

УДК 544.431.2:544.23.022:535.377:004.942

## КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК ПОЛИ(ДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА)

© 2019 г. М. Ю. Овчинников<sup>а</sup>, \*, В. А. Антипин<sup>а</sup>, С. Л. Хурсан<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Уфимский Институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,  
пр-т Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

\*e-mail: [myuovchinnikov@gmail.com](mailto:myuovchinnikov@gmail.com)

Поступила в редакцию 04.03.2019 г.

После доработки 30.03.2019 г.

Принята к публикации 16.04.2019 г.

С использованием методов математического моделирования изучена термостимулированная люминесценция (ТСЛ) пленок поли(дифениленфталида) (ПДФ) с кислотной и дифенильной концевыми группами. Решением обратной кинетической задачи в рамках трехцентровой четырехстадийной схемы процесса достигнуто адекватное (среднее относительное отклонение 6%) описание кинетических кривых ТСЛ и определены активационные параметры отдельных стадий. Закономерности кинетики ТСЛ свидетельствуют о существовании двух независимых каналов, приводящих к генерации электронно-возбужденного дифениленового фрагмента полимерной цепи. Фотовозбуждение ПДФ приводит к образованию системы разделенных ион-радикальных состояний и, как следствие, к активации отдельных фрагментов полимера. Последующие рекомбинационные процессы с участием наиболее активных состояний осуществляются через две последовательные стадии и характеризуются сравнительно невысокими значениями энергии активации ( $E_{a2} = 23$  кДж/моль,  $E_{a3} = 42$  кДж/моль), традиционно интерпретируемыми в рамках теории механической релаксации как колебания наименьших структурных элементов полимера (предположительно боковых фрагментов ПДФ триарилметильного типа). Высокотемпературная ТСЛ ( $>370$  К) описывается в рамках модели Рендела–Уилкинса и обусловлена, вероятно, сегментной подвижностью полимера ( $E_{a1} = 70.5$  кДж/моль). Полученные данные свидетельствуют, что в процессе генерации электронно-возбужденных состояний принимают участие преимущественно срединные звенья полимерной цепи: анализ активационных параметров, оцененных из кинетики ТСЛ пленок ПДФ с различным составом концевых звеньев, показал отсутствие значимых различий в описываемых рекомбинационных процессах.

**Ключевые слова:** термостимулированная люминесценция, поли(дифениленфталид), кинетическое моделирование, молекулярная релаксация, рекомбинация, ион-радикалы.

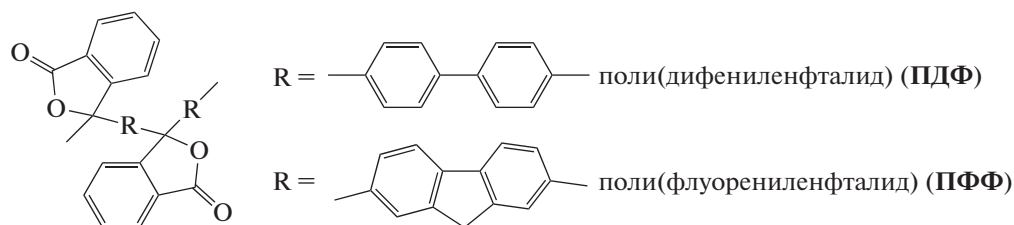
DOI: 10.1134/S0453881119050046

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время органические полимерные материалы широко используются в микроэлектронике и фотонике [1–3]. Одним из критериев, определяющих область их применения, является высокая вероятность излучательной дезактивации фрагментов полимера, возбужденных элект-

рическим полем, ультрафиолетовым или видимым светом, а также ионизирующим излучением. Не менее актуальным является вопрос о влиянии химического и фотохимического старения, инициируемого генерацией возбужденных состояний в полимерной матрице, на люминесцентные свойства полимеров и масштаб этого эффекта. В рамках указанных выше требований многообещающе выглядят ароматические высокомолекулярные соединения класса частично сопряженных карбовых полимеров – поли(ариленфталиды) (ПАФ) [4].

**Сокращения:** ПАФ – поли(ариленфталиды), ПДФ – поли(дифениленфталиды), ПФФ – поли(флуорениленфталиды), СЭ – средство к электрону, ТАМ – триарилметильный тип, ТСЛ – термостимулированная люминесценция, ДР – дифениленовый фрагмент.



Строение элементарного звена некоторых представителей поли(ариленафталидов)

ПАФ оптически прозрачны, термо- и хемотойки, обладают люминесценцией и высокими электрофизическими свойствами, характеризуются эффективным пленкообразованием и растворимостью в широком спектре органических сред [4]. В соответствии с современными представлениями [5–7], ключевую роль в генерации возбужденных состояний в полимерах при их нагревании играет рекомбинация ион-радикальных пар, образованных при энергетическом воздействии на полимер и стабилизированных полимерной матрицей. Интенсификация рекомбинационных процессов обусловлена ростом молекулярной подвижности элементов цепи при повышении температуры. Тем не менее детальный механизм термостимулированной люминесценции (ТСЛ) карбовых полимеров и активационные параметры основных стадий этого процесса изучены недостаточно. Имеются немногочисленные данные по кинетическим параметрам, очевидно, относящимся к лимитирующей стадии ТСЛ, приводящей к эмиссии квантов света в видимом спектральном диапазоне. В частности, для пленки поли(флуорениленафталида) (ПФФ) по начальному участку кривой ТСЛ вычислена приближенная величина энергии активации, которая составила от 73 до 76 кДж/моль в зависимости от скорости нагрева образца [7].

Какова же химическая природа активных частиц, ответственных за возникновение ТСЛ в карбовых полимерах? Согласно исследованиям люминесцентных свойств поли(дифениленафталида) (ПДФ) и предложенной на основе анализа полученных данных концепции [8], за излучение в видимой области спектра ответственна фосфоресценция дифениленовых (флуорениленовых для ПФФ) звеньев полимера, возникающая в результате переноса электрона с физической или химической ловушки электрона на дифениленовый катион-радикал. Если химическая природа катионного центра достаточно очевидна, то набор возможных анион-радикальных состояний существенно шире. Как показали результаты теоретического исследования, проведенные в рамках DFT-формализма (B3LYP/6-311+G(d,p)) [6], высоким сродством к электрону (СЭ, эВ) характеризуются концевые кислотные и антрахиноновые (СЭ = 2.4 эВ), концевые сложноэфирные и

дефектные антроновые структуры (СЭ = 1.8 эВ), а также фталидные группы (СЭ = 1.5 эВ) ПАФ. Образование различных концевых звеньев обусловлено условиями синтеза полифталида [9].

*A priori* можно предположить, что, помимо глубины химической ловушки электрона, закономерности ТСЛ ПАФ должны определяться природой релаксационных процессов, усиливающихся в полимере при нагревании. Например, высокое сродство к электрону кислотных и антрахиноновых фрагментов ПАФ и релаксационная подвижность концевых групп позволяют рассматривать их в качестве потенциальных кандидатов на роль основных анион-радикальных состояний в облученном полимере. Однако, важен и экстенсивный фактор: проявление указанных свойств концевых групп компенсируется их низким содержанием в полимере (средняя длина цепи ПДФ – 50–100 звеньев). Обратное соотношение факторов справедливо для боковых фталидных фрагментов ПАФ: умеренные значения СЭ и подвижность при значительном содержании в полимере. Информация, необходимая для лучшего понимания природы и закономерностей ТСЛ ПАФ, может быть получена при изучении кинетики стимулированного свечения. Поэтому предметом настоящего исследования являлось построение кинетической схемы, адекватно описывающей зависимость интенсивности ТСЛ ПДФ от времени в условиях нестационарного температурного режима, а также изучение влияния структуры терминальных звеньев ПДФ на кинетику ТСЛ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПДФ синтезировали по методике [4, 10]. Концевые звенья образовывались при прерывании процесса поликонденсации псевдохлорангидрида фталевой кислоты обработкой реакционной смеси метанолом (образец ПДФ-I, схема 1, (а)) либо дифенилом (образец ПДФ-II, схема 1, (б)) [9].

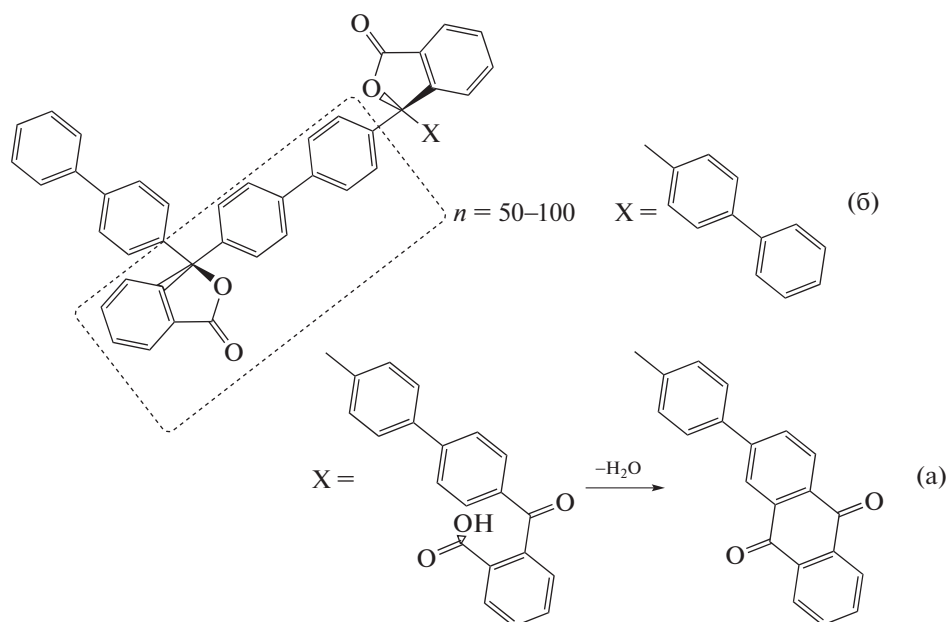


Схема 1. Строение ПДФ: (а) – кислотная (ПДФ-I), (б) – дифенильная (ПДФ-II) концевые группы

Молекулярная масса и температура размягчения синтезированного ПДФ составляют  $(50-80) \times 10^3$  усл. ед. и 738 К соответственно. Используемые образцы пленок были изготовлены методом полива из 5%-ного раствора хлороформа [11]. Остаточный растворитель удаляли из пленок отжигом образца при 423 К в течение нескольких часов. Толщина полученных образцов составляла 125–160 мкм. Перед исследованием кинетики ТСЛ образцы ПДФ-I и ПДФ-II отжигали при 423 К, затем облучали нефилтрованным УФ-светом осветителя ОИ-18 (ртутная дуговая лампа СВД-120, Россия, 120 Вт,  $\lambda = 250-600$  нм) при комнатной температуре в течение 10 мин. Кинетику термостимулированной люминесценции записывали в режиме реального времени с использованием многоканальной установки, обеспечивающей регистрацию светового потока и управление температурным режимом образца [12]. Необходимый температурный режим образца задавали с помощью плоского нагревателя с питанием от программируемого терморегулятора: линейное изменение температуры либо режим термостатирования. Дополнительно температуру образца контролировали дифференциальной термопарой. Световой поток измеряли с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ-130, Россия,  $\lambda = 200-650$  нм) в токовом режиме. Температуру изменяли в диапазоне 293–433 К с точностью  $\pm 0.1$  град. Холостые опыты (при отсутствии пленки ПДФ) показали пренебрежимо низкий уровень сигнала при разогреве до максимальных в данном исследовании температур. Спектры ТСЛ снимали в области 220–700 нм с помощью граничных светофильтров по методике [13].

## ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕДУРЫ

Кинетические закономерности ТСЛ обусловлены протеканием ряда параллельно-последовательных процессов в неизотермических условиях. В этой связи кинетическое моделирование проводили с применением численных методов интегрирования систем нелинейных дифференциальных уравнений. Систему однородных нелинейных дифференциальных уравнений, описывающую кинетическую схему излучательной дезактивации электронно-возбужденных фрагментов ПДФ, решали с использованием метода Розенброка 4-ого порядка точности [14]. Массив начальных условий включал величины констант скоростей отдельных стадий ТСЛ, а также исходное содержание анион-радикальных активных фрагментов ПДФ. Вследствие математической формализации механизма ТСЛ катион-радикальные центры полимера учитывались опосредованно. Температурную зависимость констант скорости описывали в рамках уравнения Аррениуса. Пары значений предэкспоненциальных факторов и энергий активации кинетических констант скорости  $A_i/E_{ai}$ , а также начальные количества активных звеньев  $[X]_0$  и  $[Y]_0$  формируют пространство переменных ( $V$ ). Значения переменных, адекватно описывающих наблюдаемые экспериментально закономерности, были локализованы путем минимизации функционалов  $\sigma_{CAO}$  и  $\sigma_{COO}$ :

$$\sigma_{CAO}(V) = \frac{\sum_{i=1}^N |S_{i, \text{эксп}} - S_{i, \text{теор}}|}{N}, \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{COO}}(V) = \frac{\sum_{i=1}^N \left| 1 - \frac{S_{i,\text{теор}}}{S_{i,\text{эксп}}} \right|}{N}, \quad (2)$$

$$S(\tau) = \int_0^{\tau} I_{\text{ТСЛ}}(\tau) d\tau = \alpha \int_0^{\tau} W_{\text{лим}}(\tau) d\tau, \quad (3)$$

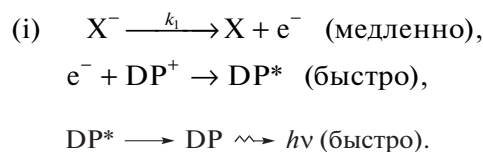
где САО и СОО – средние абсолютное и относительное отклонения соответственно,  $S_{i,\text{эксп}}$  и  $S_{i,\text{теор}}$  (отн. ед.) – экспериментальная и расчетная светосуммы за время процесса  $\tau$ , величина  $I_{\text{ТСЛ}}$  (отн. ед./с) пропорциональна лимитирующей скорости реакции ( $w_{\text{лим}}$ ) химического/фотохимического превращения (в работе использовано  $\alpha = I_{\text{ТСЛ}}/w_{\text{лим}} = 1$ ),  $N$  – количество экспериментальных точек. Функционал  $\sigma_{\text{САО}}$  использовали на начальных стадиях оптимизационного процесса, тогда как функционал  $\sigma_{\text{СОО}}$  сходится эффективнее в области, близкой к минимуму. Минимизацию функционалов осуществляли с использованием алгоритма Нелдера–Мида [15]. Управляющую кусочную функцию  $T(\tau)$  использовали в виде массива данных и при необходимости рассчитывали интерполяционные значения. Следует отметить положительный момент нелинейной формы температурного профиля для решения обратной задачи математического моделирования. Хорошо известно, что высокая чувствительность отклонения расчетных данных от экспериментальных к изменению кинетических параметров ( $\partial\sigma/\partial k_i$ ) является гарантией достоверной оценки искомых констант скорости при анализе схемы изучаемой реакции. Сложный характер зависимости  $T(\tau)$  обеспечивает необходимый градиент функции  $\sigma$  в пространстве варьируемых переменных  $V$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

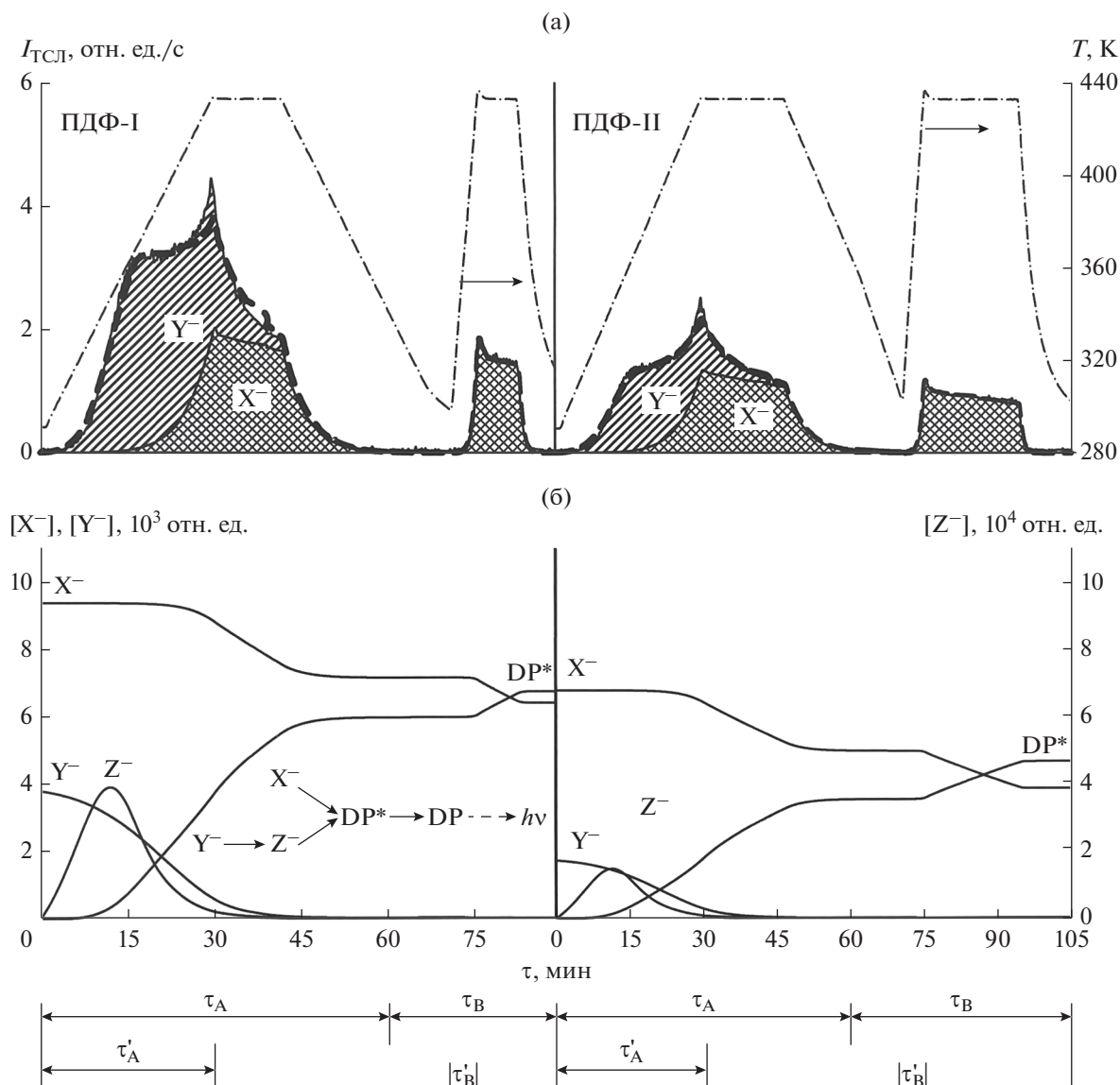
Кинетические измерения ТСЛ ПДФ проводили с двумя типами пленок, различающимися строением концевых звеньев (схема 1). Образец ПДФ-I содержит кислотный концевой фрагмент (а), потенциально способный к трансформации в антрахиноновый [9], тогда как образец ПДФ-II – дифенильную концевую группу (б). Подготовленные предварительно облученные образцы пленок ПДФ-I и ПДФ-II подвергали программированному линейному нагреву и термостатированию или охлаждению (рис. 1, штрихпунктирная линия) в диапазоне температур от комнатной до 433 К. При этом регистрировали свечение в видимой области спектра (рис. 1, заштрихованная область). Повышение температуры приводило к усилению интенсивности ТСЛ, в изотермических условиях наблюдался экспоненциальный спад интенсивности свечения, который усиливался при охлаждении пленки. Важно отметить, что

первый цикл нагревания–охлаждения пленок ПДФ  $\tau_A$  по характеру изменения интенсивности ТСЛ,  $I_{\text{ТСЛ}}(\tau, T)$ , отличается от второго и последующих циклов  $\tau_B$ . Для диапазона  $\tau'_B$  с линейной скоростью нагрева наблюдается монотонный рост  $I_{\text{ТСЛ}}$  и скорости ее изменения, тогда как диапазон  $\tau'_A$  характеризуется, во-первых, существенно большей интенсивностью свечения и, во-вторых, экстремальной зависимостью скорости изменения  $I_{\text{ТСЛ}}$ , достигающей максимального значения примерно в области максимального содержания компонента Z (рис. 1).

Наиболее простым объяснением наблюдаемых закономерностей является предположение о существовании двух предшественников электронно-возбужденных состояний в полимере, которые существенно различаются по своей активности в рекомбинационном процессе. Можно предположить также, что фотохимические превращения, ответственные за формирование люминесцентной картины в первом временном интервале  $\tau_A$ , включают в себя полное (или в значительной мере) расходование *лабильных* и частичную трансформацию *метастабильных* структурных элементов ПДФ. В последующих циклах  $\tau_B$  лабильные центры отсутствуют, а величина  $I_{\text{ТСЛ}}$  определяется только содержанием неизрасходованных менее активных центров. Эта гипотеза согласуется с выводом о наличии в облученном ПДФ как минимум двух независимых фотохимических трансформаций, каждая из которых приводит к образованию электронно-возбужденных состояний [16]. Исходя из этих представлений мы попытались в первую очередь описать функцию  $I_{\text{ТСЛ}}$  в интервале  $\tau_B$  ввиду ее более простой формы. Формальный механизм процесса ТСЛ включает мономолекулярную стадию выхода электрона из ловушки  $X^-$  (активация ловушки), стадию рекомбинации зарядов и стадию излучательной дезактивации дифениленового фрагмента ( $DP^*$ ,  $\lambda_{\text{max}} = 500$  нм):



Принимая во внимание высокое сродство к электрону кислородсодержащих фрагментов полимерной цепи [6], мы предположили, что лимитирующей стадией ТСЛ на  $\tau_B$ -участке кривой является стадия активации ловушки [17–20]. В этой связи закономерно ожидать удовлетворительного описания ТСЛ-кривой в рамках уравнения, подчиняющегося кинетическому закону первого порядка. Используемые нами модельные ограничения соответствуют одностадийной модели ТСЛ Рендела–Уилкинса [21–23] с ловушками элект-



**Рис. 1.** (а) – Временная зависимость интенсивности  $I_{\text{ТСЛ}}$  образцов пленки ПДФ-I и ПДФ-II (сплошная линия) и ее аппроксимация в рамках модели Рендела–Уилкинса (область X) и полной схемы ТСЛ (жирная штриховая линия). Температурный профиль показан штрихпунктирной линией. (б) – Изменения во времени относительного содержания анион-радикалов  $X^-$ ,  $Y^-$  и  $Z^-$ , ответственных за образование электронно-возбужденных состояний  $DP^*$ .

трона одинаковой глубины и допущением их изотропного распределения в теле полимера. Тогда интенсивность может быть выражена через скорость реакции в соответствии с уравнением (4):

$$I_{\text{ТСЛ}} = \alpha \omega_{\text{лим}} = -\frac{d[X^-]}{d\tau} = \frac{d[DP^*]}{d\tau} = k_1[X^-], \quad (4)$$

где  $[X^-]$  и  $[DP^*]$  – содержание анион-радикалов (ион-радикальных пар) и частиц в возбужденном состоянии соответственно,  $k_1$  – константа скорости стадии (i).

На рис. 1 видно, что для обоих типов полимера наблюдается превосходное описание  $I_{\text{ТСЛ}}$  на вре-

менном отрезке  $\tau_B$ , причем предэкспоненциальный множитель и энергия активации константы скорости  $k_1$  практически совпадают (табл. 1). Найденная энергия активации (70.5 кДж/моль) удовлетворительно согласуется с величиной  $E_a$  ТСЛ ПДФ [7]. Следует отметить, что различные величины относительных интенсивностей и, как следствие, светосуммы для ПДФ-I и ПДФ-II могут быть обусловлены отличающейся толщиной пленки образцов.

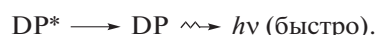
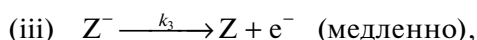
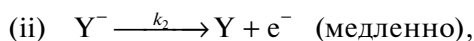
Используя найденные параметры уравнения Аррениуса для константы скорости  $k_1$ , можно выделить область кривой на участке  $\tau_A$ , связанную с

**Таблица 1.** Активационные параметры ( $A_i, \text{с}^{-1}$ ;  $E_{ai}, \text{кДж/моль}$ ) констант скорости  $k_1-k_3$  и начальное содержание активных частиц  $X^-$  и  $Y^-$  (отн. ед.), найденные решением обратной кинетической задачи для схемы процесса ТСЛ пленок ПДФ, описываемой системой дифференциальных уравнений (4)–(7)

Образец	$A_i$			$E_{ai}$			$[X^-]_0$	$[Y^-]_0$	$\beta^*, \%$	$\sigma_{\text{соо}}$
	1	2	3	1	2	3				
I	$6.96 \times 10^4$	1.79	$1.03 \times 10^4$	70.5	23.2	42.2	9400	3800	28.4	0.059
II	$6.52 \times 10^4$	1.75	$1.07 \times 10^4$	70.5	23.2	41.5	6800	1700	22.2	0.064

\* Конверсия (%) активных центров  $X^-$  (рис. 1),  $\beta = [X^-]_{\infty}/[X^-]_0 \times 100\%$ ,  $[X^-]_{\infty}$  – содержание активных центров  $X^-$  в конечный момент времени.

трансформацией лабильных структурных элементов ПДФ (рис. 1, область Y). На рис. 2 представлены графики, полученные вычитанием кривой, рассчитанной на основе одностадийной модели Рендела–Уилкинса, из экспериментальной зависимости  $I_{\text{ТСЛ}} \sim \tau_A$ . Мы рассмотрели две формально-кинетические схемы описания выделенного компонента. Первая схема, идентичная использованной для описания участка  $\tau_B$  (рис. 2, пунктирная линия, ПДФ-I), недостаточна для приемлемого описания зависимости  $I_{\text{ТСЛ}}$  от времени термической экспозиции. Вторая схема состоит из последовательности превращений с двумя медленными стадиями (ii, iii), позволяющей получить количественное описание экспериментальной зависимости (рис. 4, штриховая линия):



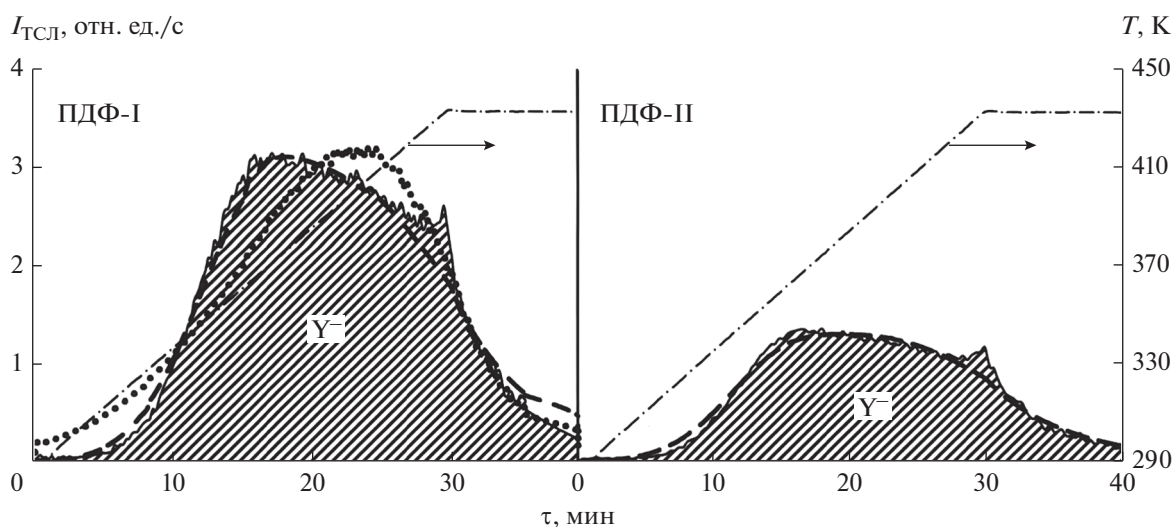
В этой формальной схеме частицам Y и Z можно придать физический смысл активных фрагментов полимерной цепи, участвующих в миграции электрона. В схеме номерами отмечены лишь кинетически значимые стадии. Уравнения стадий (ii, iii) соответствуют системе дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[Y^-]}{d\tau} = -k_2[Y^-], \quad (5)$$

$$\frac{d[Z^-]}{d\tau} = k_2[Y^-] - k_3[Z^-], \quad (6)$$

$$\frac{d[DP^*]}{d\tau} = k_3[Z^-]. \quad (7)$$

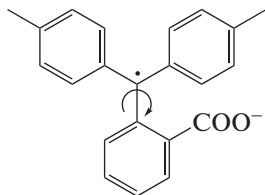
Таким образом, полная кинетическая схема ТСЛ ПДФ может быть описана системой четырех



**Рис. 2.** Кинетическая кривая  $I_{\text{ТСЛ}}$  образцов пленки ПДФ-I и ПДФ-II (сплошная линия и область Y), полученная вычитанием области X из экспериментальной временной зависимости  $I_{\text{ТСЛ}}$  (рис. 1) и ее описание в рамках модели Рендела–Уилкинса для компонента  $Y^-$  (жирная пунктирная линия) и уравнений стадий (ii, iii) (штриховая линия). Температурный профиль показан штрихпунктирной линией.

дифференциальных уравнений (4)–(7) с тремя кинетическими константами и двумя реакционными каналами расходования лабильных ( $Y^-$ ) и метастабильных ( $X^-$ ) активных фрагментов полимерной матрицы. Результаты решения обратной кинетической задачи с восемью параметрами для обоих изученных полимеров приведены в табл. 1, среднее относительное отклонение составляет ~6%. Следует особенно отметить, что активационные параметры кинетических констант  $k_1$ – $k_3$  для обоих образцов ПДФ идентичны в пределах указанной погрешности расчета. С одной стороны это свидетельствует о высокой точности расчетных величин, а с другой – указывает на единство фотохимических процессов, протекающих в пленках ПДФ с различными концевыми группами.

Формально-кинетическое описание исследуемого процесса должно быть наполнено физическим смыслом рассчитанных параметров формальной схемы. Хотя полученных в настоящей работе фактов недостаточно для строгих выводов о природе изучаемых процессов, можно сделать определенные предположения. Так, величины активационных параметров  $E_2$  и  $E_3$  (табл. 1) могут быть интерпретированы в рамках теории механической релаксации [24] как колебания боковых элементов ( $\gamma$ -релаксация, типичные значения  $E_a = 16$ – $20$  кДж/моль) [25, 26] и переход фенильных групп от крутильных колебаний к вращению ( $\beta$ -релаксация,  $E_a = 46$ – $50$  кДж/моль) [24]. Мы полагаем, что в качестве бокового элемента цепи может выступать анион-радикал триарилметильного типа (ТАМ):



Действительно, захват электрона фталидным фрагментом ПДФ приводит к образованию метастабильного анион-радикала, C–O-связь лактонного цикла при акцептировании электрона существенно ослабляется [27]. Принимая во внимание двухступенчатый характер рассматриваемой фотохимической траектории, стадию отрыва электрона от ТАМ (ii) можно интерпретировать как перезаселение электронных ловушек. При этом электрон, прежде чем достичь дифениленового катион-радикала, вероятно, локализуется на фталидном фрагменте. Менее очевидна природа ТСЛ на втором участке  $\tau_b$  и последующих циклах ТСЛ, интенсивность которой определяется величиной энергии активации  $E_1$ . Согласно теории релаксационных процессов [24], активационные параметры, вычисляемые при анализе термолюминесцентных кривых, содержат информацию о ти-

пе молекулярной подвижности [28]. При этом энергию активации ~70 кДж/моль в зависимости от строения полимера [24] относят нередко к колебаниям отдельных каркасных сегментов. Мы полагаем, что в процессе, описываемом уравнением стадии (i), роль электронной ловушки может выполнять как регулярный элемент цепи – фталидный цикл, так и дефектный антроновый фрагмент [9].

До настоящего момента нами не было прокомментировано влияние глубины ловушки на активационные параметры. В соответствии с предварительным анализом накопленного массива экспериментальных данных по механической релаксации полимеров [24–26], структурно подобных ПАФ, есть основания полагать, что, помимо функции ограничения скорости взаимодействия [17–20], прямым следствием глубины ловушки может быть значение частотного фактора, масштабированное вероятностью туннелирования электрона с одного фрагмента полимерной цепи на другой. Проверка выдвинутого предположения, впрочем, как и идентификация электронных ловушек, участвующих в ступенчатом переносе электрона, требуют дополнительных экспериментальных исследований и квантово-химических вычислений, а также сопряженных с ними оценок вероятности и расстояния, на которое может туннелировать электрон. Эти вопросы являются предметом наших дальнейших исследований.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проявляя исключительные термические, химические, а также электрофизические свойства, полиариленфталиды (ПАФ) способны к испусканию квантов света в видимом спектральном диапазоне ( $\lambda_{\text{макс}} \approx 500$  нм) при фотохимических трансформациях активных фрагментов цепи с разделенными зарядами. В настоящей работе мы применили комплексный подход, объединяющий методы термолюминесценции и математического моделирования, для изучения активных фрагментов пленок поли(дифениленфталид), участвующих в процессах разделения зарядов и генерации электронно-возбужденных состояний. Установлено, что УФ-облучение образца ПДФ сопровождается образованием нестабильных структур  $Y^-$ , претерпевающих трансформации при нагревании полимера в течение короткого периода времени. Мы полагаем, что этими фрагментами полимерной цепи являются производные триарилметильного анион-радикала. При этом преобразование анион-радикала триарилметильного типа (ТАМ) может сопровождаться переносом электрона на фталидный фрагмент, затем на дифениленовый катион-радикал и генерацией электронно-возбужденного состояния за счет энергии рекомбинации ион-радикалов. Выдвинутое пред-

положение согласуется в рамках концепции механической релаксации с подвижностью боковых элементов и вращением фениленовых сегментов полимерной цепи соответственно. Кинетическая схема термостимулированной люминесценции ПДФ дополняется высокотемпературной составляющей. Показано, что за процессы разделения и переноса зарядов, а также излучательную дезактивацию электронно-возбужденных состояний ответственны срединные звенья изучаемого полимера, поскольку значимых различий в активационных параметрах пленок ПДФ, характеризующихся различным строением концевых звеньев цепи, не обнаружено.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую благодарность докт. хим. наук В.А. Крайкину за любезно предоставленные образцы полимеров, а также канд. физ.-мат. наук К.Ф. Колединой и докт. физ.-мат. наук И.М. Губайдуллину за ценные замечания по применению методики численного решения систем дифференциальных уравнений.

Эксперимент проводили на оборудовании центра коллективного пользования “Химия” Уфимского Института химии УФИЦ РАН.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания по теме НИР УФИХ УФИЦ РАН АААА-А17-117011910028-7 (№ 0246-2018-0018).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ванников А.В.* // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 5–6. С. 41.
2. *Лачинов А.Н., Воробьёва Н.В.* // Успехи физ. наук. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249.
3. *Разумов В.Ф., Алфимов М.В.* // Тр. МФТИ. 2011. Т. 3. № 4. С. 22.
4. *Салазкин, С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 399.
5. *Антипин В.А., Мамыкин Д.А., Казаков В.П.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 4. С. 352.
6. *Хурсан С.Л., Антипин В.А., Шишлов Н.М.* // Вестн. Башкир. ун-та. 2015. Т. 20. № 1. С. 30.
7. *Антипин В.А., Хурсан С.Л.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 3. С. 236.
8. *Антипин В.А., Хурсан С.Л.* // Вестн. Башкир. ун-та. 2015. Т. 20. № 2. С. 417.
9. *Крайкин В.А., Ковардаков В.А., Салазкин С.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1399.
10. *Салазкин С.Н.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2004. Т. 46. № 7. С. 1244.
11. *Ляшевич В.В., Коршак В.В., Родэ В.В., Тимофеева Г.И.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1150.
12. *Антипин В.А., Антипин А.В.* // Журн. физ. химии. 2018. Т. 92. № 2. С. 343.
13. *Биолюминесценция.* Труды Московского общества испытателей природы / Под ред. Журавлева А.И. М.: Наука, 1965. С. 170.
14. *Rosenbrock H.H.* // Comput. J. 1963. V. 5. № 4. P. 329.
15. *Nelder J.A., Mead R.* // Comput. J. 1965. V. 7. № 4. P. 308.
16. *Антипин В.А., Хурсан С.Л., Кинзябулатов Р.Р., Лебедев Ю.А.* // Вестн. Башкир. ун-та. 2014. Т. 19. № 4. С. 1156.
17. *Charlesby A., Partridge R.H., Freeth F.A.* // Proc. Roy. Soc. London. A. Math. Phys. Sci. 1963. V. 271. № 1345. P. 170.
18. *Fleming R.J.* // J. Polym. Sci. A2. Polym. Phys. 1968. V. 6. № 7. P. 1283.
19. *Точин В.А., Никольский В.Г.* // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. С. 281.
20. *Boustead I., Charlesby A., Bowen E.J.* // Proc. Roy. Soc. London. A. Math. Phys. Sci. 1970. V. 315. № 1521. P. 271.
21. *Randall J.T., Wilkins M.H.F., Oliphant M.L.E.* // Proc. Roy. Soc. London. A. Math. Phys. Sci. 1945. V. 184. № 999. P. 365.
22. *Sunta C.M., Kulkarni R.N., Yoshimura E.M., Okuno E.* // Radiat. Proton Dosimetry. 1996. V. 65. № 1–4. P. 21.
23. *Pagonis V., Kitis G., Furetta C.* Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence. N.Y.: Springer, 2006. 208 p.
24. *Бартнев Г.М.* Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. С. 384.
25. *Jones A.A., Stockmayer W.H.* // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. № 5. P. 863.
26. *Schaefer J., Sefcik M.D., Stejskal E.O., McKay R.A., Dixon W.T., Cais R.E.* // Macromolecules. 1984. V. 17. № 6. P. 1107.
27. *Шишлов Н.М., Хурсан С.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 4. С. 766.
28. *Partridge R.H.* // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. № 8. P. 2817.