 3) и по форме и положению совпадает с полосой поглощения производных дистирилбензола. Вторая полоса в спектре возбуждения фотооблученной пленки связана со стильбеновыми звеньями. Ее проявление при регистрации в области испускания дистирилбензола свидетельствует о процессе переноса энергии электронного возбуждения с более коротковол-

нового центра испускания на центры с испусканием в области 390–460 нм. Изложенное выше позволяет сделать однозначный вывод о том, что при низкотемпературном УФ-облучении ППК инициируется реакция дегидрирования  $\text{CH}_2\text{--CH}_2$ -мостиков, и в полимере образуются дистирилбензольные хромофоры.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Походенко В.Д., Губа Н.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. 1994. Т. 30. № 5. С. 241.
2. Ванников А.В., Херхольд Х.Х., Мальцев Е.И., Бруценко娃 М.А., Колесников В.А. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 2. С. 128.
3. Gustafsson G., Treacy G.M., Cao Y. // Synth. Met. 1993. V. 57. № 1. P. 4123.
4. Рэнби Б., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. С. 198.
5. Назаров В.Б., Смирнов В.А., Алфимов М.В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 227. № 4. С. 908.
6. Нурмухаметов Р.Н., Дядюшкина С.Н., Майлян К.А., Пебалк А.В., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1525.
7. Kochi M., Oguro K., Mita I. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. № 10. P. 917.
8. Нурмухаметов Р.Н., Милешина Л.А., Малкес Л.Я., Шубина Л.В. // Оптика и спектроскопия. 1966. Т. 20. № 1. С. 36.
9. Tian B., Zerbi G., Shenk R., Mullen K. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 5. P. 3191.
10. Майлян К.А., Пебалк А.В., Мишина Е.И., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1530.
11. Нурмухаметов Р.Н., Рыжакова Н.В., Пебалк А.В., Кардаш И.Е. // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 4. С. 714.

### Photochemical Modification of Poly(*p*-xylylene)

R. N. Nurmukhametov, L. V. Volkova, I. L. Belaits, A. V. Pebalk,  
K. A. Mailyan, and I. E. Kardash

*State Scientific Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",  
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract**—UV irradiation of poly(*p*-xylylene) at 77 K initiates dehydrogenation of  $\text{CH}_2\text{--CH}_2$  bridges, and distyrylbenzene fragments are formed in the polymer. The photochemically modified polymer gains the ability to fluoresce at 400–500 nm.