

### ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПОЛИАРИЛЕНФТАЛИДОВ. III. ИЗМЕНЕНИЕ СПЕКТРОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПАФ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПОЗИЦИИ

© В. А. Антипин, С. Л. Хурсан\*

Институт органической химии Уфимского Научного Центра РАН  
Россия, Республика Башкортостан, 450054 г. Уфа, пр. Октября, 71.

Тел./факс: +7 (347) 235 60 66.

\*Email: khursansl@anrb.ru

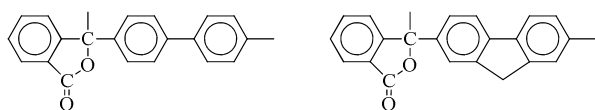
*Длительное УФ облучение пленок и растворов полидифениленфталида (ПДФ) и полифлуорениленфталида (ПФФ) вызывает фотохимические превращения, которые меняют соотношение интенсивностей полос фотолюминесценции в области ~350–380 нм и ~500 нм. Это свидетельствует о наличии в этих полимерах двух центров люминесценции, причем длинноволновый – связывается с метастабильными долгоживущими состояниями электронно-возбужденных фрагментов макромолекул.*

**Ключевые слова:** полидифениленфталид, полифлуорениленфталид, фотолюминесценция, спектры испускания, спектры возбуждения.

#### Введение

В настоящее время органические полимерные материалы широко используются для целей оптоэлектроники. Одной из разновидностей полимеров, пригодных для этих целей, могут быть ароматические высокомолекулярные соединения класса несопряженных кардовых полимеров – полиариленфталиды (ПАФ) [1–3]. С точки зрения физико-химических свойств ПАФ привлекают, прежде всего, своей высокой термостойкостью. Эти полимеры химически устойчивы и обладают ценными технологическими качествами – хорошими пленкообразующими свойствами, растворимы во многих растворителях. ПАФ в толстых пленках являются хорошими диэлектриками, но в тонких слоях у них наблюдаются переходы из диэлектрического в высокопроводящее состояние, индуцированное различными слабыми воздействиями: электрическим полем [4], давлением [5], температурой [6], бомбардировкой электронным пучком [7], магнитным полем [8]. При этом ПАФ обладают люминесценцией, хорошими оптическими и электрофизическими свойствами [9, 10]. Выяснение механизмов возникновения этих состояний представляет как фундаментальный, так и практический интерес. Предполагается, что и люминесценция ПАФ, и его высокопроводящее состояние обусловлены образованием активных интермедиатов при энергетическом воздействии на полимер, однако их химическая природа и свойства совершенно не изучены.

Для решения этой научной задачи мы провели цикл детальных исследований фотолюминесцентных свойств типичных представителей ПАФ – полидифениленфталида (ПДФ) и полифлуорениленфталида (ПФФ):



В предыдущих публикациях описаны оптические свойства этих полимеров, обусловленные, главным образом, поглощением полиароматического каркаса [11], а также фотолюминесцентные измерения [12], иллюстрирующие необычный эффект: влияние длины волны возбуждающего света на вид спектра ФЛ. При возбуждении ПДФ и ПФФ в коротковолновую полосу поглощения (~200–220 нм) в спектре ФЛ доминирует полоса испускания с максимумом ~350 нм. Однако при смещении длины волны возбуждения в область длинноволновой полосы поглощения (~270–280 нм для ПДФ и ~270–315 нм для ПФФ) и далее, отчетливо проявляется люминесценция полимеров с максимумом в области ~480–500 нм. На основании спектральных исследований сделан вывод о существовании в исследуемых полимерах нескольких эмиттеров ФЛ, формирующих сложную люминесцентную картину [12].

В продолжение этих исследований мы представляем ниже экспериментальные результаты по изучению другого нетривиального эффекта – изменения спектра ФЛ при длительном фотооблучении ПДФ и ПФФ.

#### Экспериментальная часть

Синтез полимеров, приготовление экспериментальных образцов выполнены согласно [11, 13, 14], методика эксперимента и используемые приборы описаны в работе [11]. В ряде опытов в качестве источника УФ использовался осветитель ОИ-18 (ртутная лампа СВД-120,  $P = 120$  Вт) со светофильтром УФС-1.

#### Обсуждение результатов

При фотооблучении пленок или растворов полиариленфталидов (ПДФ и ПФФ) наблюдаются две полосы фотолюминесценции, при этом соотношение интенсивностей полос в начальный момент времени примерно постоянно и зависит от природы полимера и его агрегатного состояния, а также от

длины волны облучения [12]. Например, в спектре люминесценции растворов ПФФ в хлористом метиле регистрируются две полосы: флуоресценции с максимумом при  $\sim 380$  нм и фосфоресценции с максимумом при  $\sim 510$  нм. На *рис. 1* представлена концентрационная зависимость интенсивностей и отношения интенсивностей максимумов полос  $I_{380}/I_{510}$  спектра испускания, регистрируемого при длине волны возбуждения  $\lambda_{\text{в}} = 290$  нм.

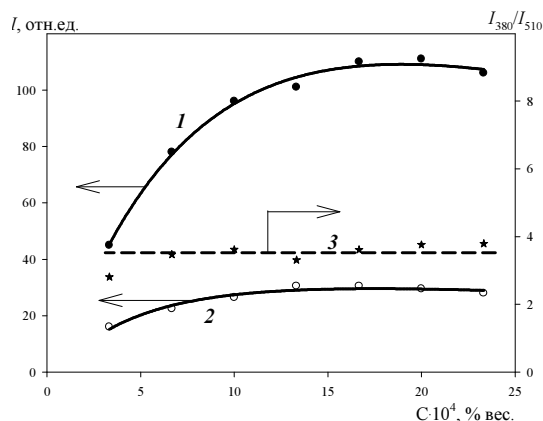


Рис. 1. Начальные интенсивности полос испускания спектра ФЛ растворов ПФФ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ : коротковолновая компонента,  $\lambda_{\text{max}} = 380$  нм (1), длинноволновая компонента,  $\lambda_{\text{max}} = 510$  нм (2), их отношение (3) в зависимости от содержания ПФФ,  $\lambda_{\text{в}} = 290$  нм.

Увеличение концентрации раствора ПФФ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в диапазоне  $(3.3\text{--}23.3) \cdot 10^{-4}$  % вес. приводит вначале к росту интенсивности пиков ФЛ, затем к замедлению и насыщению роста (*рис. 1*). По-видимому, это связано с процессом самотушения при концентрации полимера выше пороговой —  $C \sim 10^{-3}$  % вес. В то же время, отношение интенсивностей  $I_{380}/I_{505}$  в изученном диапазоне концентраций практически постоянно и равно  $3.5 \pm 0.3$ .

Однако, при продолжительном фотооблучении образцов полимеров светом различных длин волн и интенсивности ситуация коренным образом изменяется. При регистрации люминесценции растворов и пленок ПФФ было обнаружено, что в ходе процесса измерения ФЛ изменяется соотношение интенсивностей полос в спектрах испускания. На *рис. 2* представлен спектр люминесценции, записанный сначала непосредственно после изготовления в темноте пленки ПФФ (кривая *a*), а затем после экспозиции пленки в приборе МРФ-4 (Hitachi) в течении трех минут (кривая *b*). Видно, что после трехминутного облучения в полосе поглощения  $\lambda_{\text{в}} = 270$  нм происходит перераспределение относительных интенсивностей основных полос испускания: уменьшается (в т.ч. по абсолютной величине) интенсивность коротковолновой полосы с  $\lambda_{\text{max}} = \sim 370$  нм относительно длинноволновой с  $\lambda_{\text{max}} = \sim 510$  нм.

Аналогичная динамика спектров ФЛ при длительной экспозиции образца фиксируется для рас-

творов ПФФ в хлористом метиле (*рис. 3*). Фотолиз раствора ПФФ в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  концентрации  $1.5 \cdot 10^{-3}$  % вес. в течение 178 мин в МРФ-4 приводит к падению интенсивности полосы испускания с максимумом при  $\sim 380$  нм в  $\sim 20$  раз и росту интенсивности полосы с  $\lambda_{\text{max}} = \sim 510$  нм примерно в два раза. Кинетика изменения интенсивности основных полос испускания приведена на *рис. 4*. Обращает на себя внимание наличие изобестической точки в спектре ФЛ (*рис. 3*) и близкий к экспоненциальному закон изменения интенсивности обеих полос испускания: убывающая функция для коротковолновой компоненты спектра и возрастающая для полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 510$  нм, — *рис. 3.22*. Эти факты позволяют предположить, что в условиях наших экспериментов в исследуемых полимерах протекают какие-то необратимые процессы, приводящие, в конечном счете, к замене одних эмиттеров люминесценции на другие, излучающие в сине-зеленой области спектра.

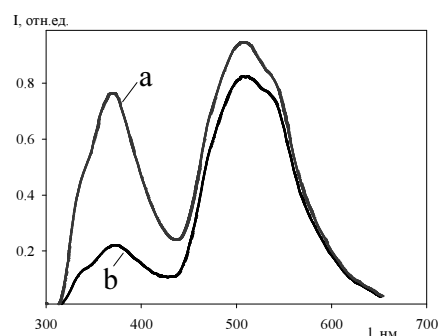


Рис. 2. Спектр фотолюминесценции пленки ПФФ до (кривая *a*) и после 3 мин экспозиции в приборе (кривая *b*) на длине волны 270 нм.

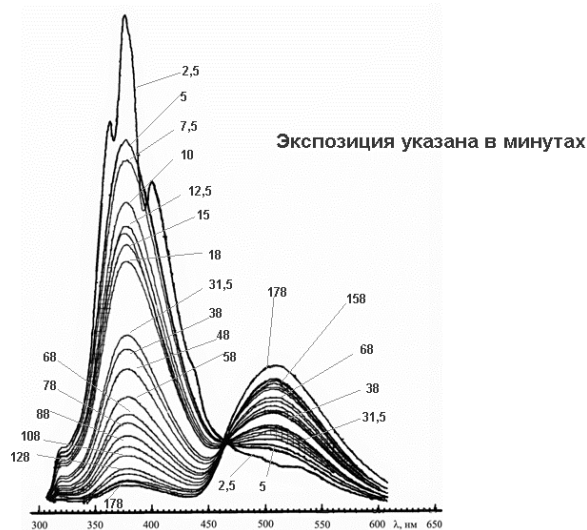


Рис. 3. Изменение спектра испускания раствора ПФФ при экспозиции в МРФ-4 (Hitachi). Концентрация ПФФ —  $1.5 \cdot 10^{-3}$  % вес., растворитель —  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{\text{в}} = 270$  нм.

При изменении концентрации ПФФ в растворе хлористого метилена кинетические закономерности

изменения интенсивности полос в спектре испускания ПФФ качественно не изменяются (рис. 5, 6). Симбатно с изменением концентрации ПФФ замедляется (для концентрации полимера  $1.0 \cdot 10^{-3}$  % вес.) или ускоряется ( $C = 6.8 \cdot 10^{-3}$  % вес.) падение  $I_{380}$  и соответствующее ему нарастание  $I_{510}$ . Формально-кинетическое описание наблюдаемых изменений проводили с помощью простой экспоненциальной функции, содержащей свободный член:

$$I_{380} = I_{\infty,380} + (I_{0,380} - I_{\infty,380}) \exp(-k_{eff}t) \quad \text{для убыли } I_{380} \text{ и}$$

$$I_{510} = I_{0,510} + (I_{\infty,510} - I_{0,510})(1 - \exp(-k_{eff}t)) \quad \text{для роста } I_{510}.$$

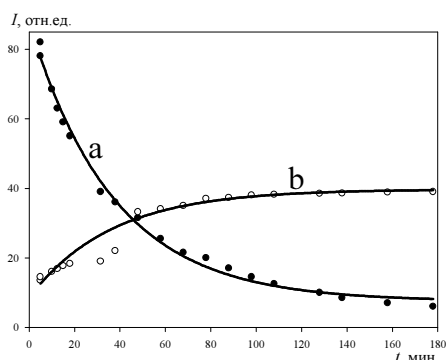


Рис. 4. Кинетические кривые изменения максимальной интенсивности полос в спектре испускания  $1.5 \cdot 10^{-3}$  % раствора ПФФ в хлористом метиле, *a* – 380 нм, *b* – 510 нм,  $\lambda_{в} = 270$  нм.

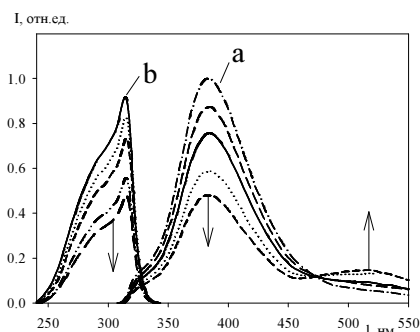


Рис. 5. Изменение спектра испускания (*a*) и возбуждения (*b*) раствора ПФФ при экспозиции в MPF-4 (Hitachi) 80 мин. Концентрация ПФФ –  $1.0 \cdot 10^{-3}$  % вес., растворитель –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\lambda_{в} = 270$  нм,  $\lambda_{а} = 380$  нм.

Найдено, что эффективные константы скоро-

Таблица 1

Эффективные константы скорости фотолиза ПФФ<sup>а</sup>

Концентрация ПФФ, % вес.	$k_{eff}, \text{мин}^{-1}$ ( $I_{380}$ )	$k_{eff}, \text{мин}^{-1}$ ( $I_{510}$ )
$1.0 \cdot 10^{-3}$	$0.014 \pm 0.003$	$0.019 \pm 0.006$
$1.5 \cdot 10^{-3}$	$0.027 \pm 0.001$	$0.028 \pm 0.003$
$6.8 \cdot 10^{-3}$	$0.081 \pm 0.004$	$0.076 \pm 0.009$

<sup>а</sup> Растворитель – хлористый метилен, фотолиз ксеноновой лампой спектрофлуориметра MPF-4 (Hitachi) в полосе поглощения  $\lambda_{возб} = 270$  нм, комнатная температура.

сти фотолиза раствора ПФФ,  $k_{eff}$ , рассчитанные по убыли и по возрастанию интенсивности ФЛ, в пределах экспериментальной погрешности совпадают (табл. 1). В рамках данной серии экспериментов световой поток, падающий на исследуемый образец, был постоянным для всех концентраций полимеров. Это обстоятельство позволяет отметить закономерность, согласно которой рост концентрации полимера сопровождается пропорциональным ростом скорости фотолиза (табл. 1).

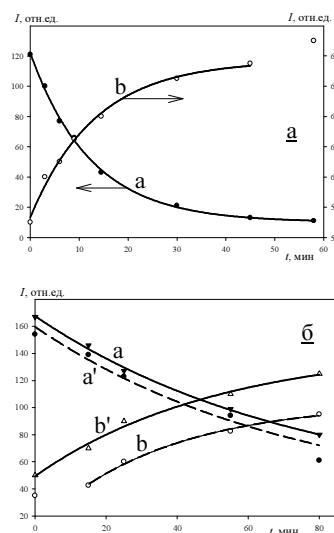


Рис. 6. Кинетические кривые изменения максимальной интенсивности полос в спектре испускания раствора ПФФ в хлористом метиле, *a* – 380 нм, *b* – 510 нм,  $\lambda_{возб} = 270$  нм. Условия: 1 –  $6.8 \cdot 10^{-3}$  % вес., 2 –  $1.0 \cdot 10^{-3}$  % вес. ПФФ, кривые *a'* и *b'* отражают динамику изменения спектров возбуждения при 313 нм и длинах волн анализа, соответствующих максимумам интенсивности полос в спектрах испускания.

Для раствора ПФФ концентрации  $1.0 \cdot 10^{-3}$  % вес. была изучена динамика спектров возбуждения в условиях продолжительной экспозиции образца. Найдено (рис. 6, б, кривые *a'* и *b'*), что интенсивность спектров возбуждения демонстрирует те же закономерности, что наблюдаются для спектров испускания.

Световые потоки, используемые в типовых спектрофлуориметрах для облучения образцов, имеют относительно невысокие интенсивности ( $\sim 10^{14}$  квант/с·см<sup>2</sup>). Даже в этих условиях мы наблюдаем существенное перераспределение интенсивностей полос в спектрах испускания ПФФ. Поэтому резонно было бы предполагать усиление эффекта при использовании более мощных световых потоков. Действительно, облучение раствора ПФФ в хлористом метиле ( $C = 1.4 \cdot 10^{-3}$  % вес.) фильтрованным УФ-светом  $\Delta\lambda = 270\text{--}410$  нм (ОИ-18, со светофильтром УФС-1, время фотолиза – 21 мин) приводит к исчезновению коротковолнового пика испускания и росту пика  $\lambda_{max} = 510$  нм в спектре испускания. Симбатно с ростом интенсивности этой полосы происхо-

дит изменение интенсивности полосы спектра возбуждения при  $\lambda_{\max} = 312$  нм ( $\lambda_a = 510$  нм).

Подводя предварительные итоги вышеописанным экспериментам и фактам, можно сделать предположение, что две основные полосы в спектрах фотолюминесценции принадлежат к разным излучающим центрам. В пользу этого предположения свидетельствуют появление в процессе фотолиза длинноволновой полосы поглощения в области  $\lambda_{\max} \sim 410\text{--}430$  нм (регистрируемой в спектре возбуждения), зависимость интенсивности полос от длины волны возбуждения ФЛ. Очевидно, что длинноволновый центр связан с метастабильными долгоживущими состояниями макромолекул, который ответственен за наличие фосфоресценции. Динамика спектров испускания в зависимости от времени экспозиции при измерения ФЛ и при УФ-облучении указывает на протекание сложных фотохимических процессов в полиарилефталатах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Салазкин С. Н. // Высокомолекул. соединения. Сер. Б. 2004. Т. 46. №7. С. 1244–1269.
2. Шишлов Н. М. // Успехи химии. 2006. Т. 75. №10. С. 956–979.
3. Салазкин С. Н., Шапошникова В. В., Мачуленко Л. Н., Гилева Н. Г., Крайкин В. А., Лачинов А. Н. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2008. Т. 50. №3. С. 399–417.
4. Zherebov A. Y., Lachinov A. N. // Synthetic Metals. 1991. V. 44. No. 1. P. 99–102.
5. Лачинов А. Н., Жеребов А. Ю., Корнилов В. М. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1990. Т. 52. С. 742–745.
6. Lachinov A. N., Zherebov A. Y., Zolotukhin M. G. // Synthetic Metals. 1993. V. 59. No. 3. P. 377–386.
7. Корнилов В. М., Лачинов А. Н. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1995. Т. 61. С. 504–507.
8. Воробьева Н. В., Лачинов А. Н., Логинов Б. А. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2006. №5. С. 22–24.
9. Валеева И. Л., Лачинов А. Н. // Хим. физика. 1993. Т. 12. №4. С. 483–490.
10. Антипин В. А., Мамыкин Д. А., Казаков В. П. // ХВЭ. 2011. Т. 45. №4. С. 352–359.
11. Антипин В. А., Хурсан С. Л. // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19. №2. С. 395–402.
12. Антипин В. А., Хурсан С. Л. // Вестник Башкирского университета. 2014. Т. 19. №3. С. 808–811.
13. Ковардаков В. А. Особенности синтеза полидифениленфталата: дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 1983. 192 с.
14. Шитиков А. В. Синтез и свойства замещенных полидифениленфталатов: дис. ... канд. хим. наук. Уфа, 1986. 157 с.

*Поступила в редакцию 05.07.2014 г.*

PHOTOLUMINESCENCE OF POLYARYLENEPHTHALIDES.  
III. CHANGING OF THE LUMINESCENT SPECTRA OF POLYARILENEPHTHALIDES UNDER CONTINUOUS EXPOSITION OF LIGHT

© V. A. Antipin, S. L. Khursan\*

*Institute of Organic Chemistry of Ufa Scientific Center of RAS  
71 Oktyabrya Ave., 450054 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

*Phone: +7 (347) 235 60 66.*

*\*Email: khursansl@anrb.ru*

Effects of polymer concentration and duration of photolysis on the fluorescence of polydiphenylenephtalide (PDP) and polyfluorenylenephtalide (PFP) both in solution and in thin film states of polymer were studied. Measurements of the fluorescence (FL) intensity of PFP in the dichloromethane solution reveal that in the diapason of  $(3.3-23.3) \cdot 10^{-4}\%$  w. PFP concentration increasing causes the proportional growth of two FL intensity peaks at  $\sim 380$  and  $\sim 505$  nm and its following saturation. The latter effect was explained by self-quenching when the polymer concentration exceeds the threshold value of  $\sim 10^{-3}\%$  w. The intensity ratio  $I_{380}/I_{505}$  in the whole concentration diapason remains nearly constant being as much as  $3.5 \pm 0.3$ . However, continuous exposition of light (by both probing light beam of spectrofluorimeter and external UV-lamp photolysis) differs the observed intensity ratio, reflecting photochemical transformation in PDP and PFP macromolecules. Thus, 3 hour photolysis of  $1.5 \cdot 10^{-3}\%$  w. solution of PFP in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  by probing light of Hitachi MPF-4 spectrofluorimeter leads to  $\sim 20$ -fold lowering of the intensity of 380 nm luminescence band and increasing of that for the 510 nm band by the factor of 2. The observed effect allows to suggest that there are at least two centers of luminescence in the studied polymers, and one of these centers was attributed to metastable long-lived states of electronically excited fragments of polymer and was tentatively assigned as emitter of phosphorescence in the  $\sim (450-600)$  nm spectral region.

**Keywords:** *polydiphenylenephtalide, polyfluorenylenephtalide, photoluminescence, emission spectra, excitation spectra.*

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at [bulletin\\_bsu@mail.ru](mailto:bulletin_bsu@mail.ru) if you need translation of the article.

#### REFERENCES

1. Salazkin S. N. Vysokomol. soedineniya. Ser. B. 2004. Vol. 46. No. 7. Pp. 1244–1269.
2. Shishlov N. M. Uspekhi khimii. 2006. Vol. 75. No. 10. Pp. 956–979.
3. Salazkin S. N., Shaposhnikova V. V., Machulenko L. N., Gileva N. G., Kraikin V. A., Lachinov A. N. Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A. 2008. Vol. 50. No. 3. Pp. 399–417.
4. Zherebov A. Y., Lachinov A. N. Synthetic Metals. 1991. Vol. 44. No. 1. Pp. 99–102.
5. Lachinov A. N., Zherebov A. Yu., Kornilov V. M. Zhurn. eksperim. i teoret. fiziki. 1990. Vol. 52. Pp. 742–745.
6. Lachinov A. N., Zherebov A. Y., Zolotukhin M. G. Synthetic Metals. 1993. Vol. 59. No. 3. Pp. 377–386.
7. Kornilov V. M., Lachinov A. N. Zhurn. eksperim. i teoret. fiziki. 1995. Vol. 61. Pp. 504–507.
8. Vorob'eva N. V., Lachinov A. N., Loginov B. A. Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya. 2006. No. 5. Pp. 22–24.
9. Valeeva I. L., Lachinov A. N. Khim. fizika. 1993. Vol. 12. No. 4. Pp. 483–490.
10. Antipin V. A., Mamykin D. A., Kazakov V. P. KhVE. 2011. Vol. 45. No. 4. Pp. 352–359.
11. Antipin V. A., Khursan S. L. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2014. Vol. 19. No. 2. Pp. 395–402.
12. Antipin V. A., Khursan S. L. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2014. Vol. 19. No. 3. Pp. 808–811.
13. Kovardakov V. A. Osobennosti sinteza polidifenilen-ftalida: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa, 1983.
14. Shitikov A. V. Sintez i svoistva zameshchennykh polidifenilen-ftalidov: dis. ... kand. khim. nauk. Ufa, 1986.

*Received 05.07.2014.*