

УДК 541.14:535.37:541.14:535.377

ВЛИЯНИЕ УФ ОБЛУЧЕНИЯ, ОТЖИГА И СТРУКТУРЫ КОНЦЕВЫХ ЗВЕНЬЕВ НА СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПЛЕНОК ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

© 2019 г. В. А. Антипин^а, *, С. Л. Хурсан^а

^аУфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

*E-mail: antipin@anrb.ru

Поступила в редакцию 15.02.2019 г.

После доработки 22.02.2019 г.

Принята к публикации 25.02.2019 г.

Методом фотолюминесценции (ФЛ) исследовано изменение спектров ФЛ пленок полидифениленфталида (ПДФ) под влиянием таких факторов как длина волны возбуждающего света, длительность облучения УФ светом и отжига. Проведена оценка вклада в изменение спектров ФЛ предистории образцов и структуры концевых звеньев полимерной цепи. Обсуждается рекомбинационный механизм экспериментально наблюдаемых процессов в пленках ПДФ при облучении УФ и отжигах и, в частности, процессы трансформации боковых и дефектных фрагментов полимерных цепей, причины появления длинноволновой полосы эмиссии и изменения соотношения интенсивностей полос эмиссии с максимумами при 344 и ~500 нм.

Ключевые слова: полидифениленфталид, релаксационные процессы, интеркомбинационная конверсия, синглетно- и триплетно-возбужденное состояние, двухквантовая фотохимия, сшивки

DOI: 10.1134/S0023119319040028

ВВЕДЕНИЕ

Развитие органической электроники вызвало повышенный интерес к расширению круга полимерных материалов потенциально пригодных по физико-химическим свойствам для этих целей. К этим соединениям следует отнести и высокомолекулярные ароматические карбоновые полимеры класса полиариленфталидов (ПАФ) [1, 2]. Эти частично сопряженные ароматические полимеры привлекательны по целому ряду требований, предъявляемых к подобным материалам. ПАФ обладают высокой термической и химической стойкостью, хорошими пленкообразующими свойствами и растворимостью в широком круге органических растворителей. Эти полимеры оптически прозрачны, отличаются хорошими люминесцентными свойствами, их тонкие пленки электроактивны [3].

При исследовании люминесцентных свойств пленок полидифениленфталида (ПДФ) – типичного представителя класса ПАФ – было обнаружено, что сам процесс измерения может влиять на спектры ФЛ [4–6]. Для пленок ПДФ это проявляется появлением, кроме коротковолновой полосы ФЛ в области $\lambda_{\max} \sim 350\text{--}380$ нм, длинноволновой (ДВ) широкой полосы в области $\lambda_{\max} \sim 490\text{--}510$ нм. При достаточно длительной экспозиции измерения соотношение интенсивностей

этих полос меняется в пользу растущей ДВ полосы, при падающей интенсивности КВ полосы. В случае же внешнего облучения нефилтрованным УФ светом длительностью 5–10 мин эти процессы интенсифицируются. Кроме того, оказалось, УФ облучение вызывало в пленках достаточно длительное послесвечение (ПС) в области, совпадающей с ДВ полосой ФЛ. Затухание ПС следует гиперболическому закону, что свидетельствует в пользу рекомбинационной природы этого явления. Воздействие температуры на высветившийся образец через сутки приводит к вспышке свечения термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в той же области, что и ПС, значительно большей интенсивности и длительности [4, 7].

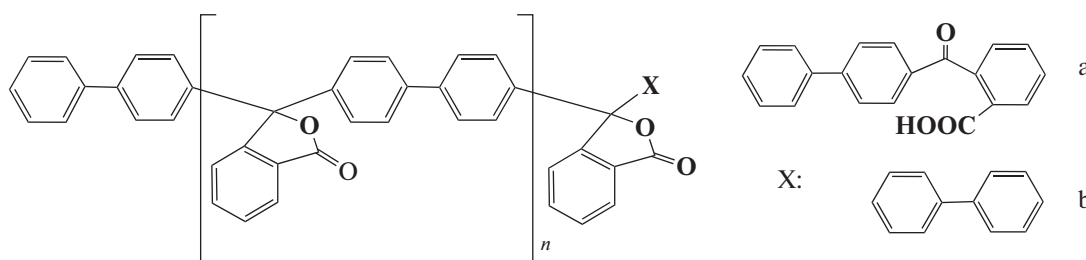
В процессе продолжительного периодического наблюдения за единичными образцами пленок ПДФ было обнаружено визуальное постепенное пожелтение пленок, а в спектре ФЛ – ослабление или даже исчезновение коротковолновой полосы и устойчивое образование и наличие длинноволновой широкой полосы в области $\lambda_{\max} \sim 500$ нм. Это заставило внимательно отнестись к эволюции спектров пленок ПДФ в зависимости от ряда внешних факторов и особенностей строения полимера. В связи с этим, целью настоящей работы является оценка влияния предистории образцов,

связанной с циклическими процессами облучения УФ светом, отжигами и временным старением в атмосферных условиях. Еще одной возможной причиной наблюдаемых различий ФЛ свойств пленок ПДФ различной предыстории является неодинаковость их состава, в частности, в зависимости от условий синтеза ПДФ полимерные молекулы могут содержать различные концевые группы. В литературе по исследованию ароматических полимеров довольно слабо отражена роль концевых и боковых фрагментов полимерных цепей в формировании люминесцентных свойств полимера. В ряде работ, изучающих релаксационные процессы в аморфных полимерах, отмечается, что физико-химическая активность аморфных полимеров во многом определяется повышенной молекулярной подвижностью боковых и концевых фрагментов по сравнению с более инертной скелетной частью полимерной цепи [8–10]. Появление второй длинноволновой полосы при исследовании спектров фотолюминесценции растворов и пленок ПАФ характерная особенность не только этих полимеров, но и является общей проблемой широко используемых флуоренсодержащих полимеров [11, 12]. При этом важно отметить, что ДВ полоса фотолюминесценции ПАФ совпадает с областью ПС и ТСЛ.

В данном сообщении исследуются изменения спектров и кинетики люминесценции пленок ПДФ, при воздействии отжига, облучения УФ светом и от состава концевых групп, и сделана попытка объяснения наблюдаемых эффектов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран полидифениленфталид, имеющий разные концевые звенья: кето-кислотный (ПДФ-К) или дифенильный фрагмент (ПДФ-Д). Пленки ПДФ использовались трех типов с разной предысторией: свежеприготовленные (ПДФ-К), подвергшиеся многократным циклическим процессам нагрева-охлаждения, УФ облучения и отжига (ПДФ-К1), а также пленки, пролежавшие без использования несколько лет (ПДФ-К2). Концевые звенья полимера образуются при прерывании процесса поликонденсации псевдохлорангидрида фталевой кислоты обработкой реакционной смеси метанолом или дифенилом соответственно [3]. Строение ПДФ (в отсутствие дефектов) можно представить в виде цепочки мономеров дифениленфталиды, завершенной соответствующей концевой структурой X:



Полимерная цепь ПДФ содержащая $n = 50$ – 100 мономерных звена при синтезе формировалась с кето-кислотной (а) или дифенильной (б) концевой группой. Для оценки влияния концевых звеньев на люминесцентные свойства ПДФ проведены сравнительные измерения спектров ФЛ пленок ПДФ всех вышеупомянутых типов. Пленки для экспериментов приготовлены методом полива из 5% раствора в хлороформе на целлофановую подложку [13]. Толщины образцов для измерения флуоресценции составляли 125–160 мкм. Остатки растворителя удаляли из пленок путем отжига при температуре до 150°C в течение нескольких часов.

Измерения спектров поглощения проведены на спектрофотометре “Specord M40” (Karl Zeiss, Jena), спектров флуоресценции в области 220–700 нм с помощью спектрофлуориметра CM2203 “СОЛАР”. Для измерения спектров поглощения готовили пленки толщиной 240–300 нм на по-

верхности пластин из кварца методом центрифугирования. Пленки облучали нефилтрованным УФ светом осветителя ОИ-18 (ртутная дуговая лампа СВД-120, 120 Вт, $\lambda = 250$ – 600 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Спектры ФЛ свежизготовленной пленки ПДФ-К. На рис. 1 представлены спектры ФЛ (испускания и возбуждения) пленки ПДФ-К, имеющей кислотную концевую группу. Спектры ФЛ измерены при комнатной температуре после предварительного отжига пленки в течение часа при температуре $\sim 150^\circ\text{C}$ в темноте. При возбуждении полимера в максимуме полосы поглощения 250/280 нм [4, 5] регистрируется ФЛ, при этом в спектре испускания наблюдается интенсивная полоса с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 344$ нм и минорный максимум при $\lambda_{\text{max}} \sim 490$ нм. Интересной особенностью спектров испускания ФЛ пленок ПДФ-К

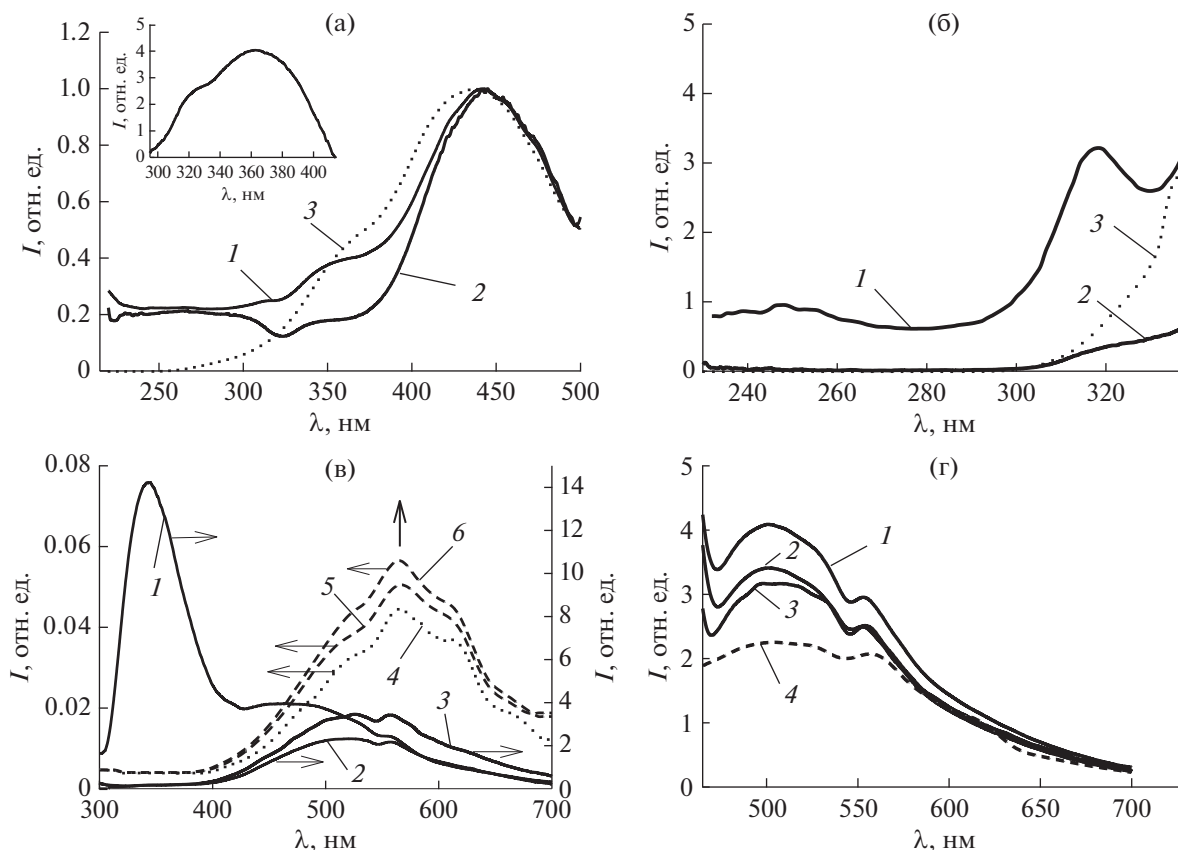


Рис. 1. а, б – Спектры возбуждения пленки ПДФ-К (1, 2) и ПДФ-К1 (3), λ_a (нм): 550 (а) и 340 (б), 1 – облученная УФ; 2, 3 – отожженная; в, г – спектры испускания ПДФ-К (1–3) и ПДФ-К1 (4–6), λ_b (нм): 250 (в) и 420 (г): 1 – отожженная, 2 – первое УФ облучение, 3 – второе УФ облучение; (4–6) направление роста интенсивности ФЛ по мере увеличения продолжительности УФ облучения отмечено вертикальной стрелкой. Во вставке: разность спектров возбуждения 1 и 2 пленки ПДФ-К, $\lambda_a = 550$ нм.

является изменение соотношения интенсивности максимумов при облучении пленки УФ светом внешнего источника и последующем отжиге (рис. 1в). После облучения свежизготовленной пленки ПДФ-К резко падает интенсивность люминесценции в полосе с $\lambda_{\max} = 344$ нм (рис. 1в, кривая 1), но растет в полосе с $\lambda_{\max} \sim 490$ нм (рис. 1в, кривые 2, 3). Отжиг при $\sim 150^\circ\text{C}$ в течение 30 мин восстанавливает коротковолновую полосу ФЛ. В ДВ полосе наблюдается легкий гипсофлорный сдвиг максимума, а интенсивность полосы изменяется по-разному, в зависимости от длины волны возбуждающего света и длительности процесса измерения. Аналогичную картину наблюдали для пленок гомолога ПДФ – полифлуорениленфталида (ПФФ) [6].

В спектрах возбуждения ПДФ также происходят изменения. При УФ облучении полимера появляется широкая бесструктурная полоса поглощения в области 300–400 нм (при длине волны анализа $\lambda_a = 550$ нм), которая при отжиге исчезает (рис. 1а, кривые 1, 2). Кроме того, в спектре возбуждения при $\lambda_a = 340$ нм наблюдается две поло-

сы (рис. 1б, кривая 1), слабая полоса с максимумом ~ 250 нм находит соответствие с полосой в электронном спектре поглощения ПДФ-К [4, 5], а более интенсивная батофлорно-смещенная полоса $\lambda_{\max} \sim 320$ нм, по-видимому, отражает изменения, произошедшие в полимере при облучении. Эти же процессы наблюдаются не только при облучении пленок ПДФ-К достаточно мощными внешними УФ источниками, но и в ходе измерения ФЛ в спектрофлуориметре. Ранее подобные явления наблюдали при измерениях спектров ФЛ непосредственно в приборе в растворах и пленках полимера ПФФ. При этом интенсивность коротковолновых пиков ФЛ (~ 350 нм) может изменяться в разы при экспозициях всего лишь в несколько минут [6]. Если пленки подвергнуть многократному термоциклированию ПДФ-К1, то спектры ФЛ таких пленок существенно меняются в сторону устойчивого исчезновения КВ полосы ~ 350 нм в спектре испускания (рис. 1в, кривые 4–6) и полос $\lambda < 300$ нм в спектре возбуждения (рис. 1а, б кривая 3).

Для объяснения наблюдаемых явлений мы используем механизм, описанный в [14]. Поглощение фотонов в полосе поглощения пленки ПДФ-К, прежде всего, переводит дифенильные звенья скелета полимерной цепи в электронно-возбужденное синглетное состояние S_1 , дезактивация которого может проходить несколькими конкурирующими способами: безызлучательно $S_1 \rightsquigarrow S_0$, излучательно в виде флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ ($\lambda_{\max} = 344$ нм) и фосфоресценции $T_1 \rightarrow S_0$ через интеркомбинационную конверсию (ИКК) в триплетно-возбужденное состояние $S_1 \rightarrow T_1$ ($\lambda_{\max} \sim 490$ нм). Одним из основных процессов безызлучательной дезактивации синглетного состояния S_1 является процесс ИКК, конкурирующий с процессом ФЛ [15]. Для растворов ароматических соединений установлено, что дезактивация S_1 протекает преимущественно через триплетное состояние [16]. Наличие долгоживущих триплетно-возбужденных молекул создает условия для поглощения ими второго фотона [17, 18]. Кроме того, при облучении ПДФ наиболее коротковолновыми фотонами $\lambda \sim 220\text{--}250$ нм, энергии становится достаточно для ионизации и отщепления электронов и дальнейшего их перемещения вне материнского иона с последующим захватом электронными ловушками (фрагментами полимера с высоким сродством к электрону, полимерной матрицей и т.п.). Таким образом, ионизация, разделение зарядов и стабилизация их на ловушках становится почвой для потенциальных рекомбинационных процессов при надлежащих условиях.

Обратимые фотохимические изменения спектра возбуждения ПДФ-К в полосе 300–400 нм при облучении и отжиге (рис. 1а, см. вставку), могут быть связаны с возникновением комплексов с переносом заряда (КПЗ). Известно [19], что в твердой фазе и жидких растворах молекулы могут образовывать молекулярные комплексы за счет полного или частичного переноса электрона от донора к акцептору. Согласно [20], КПЗ образуются из формально насыщенных молекул благодаря силам межмолекулярного взаимодействия, и в их число могут входить ионы, свободные радикалы, ион-радикалы. В ПДФ в качестве ловушек квазисвободных электронов, отщепленных при ионизации наиболее вероятного донора электронов – дифениленового фрагмента полимерной цепи, могут выступать кислородсодержащие группы ПДФ, которые имеют положительное сродство к электрону. В соответствии с расчетами акцепторных свойств модельных соединений и пленок ПАФ с помощью формализма TD-DFT [21], звенья полимерной цепи ПДФ располагаются в следующий ряд активности: концевые группы (кислотная и антрахиноновая) (~ 2.4 эВ), дефектная антроновая и концевая сложноэфирная (~ 1.8 эВ),

боковая фталидная и концевая эфирная (~ 1.5 эВ). Кроме того, в аморфных полимерных структурах необходимо учитывать и физические ловушки электронов типа “полость”.

Переход молекул в возбужденное состояние увеличивает степень переноса электрона от донора к акцептору, и это для ряда КПЗ сопровождается появлением в электронных спектрах новой полосы поглощения, отсутствующей у донора и акцептора. Эта полоса батохромно смещена относительно мономерной полосы полимера. Комплексы с переносом заряда могут существовать достаточно долго и могут определяться обычной электронной спектроскопией. Если длинноволновую полосу в спектре возбуждения с максимумом $\lambda_{\max} \sim 445$ нм мы связываем с поглощением триплетно-возбужденных дифениленовых звеньев скелета ПДФ, то полосу в области 300–400 нм, возможно, следует отнести к поглощению КПЗ. Поскольку донором электронов в нашем случае являются возбужденные дифениленовые звенья скелета, которые могут находиться в S_1 и T_1 состояниях, то, соответственно, КПЗ могут возникать двух видов, хотя и считается, что в таких процессах доминируют молекулы в триплетном состоянии [16]. В облученных пленках ПДФ нами зарегистрированы сигналы ЭПР и процессы затухания люминесценции в микросекундной области $\tau \sim 40\text{--}130$ мкс при импульсном возбуждении, что однозначно свидетельствует о наличии радикальных и триплетно-возбужденных состояний в полимере после облучения [22, 23].

Спектры ФЛ термоциклированной пленки ПДФ-К1. Обнаружено, что термоциклированная пленка ПДФ-К1, предварительно отожженная на воздухе, при возбуждении в полосе $\lambda_b = 250\text{--}280$ нм, в спектре испускания практически не имеет КВ полосы, но у нее сохраняется ДВ полоса – широкая, двугорбая, с максимумом в области 530–564 нм и с минорным плечом $\lambda \sim 600$ нм у которой наблюдается некоторый рост интенсивности максимума в зависимости от длительности измерения (рис. 1в, кривые 4–6). Спектр испускания при $\lambda_b = 350$ нм представляет собой двугорбую широкую полосу с максимумами $\lambda_{\max} \sim 500$ и 558 нм и интенсивностью минимум на порядок большей, чем при возбуждении в полосе 250–280 нм (рис. 1г, кривая 4), величина которой мало зависит от длительности измерения. Спектр возбуждения при $\lambda_a = 350$ нм пленки, подвергнутой как отжигу, так и УФ облучению имеет простой вид со слабым пиком $\lambda_{\max} \sim 320/325$ нм (рис. 1б, кривая 3). Спектр возбуждения при $\lambda_a = 550$ нм более сложный, он имеет размытый характер – основной пик при $\lambda_{\max} \sim 440$ нм и два плеча при ~ 350 и ~ 280 нм (рис. 1а, кривая 3).

Синхронизированная регистрация спектров испускания и возбуждения в зависимости от времени показала их динамику в процессе измере-

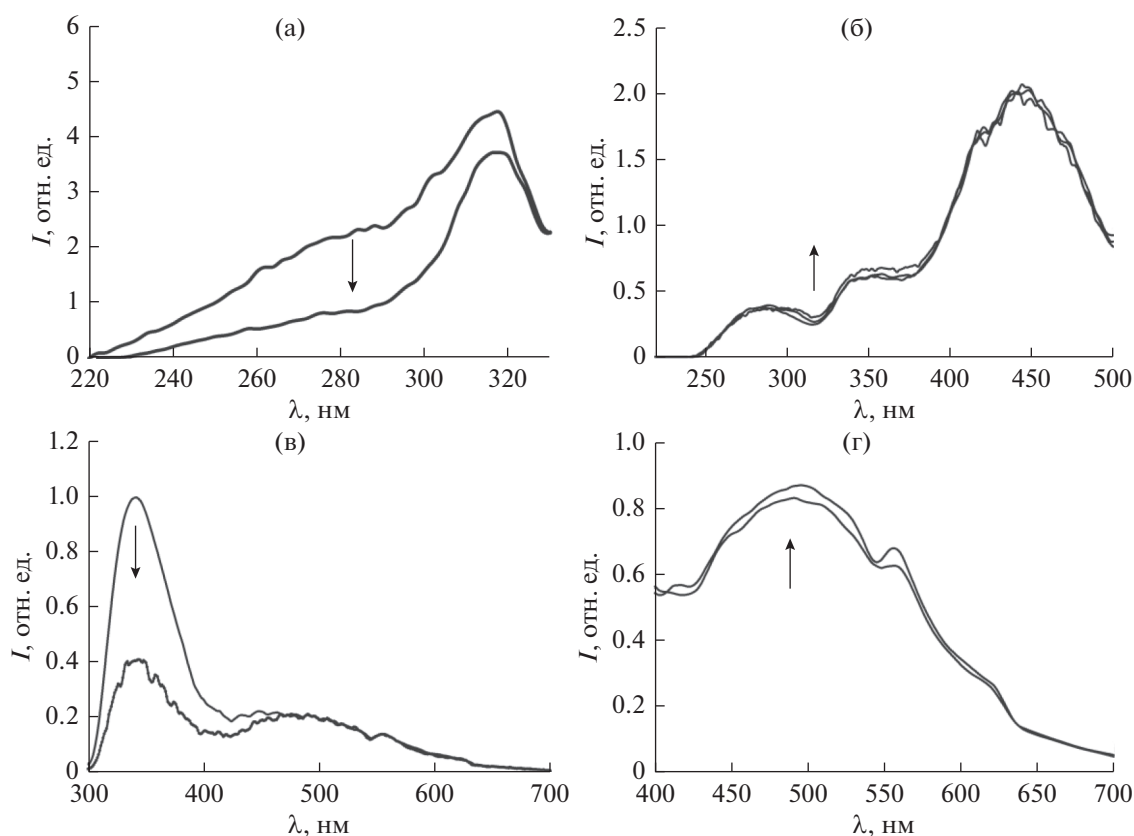


Рис. 2. Эволюция спектров ФЛ пленки ПДФ-К2 от времени измерения: спектры возбуждения, λ_a (нм): а – 350, б – 550; спектры испускания λ_b (нм): в – 250, г – 350. Стрелка указывает направление изменения интенсивности ФЛ от времени измерения.

ния. Измерения проводили в виде дискретных повторных последовательных серий регистрации спектров испускания и возбуждения (15–20 измерений). Суммарное время измерения каждого цикла составляло 1–1.5 ч. После измерений пленку подвергали или отжигу в темноте при температуре 100–150°C в течение 1–2 ч, или облучению нефилтрованным УФ светом в течение 10 мин внешним УФ осветителем. Из рис. 1в, кривые 4–6 видно, что облучение пленок ПДФ-К1 в спектрофлуориметре практически не сказывается на форме спектров ФЛ, а изменяется лишь их интенсивность. Это может свидетельствовать об определенной стабильности термоциклированных пленок ПДФ-К1.

Спектры ФЛ нетермоциклированных пленок ПДФ-К2. Нетермоциклированные образцы пленок ПДФ-К2, но хранившиеся несколько лет и, следовательно, подвергшиеся естественному временному старению на воздухе, показали отличие своих спектров от таковых для термоциклированных ПДФ-К1 и свежеприготовленных пленок ПДФ-К. В спектрах испускания ПДФ-К2 при $\lambda_b \sim 250$ –280 нм обнаруживается доминирование КВ полосы с $\lambda_{\max} = 344$ нм по сравнению с ДВ поло-

сой с размытым максимумом при 486 нм (рис. 2в). По ходу измерения ФЛ уменьшается интенсивность обеих полос, причем значительно быстрее падает интенсивность КВ полосы.

Спектр возбуждения ПДФ-К2 также меняется, при $\lambda_a = 350$ нм наблюдается широкополосное поглощение в области 220–320 нм, которое в процессе измерения упрощается до единственной полосы $\lambda_{\max} \sim 320$ нм с резким падением интенсивности свечения (рис. 2а). В спектре возбуждения с $\lambda_a = 550$ нм имеются достаточно хорошо выраженные полосы с максимумами 280–290 нм и 350 нм при доминирующем пике $\lambda_{\max} = 440$ –445 нм (рис. 2б). Если в процессе измерения исчезает пик $\lambda_{\max} = 344$ нм в спектре испускания, то в спектре возбуждения с $\lambda_a = 350$ нм широкополосное поглощение имеет заметный завал для длин волн меньше 280 нм. В спектрах испускания ПДФ-К2 ($\lambda_b = 250$ –280 нм) при исчезновении КВ полосы остается широкая ДВ полоса, которая имеет двугорбый пик с максимумами при 500 и 557 нм. Интересно отметить, что дополнительный отжиг (~30 мин, $T \sim 150^\circ\text{C}$) приводит к резкому падению интенсивности максимума при 344 нм и незначительному для 508 нм в спектрах испускания ($\lambda_b =$

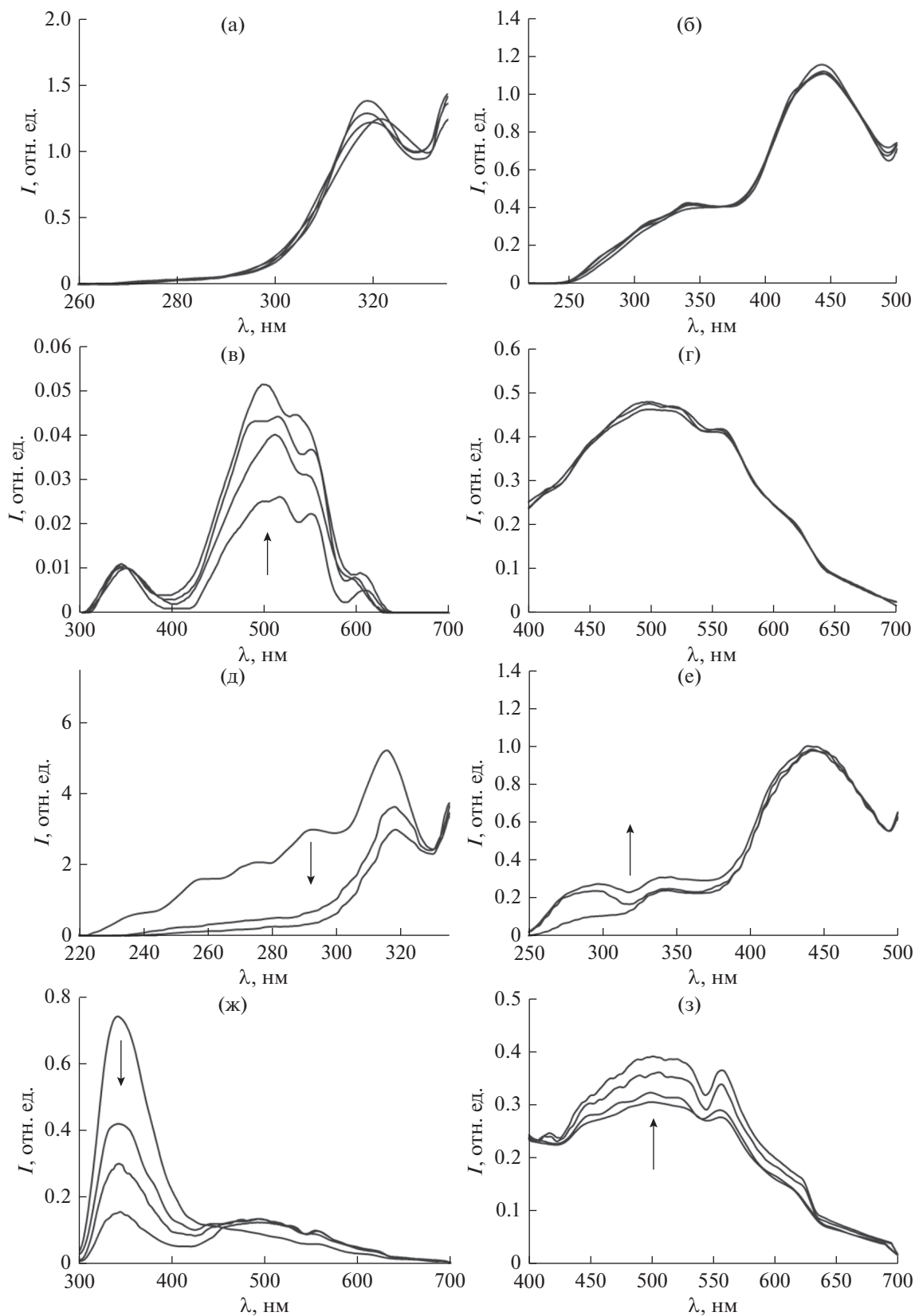


Рис. 3. Эволюция спектров ФЛ пленки ПДФ-Д в зависимости от времени измерения, спектры возбуждения λ_a (нм): а, б – 350, 550; спектры испускания λ_b (нм): в, г – 250, 350. Пленка отожжена при 100°C с последующей выдержкой в несколько дней до измерения. Эволюция спектров ФЛ пленки ПДФ-Д, отожженной при 150°C, в зависимости от времени измерения, спектры возбуждения λ_a (нм): д, е – 350, 550; спектры испускания λ_b (нм): ж, з – 250, 350. Стрелки указывают направление изменения интенсивности ФЛ в зависимости от времени измерения.

= 250–280 нм). Причем спектр возбуждения при $\lambda_a = 350$ нм упрощается до единственного пика $\lambda_{\max} = 320$ нм. При этом в спектре испускания при $\lambda_b = 350$ нм максимум ДВ полосы $\lambda_{\max} = 500$ –560 нм сохраняет свою интенсивность неизменной. Оказалось, что отжиг недостаточной длительности и величины температуры (не выше 100°C) не гарантирует релаксации пленки в исходное состояние до УФ облучения, когда в спектре испускания присутствует полоса с максимумом при 344 нм. Мы полагаем, что это обусловлено наличием в полимере ловушек электронов разной глубины, что может определять разную скорость опустошения ловушек особенно при недостаточной длительности отжига. Таким образом, наблюдается склонность к бистабильному характеру поведения спектров ФЛ в области КВ полосы в зависимости от предыстории образца.

Сильное перекрытие спектров возбуждения и спектров испускания в области как КВ пика (350 нм), так и ДВ полосы (400–550 нм), способствует внутри- и межмолекулярным взаимодействиям в полимере, которые вызывают ослабление люминесценции. Когда возбуждение проводится в полосе триплетного поглощения ПДФ-К2 $\lambda_b \geq 350$ нм, это приводит, наоборот, к росту ДВ полосы испускания $\lambda_{\max} \sim 490/500$ нм. Наблюдаемая закономерность может быть следствием поглощения второго фотона триплетно-возбужденными дифениленовыми фрагментами ПДФ-К2 с переводом этих фрагментов в энергетически более высокое триплетное состояние, сопровождающимся как минимум двумя эффектами: или разрыву слабых химических связей и их перегруппировкам, или к интенсификации процесса накопления триплетных состояний.

Спектры ФЛ пленок ПДФ-Д. Чтобы оценить насколько сильно могут влиять активные концевые фрагменты полимерной цепи ПДФ на спектры ФЛ, было проведено сравнительное исследование пленок, содержащих различные концевые группы: дифенильную (ПДФ-Д) или кето-кислотную (ПДФ-К). Спектры ФЛ пленок ПДФ-Д демонстрируют схожесть люминесцентных свойств как с пленками ПДФ-К1, так и ПДФ-К2. Схожесть спектров видна из сравнения рис. 1а, б кривая 3; в, кривые 4–6; г, кривая 4 с рис. 3а–г, рис. 2а–г с рис. 3д–з.

Из анализа условий измерений спектров ФЛ пленок ПДФ с разной предысторией следует, что в первом случае, температура отжига не превышала 100°C, а во втором, была 150°C и не превышала по длительности 30 мин. Было установлено, что наиболее чувствительной частью спектров к внешним воздействиям являются КВ полосы, как в спектрах испускания, так и в спектрах возбуждения. Коротковолновые полосы связаны с синглетными переходами ароматических фрагмен-

тов полимерной цепи ПДФ и преимущественно с дифениленовым скелетом, который, мы полагаем, является основным донором электронов в рассматриваемой системе. При одном доноре в качестве акцепторов электронов могут выступать ряд кислородсодержащих звеньев полимерной цепи, имеющие положительное сродство к электрону, что может определять полихронную кинетику в полимере.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Несмотря на то, что изученные пленки ПДФ имеют разную предысторию и отличающиеся концевые группы, в механизме их отклика на фотооблучение и отжигои содержатся сходные процессы, проявляющиеся в спектрах ФЛ. Термическая устойчивость ПАФ в основном связана с боковыми и дефектными фрагментами в цепи, и при высоких температурах обусловлена, прежде всего, гомолитическим разрывом в лактонном цикле и простых эфирных связях [24, 25]. Согласно [26] под влиянием температуры возможны взаимопревращения боковых и дефектных фрагментов в ПАФ. При раскрытии лактонного цикла образуются триарилметильные катион-радикалы, которые участвуют в последующих трансформациях с образованием флуореновых, антроновых фрагментов. В дальнейшем это может приводить к ветвлениям и возникновению трехмерных шивок в полимерных цепях. Процессы ветвления при повышении температуры сопровождаются образованием геля, что приводит вначале к структурированию, а затем к деструкции полимеров. Такие процессы наблюдаются при старении полиарилатов [27]. При термическом распаде антронового цикла происходит образование флуореновых концевых групп, на что указывает появление в ИК спектре пленок ПДФ-К при 400°C карбонильной полосы в области 1714–1720 см⁻¹. О накоплении антрахиноновых и флуореновых групп в процессе термолитизации ПДФ свидетельствует ИК спектр по увеличению интенсивности полос 1680–1690 и 1710–1714 см⁻¹ [24]. Характер термоокисления (и возможно фотоокисления) в классе полиарилатов мало отличается от термического разложения [24, 26].

При фотолизе в конденсированной среде за счет конкурирующего процесса ИКК, появления и накопления долгоживущих триплетно-возбужденных дифениленовых звеньев полимера, возникает ослабление нормального спектра поглощения макромолекулы и появление новой полосы поглощения ($\lambda_{\max} \sim 445$ нм), связанной с T₁ состоянием ДФ. Долгоживущее T₁ состояние обеспечивает высокую вероятность поглощения второго фотона и переход молекул с уровня T₁ на более высокий триплетный уровень. Молекула на высоком T уров-

не, обладая энергией возбуждения порядка 5–6 эВ, может передать избыточную энергию на другой фрагмент цепи или соседнюю цепь и вызвать разрыв валентной связи и привести к ряду последствий. Появление максимума $\lambda_{\max} \sim 320$ нм в спектрах возбуждения при $\lambda_a \sim 350$ нм, скорее всего, связано со спектром поглощения КПЗ, которые возникают при поглощении УФ фотонов дифениленовым скелетом ПДФ при измерении в приборе или при внешнем УФ облучении. Отжиг свежизготовленных пленок при температуре больше 100°C в течении 30–60 мин приводит к восстановлению полосы при $\lambda_{\max} = 344$ нм, исчезнувшей при УФ облучении, что можно интерпретировать как регенерацию исходной структуры полиароматического каркаса ПДФ, как следствие процессов релаксации и рекомбинации разделенных зарядов.

Если в свежобразованных пленках ПДФ-К отжига приводят к регенерации структуры, то в пленках ПДФ-К1, подвергшихся многократным облучениям и отжигам, процессы релаксации, скорее всего, направлены в сторону накопления ветвления и сшивок и, таким образом, к появлению более стабильной структуры. Пленки ПДФ-К2, не подвергавшиеся термоциклированию и длительному облучению, тем не менее, не были защищены от окисления кислородом воздуха и темновых процессов временной релаксации в полимере, что в спектрах ФЛ проявилось как промежуточный вариант по степени изменчивости спектров среди образцов ПДФ-К и ПДФ-К1. Поведение спектров ФЛ пленок ПДФ-Д в режимах УФ облучения и отжига во многом подобно тому, что можно видеть с пленками ПДФ-К. В этом случае также форму спектров и соотношения интенсивностей КВ полосы и ДВ полосы определяет предыстория образцов: длительности облучения и отжига, температура отжига.

На основании измеренных спектров ФЛ и литературных данных можно сделать следующие выводы. Облучение свежприготовленных пленок ПДФ-К УФ светом в сочетании с процессами отжига до температур 150°C вызывает в спектрах ФЛ обратимые изменения в области КВ-пика (344 нм) в цикле “облучение–отжиг”, а в ДВ области появление широкого двухгорбого пика с $\lambda_{\max} = 500–550$ нм. Временное старение образцов и длительное термоциклирование до температур 150°C вызывает заметное изменение как в ДВ области спектра испускания в виде появления стабильной полосы 500–550 нм, так и в КВ части в виде ослабления или даже исчезновения КВ полосы с $\lambda_{\max} = 344$ нм при соответствующем падении поглощения в области длин волн $\lambda < 320$ нм наблюдаемом в спектре возбуждения в КВ области. По-видимому, эти изменения определяются, прежде всего, синглетными переходами дифе-

нифталидных звеньев скелета под воздействием УФ облучения, которое, вызывая ионизацию, разделение зарядов, их стабилизацию на ловушках разной степени термостабильности, приводят к генерации триплетных и радикальных состояний, сопровождается рекомбинацией зарядов, процессами ветвления, сшивками и деградации в полимере. На вопрос о влиянии структуры концевых звеньев пленок ПДФ-К и ПДФ-Д на спектры ФЛ, однозначного ответа мы не получили по двум причинам: в силу общей лабильности всех фрагментов полимерной цепи и низкой концентрации концевых групп. По-видимому, минорный вклад концевых групп в суммарном спектре ФЛ практически не различим.

Эксперимент выполнен на оборудовании центра коллективного пользования “Химия” Уфимского Института химии УФИЦ РАН. Авторы выражают благодарность д.х.н. В.А. Крайкину за любезно предоставленные образцы полимеров и обсуждение темы работы. Исследование проводили в рамках научно-исследовательской темы АААА-А17-117011910028-7 Государственного задания УФИХ УФИЦ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салазкин С.Н., Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Золотухин М.Г. // Доклады АН СССР. 1982. Т. 262. № 2. С. 355.
2. Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. Б. 2004. Т. 46. С. 1244.
3. Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Мачуленко Л.Н., Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Лачинов А.Н. // Высокомолек. соед. А. 2008. Т. 50. № 3. С. 399.
4. Антипин В.А., Мамыкин Д.А., Казаков В.П. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 4. С. 352.
5. Антипин В.А., Хурсан С.Л. // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19. № 3. С. 808.
6. Антипин В.А., Хурсан С.Л. // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19. № 3. С. 812.
7. Антипин В.А., Хурсан С.Л. // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 3. С. 236.
8. Бартнев Г.М., Бартнева А.Г. // Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.
9. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. // Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983. 391 с.
10. Патридж Р. Термолюминесценция полимеров. // В кн. “Радиационная химия макромолекул”. Под ред. М. Доула. Атомиздат, 1978. 328 с. [The Radiation Chemistry of Macromolecules. Edited by M. Dole. Vol. 1. Academic Press, N.Y. and London. 1972.]
11. Bliznyuk V.C., Carter J.A., Scott J.K., Klarner G., Miller R.D., Miller D.C. // Macromolecules. 1999. V. 32. P. 361.
12. Lee J-ik, Klaerner G., Miller R.D. // Chemistry of Materials. 1999. V. 11. P. 1083.
13. Ляшев В.В., Коршак В.В., Родэ В.В., Тимофеева Г.И. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 5. С. 1150.

14. Антипин В.А., Хурсан С.Л. // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 2. С. 417.
15. Нурмухаметов Р.Н. // Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971. 216 с.
16. Ермолаев В.Л. // Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.: Наука. 1977. 311 с.
17. Теренин А.Н. // Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л., Наука, 1967. 616 с.
18. Багдасарьян Х.С. // Двухквантовая фотохимия. М., Наука, 1976. 128 с.
19. Гиллет Дж. // Фотофизика и фотохимия полимеров. Введение в изучение фотопроцессов в макромолекулах. М.: Мир, 1988. 435 с. [J. Guillet. Polymer photophysics and photochemistry. Cambridge University Press. London, N.Y., New Rochelle, Melbourne, Sydney. 1985.]
20. Химическая энциклопедия, Т. 3. М.: БРЭ. 1992. 639 с. (С. 223).
21. Хурсан С.Л., Антипин В.А., Шишлов Н.М. // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 1. С. 30.
22. Антипин В.А., Лачинов А.Н., Мамыкин Д.А., Ковалёв А.А., Остахов С.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Казаков В.П. // Химия высоких энергий. 2010. № 4. С. 345.
23. Антипин В.А., Хурсан С.Л., Кинзябулатов Р.Р., Лебедев Ю.А. // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19. № 4. С. 1156.
24. Дис. канд. хим. наук. Ковардакова В.А. "Особенности синтеза полидифениленфталида". Уфа. 1983. 192 с.
25. Дис. док. хим. наук. Крайкина В.А. "Термические превращения полиарилефталидов и их производных". Уфа. 2008. 285 с.
26. Крайкин В.А., Кузнецов С.И., Фаттахов Р.К., Мусина З.Н., Салазкин С.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 8. С. 1380.
27. Родэ В.В., Журавлева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. С. 1362.