

УДК 541.64:535.37

ОПТИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ТЕРМООБРАБОТАННОМ ПОЛИ-*n*-КСИЛИЕНЕ

© 1998 г. Р. Н. Нурмухаметов, Л. В. Волкова, А. В. Пебалк,
К. А. Маилян, Т. В. Кирьянова, И. Е. Кардаш

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

Поступила в редакцию 24.12.97 г.
Подписана в печать 27.05.98 г.

Установлено химическое строение оптических центров флуоресценции, образующихся при различных условиях термообработки поли-*n*-ксилилена. На начальной стадии термодеструкции полимера возрастают количество стильбеновых звеньев, появляются дистирилбензольные звенья и полифениленвиниленовые сопряженные фрагменты. При прогревании пленки на воздухе эти структуры образуются и разрушаются быстрее, чем в вакууме.

Применение полимерных материалов в технических устройствах обычно стимулирует их всестороннее физико-химическое исследование. К числу практически важных полимеров относится поли-*n*-ксилилен (ППК), широко используемый в электронике для создания изоляционных и влагозащитных покрытий [1]. В связи с этим в 60–70-е годы интенсивно изучалась термическая деструкция ППК. Авторы работы [2] исследовали механизм термодеструкции этого полимера при температурах выше 400°C в условиях вакуума. В работе был сделан вывод о том, что при термическом распаде полимера протекают два независимых процесса: разрыв связей C–C этиленовых звеньев и дегидрирование этих звеньев, ведущее к образованию стильбеновых структур. Позже были выполнены обстоятельные исследования пиролиза ППК в диапазоне 420–515°C в вакууме и в атмосфере кислорода [3, 4]. Хроматографически определены газообразные, жидкые и твердые продукты пиролиза полимера. В частности, показано, что среди жидких продуктов доминирует *n*-ксилол, а в числе твердых найден 4,4-диметилстильбен.

В конце 80-х годов изучалось изменение люминесцентных свойств ППК в результате прогревания пленки при 400°C в вакууме [5]. Установлено, что интенсивность флуоресценции после 2 ч прогревания возрастает в несколько раз. В спектре испускания прогретой пленки сохраняется полоса с максимумом при 370 нм и перегибами при

355 и 390 нм, а в длинноволновой части появляются новые полосы с максимумами при 410, 430 и 460 нм. Авторы работы [5] связали полосу флуоресценции с максимумом 370 нм с полосой испускания аномальных стильбеновых звеньев, которые содержатся в незначительных количествах в молекулярной цепи ППК. Предложенная ранее трактовка данной полосы как испускание ассоциатов бензольных хромофоров имела признана несостоятельной. Такой же вывод был сделан в работе [6], а позже нам удалось выполнить количественную оценку содержания аномальных стильбеновых звеньев [7]. В различных образцах их доля варьируется от 2 до 10 на 100000 нормальных звеньев.

Расширение спектрального диапазона флуоресценции полимера в результате термообработки было объяснено в работе [5] тем, что полимер испытывает фазовые превращения, и флуорочромные звенья приобретают более плоское строение. По мнению авторов, планарное строение флуорочромных звеньев способствует проявлению излучательных вибронных переходов на более высоколежащие комбинационные колебательные термы основного электронного состояния. Однако убедительных доводов в пользу высказанного предположения в этой работе не приведено. Более того, не были приняты во внимание процессы деструкции, протекающие при 400°C. С другой стороны, такой же эффект расширения спектра флуоресценции и появление

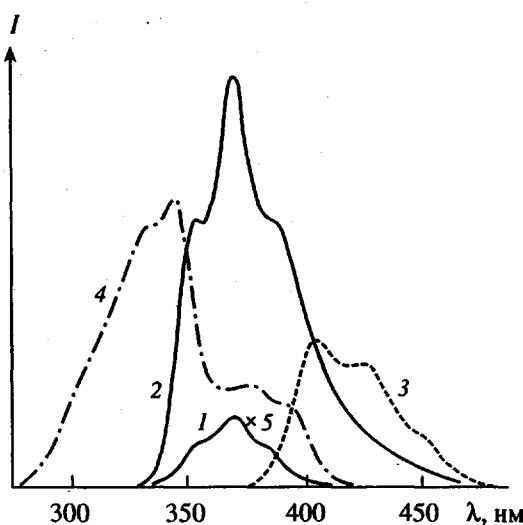
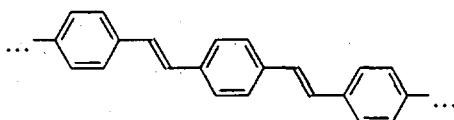


Рис. 1. Спектры флуоресценции (1–3) и возбуждения (4) термообработанной в вакууме пленки ППК: 1 – до прогревания при $\lambda_b = 300$ нм; 2, 3 – после 2 ч прогревания (200°C) при $\lambda_b = 300$ и 370 нм соответственно; 4 – для той же пленки, $\lambda_p = 435$ нм.

полос с максимумами при 406, 426 и 452 нм мы наблюдали для облученной УФ-светом пленки ППК [7]. В работе приведены доказательства того, что новые полосы принадлежат оптическим центрам, образовавшимся в результате фотопереакции дегидрирования этиленовых связей. Этим звеньям приписана структура *транс-транс-дистирилбензола*



Цель настоящей работы – установление химического строения оптических центров люминесценции, образующихся при различных условиях термообработки ППК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пленки ППК получали методом газофазной пиролитической полимеризации [2,2]-парациклофана в вакууме на полированной стеклянной подложке при температуре -30°C . Температура испарения мономера 120°C , температура пиролиза 650°C . Отжиг пленок осуществлялся в вакууме (10^{-2} мм рт. ст.) и на воздухе в течение 1 и 2 ч при 200 и 300°C . Исходная пленка ППК была прозрачной и эластичной. Прогревание образцов приводит к изменению их внешнего вида: пленки, термообработанные в вакууме, белесо-мутнова-

тые и менее эластичные; образцы, термообработанные на воздухе, приобретают желтый оттенок и становятся хрупкими, рассыпаясь при незначительных воздействиях.

Спектры флуоресценции измеряли на спектрофлуориметре MPF-44 фирмы "Perkin-Elmer", а спектры ИК-поглощения – на спектрометре "Shimadzu IR-365".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

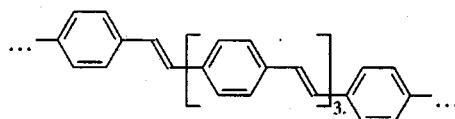
Характер изменения люминесценции термообработанных пленок ППК зависит от температуры, продолжительности и условий прогревания.

Прогревание образцов при 200°C в вакууме вызывает рост интенсивности полосы флуоресценции стильтеновых звеньев, имеющей максимум при 370 нм. После 1 ч прогревания интенсивность этой полосы возрастает в ~ 10 раз, а после 2 ч – в 30 раз. Одновременно происходит расширение спектральной области испускания в сторону больших длин волн (рис. 1). Отмеченное уширение полосы испускания обусловлено возникновением в термообработанной пленке новых оптических центров. Об этом свидетельствует изменение вида спектра возбуждения при регистрации на длине волны 430 нм (рис. 1, спектр 4). Он содержит новую полосу с максимумами 376 и 395 нм, тогда как в спектре возбуждения флуоресценции исходной пленки наблюдается лишь полоса с максимумами при 330 и 340 нм. Спектр флуоресценции термообработанной пленки, полученный при возбуждении светом с длиной волны 300 нм, представляет собой суперпозицию полос испускания стильтеновых звеньев и новых оптических центров. Спектр флуоресценции последних смешен на ~ 50 нм к большим длинам волн по отношению к полосе испускания стильтеновых звеньев (рис. 1, спектр 3). Полоса испускания новых центров, возникающая при возбуждении светом 370 нм, имеет максимумы 406, 428 нм и перегиб при 452 нм. Указанные пики совпадают с максимумами полосы испускания оптических центров, которые образуются в пленке ППК, облученной УФ-светом при 77 K [7]. Такое совпадение позволяет сделать вывод о том, что и при термообработке пленок ППК в вакууме образуются полисопряженные фрагменты со структурой дистирилбензола. Тот факт, что в спектре возбуждения флуоресценции образцов, прогретых в вакууме, присутствует интенсивная полоса с максимумами 343 и 330 нм, свидетельствует об эффективном переносе энергии электронного возбуждения со стильтеновых на

дистирилбензольные звенья. В то же время высокая интенсивность полосы испускания стильбеновых звеньев при возбуждении светом 300 нм указывает на то, что в процессах переноса энергии электронного возбуждения принимает участие незначительная доля возбужденных стильбеновых хромофоров.

Изменение люминесценции пленок при прогревании в вакууме при 300°C происходит быстрее, чем при 200°C. После 1 ч прогревания интенсивность полосы 370 нм возрастает в той же степени, что и после 2 ч прогревания при 200°C. Более длительное прогревание (2 ч) при 300°C, наоборот, ведет к уменьшению интенсивности флуоресценции. Приведенные данные позволяют заключить, что процессы образования полисопряженных фрагментов преобладают на начальной стадии термодеструкции ППК, а в дальнейшем происходят другие процессы.

Термообработка пленки на воздухе показала, что в этих условиях деструкция ППК сопровождается появлением в нем новых полисопряженных систем. Об этом свидетельствует рис. 2, на котором приведен спектр флуоресценции полимера, подвергнутого прогреву при 200°C в течение 1 ч. Этот спектр представляет собой суперпозицию трех структурных полос, принадлежащих разным типам оптических центров испускания: *транс*-стильбеновому звену, *транс-транс*-дистирилбензольной структуре и полифениленвиниленовому фрагментам



Первому типу центров соответствует полоса с максимумами 353 и 370 нм, второму – полоса с максимумами 406, 428, 450 нм, и третьему – полоса с максимумами при 465, 490 и 503 нм. Интенсивность полосы стильбеновых звеньев возрастает в ~3 раза. Интенсивность флуоресценции образовавшихся в этих условиях дистирилбензольных звеньев в ~7 раз больше, чем той же полосы при термообработке пленки при 200°C в вакууме. Приведенные данные показывают, что дегидрирование звеньев CH_2-CH_2 при термодеструкции на воздухе протекает на начальной стадии более эффективно, чем в вакууме. С увеличением времени и температуры термообработки на воздухе полисопряженные структуры распадаются при этом более быстро, чем при термообработке в вакууме.

Из спектра ИК-поглощения (рис. 3) видно, что термообработанная на воздухе пленка содержит карбонилсодержащие структуры. В нем присут-

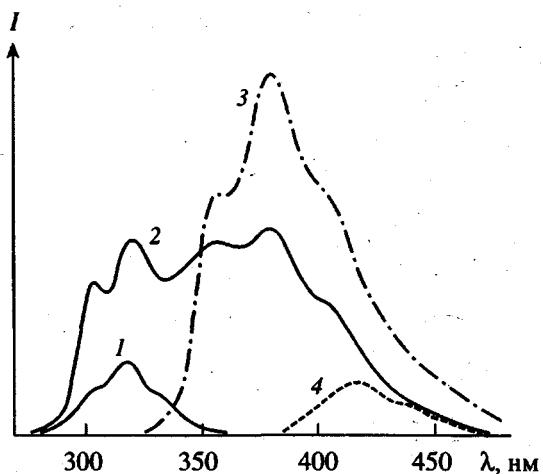


Рис. 2. Спектры флуоресценции термообработанной на воздухе пленки: 1 – до прогревания, $\lambda_{\text{в}} = 300$ нм; 2–4 – после 1 ч прогревания (200°C) и возбуждении светом с $\lambda_{\text{в}} = 300, 370, 435$ нм соответственно.

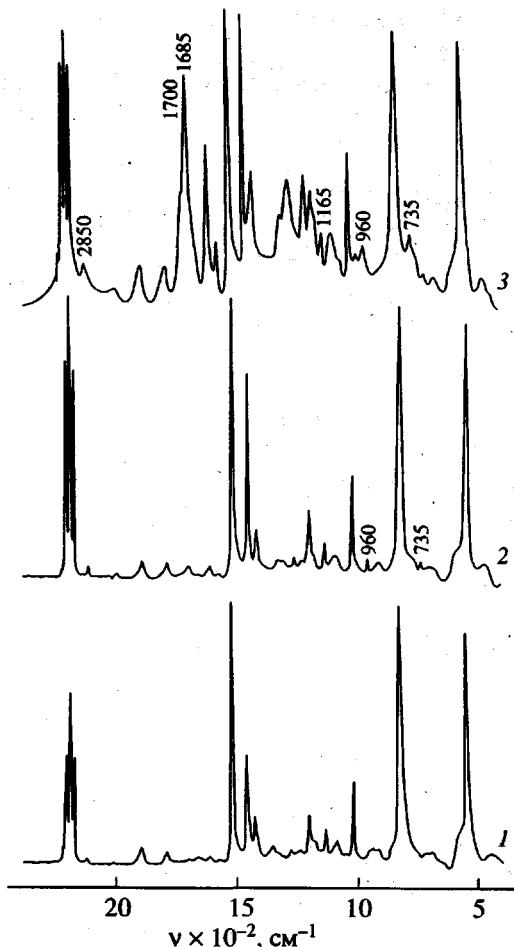


Рис. 3. Спектры ИК-поглощения исходной пленки ППК (1), после термообработки при (200°C) в вакууме 2 ч (2) и на воздухе 1 ч (3).

ствует интенсивная полоса 1685 см^{-1} , которую относят к характеристическому валентному колебанию группы $\text{C}=\text{O}$ арилкетонов. К другому колебанию этой группы относят полосу 1165 см^{-1} . О наличии в термоокисленном полимере арильдегидных структур свидетельствует появление в спектре полос 2850 и 1700 см^{-1} , принадлежащих валентным колебаниям групп $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{O}$.

В спектрах ИК-поглощения пленок прогретых как в вакууме, так и на воздухе появляются малоинтенсивные полосы при 960 и 735 см^{-1} , принадлежащие характеристическим колебаниям групп $\text{CH}=\text{CH}$ полисопряженных структур в *транс*- и *цик*-конфигурациях соответственно.

Таким образом, данные по флуоресценции и ИК-поглощению термообработанных на воздухе пленок указывают на образование в них как полисопряженных фрагментов, так и карбонилсодержащих структур. Считается, что основным процессом деструкции полимеров в присутствии кислорода является термоокислительная деструкция, протекающая через образование пероксидных радикалов и гидропероксидов и ведущая к накоплению кетонных, альдегидных и карбоксильных групп. Результаты настоящей работы показыва-

ют, что параллельно с этим процессом протекает процесс дегидрирования этиленовых звеньев и образование полисопряженных структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кардаш И.Е., Пебалк А.В., Праведников А.Н. // Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., 1984. Т. 19. С. 66.
2. Калашник А.Т., Кардаш И.Е., Шпитонова Т.С., Праведников А.Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 3. С. 526.
3. Jellinek H.H.G., Lipovac S.N. // J. Polym. Sci. A-1. 1970. V. 8. № 9. P. 2517.
4. Jellinek H.H.G., Ronel S.H. // J. Polym. Sci. A-1. 1971. V. 9. № 9. P. 2605.
5. Kochi M., Oguro R., Mita I. // Eur. Polym. J. 1988. V. 24. № 10. P. 917.
6. Нурмухаметов Р.Н., Дядюшкина С.Н., Маильян К.А., Сергеев А.М., Пебалк А.В., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 7. С. 1525.
7. Нурмухаметов Р.Н., Волкова Л.В., Белайц И.Л., Пебалк А.В., Маильян К.А., Кардаш И.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 4. С. 755.

Optical Centers of Luminescence in Thermally Treated Poly(*p*-xylylene)

R. N. Nurmukhametov, L. V. Volkova, A. V. Pebalk, K. A. Mailyan,
T. V. Kir'yanova, and I. E. Kardash

Karpov Institute of Physical Chemistry, State Research Center of the Russian Federation,
ul. Vorontsovskaya 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract—The chemical structure of the optical fluorescence centers produced by thermal treatment of poly(*p*-xylylene) under various conditions was studied. It was found that, at the initial stage, the thermal degradation of this polymer leads to an increase in the amount of stilbene units and brings about the appearance of distyrylbenzene units and poly(phenylenevinylene) conjugated fragments. When the polymer films are heated in air, these moieties are formed and degraded at a higher rate as compared to vacuum.