

УДК 541.64

ИЗУЧЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ПОМОЩЬЮ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

*Е. А. Андреевцев, Е. Е. Барони, В. С. Викторова,  
К. А. Ковырзина, И. М. Розман, В. М. Шония*

При изучении свойств пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола было обнаружено, что интенсивность поглощения растворов антрацена в стироле значительно уменьшается после полимеризации [1]. Полимеризацию проводили в атмосфере азота при 200° в течение 10 час. [2]. Результаты дальнейших исследований показали, что структура спектра поглощения продукта полимеризации (рис. *a*, кривая 2) такая же, как и спектра антрацена в диоксане (кривая 1); весь спектр сдвинут в сторону длинных волн на  $\sim 500 \text{ см}^{-1}$ . Однако интенсивность поглощения, относенная к одинаковой концентрации антрацена в диоксане и стироле, меньше для продуктов полимеризации в 3 раза. Растворение продуктов полимеризации в диоксане не сопровождается изменением коэффициента поглощения (кривая 3). Было, кроме того, показано, что присутствие чистого полистирола в диоксане не влияет на спектр поглощения антрацена (кривая 1).

Следовательно, в процессе полимеризации с антраценом происходят какие-то изменения, не исчезающие при растворении продуктов полимеризации. Предположение о том, что измеренный спектр поглощения продукта полимеризации принадлежит не самому антрацену, а продукту его химической реакции, обладающему меньшей интенсивностью поглощения, не оправдывается, так как в этом случае сдвиг спектра был бы значительно больше [3]. Второе возможное объяснение полученных результатов заключается в следующем. В процессе полимеризации некоторое количество антрацена ( $\frac{2}{3}$  имевшегося в растворе) подвергается химическому превращению, продукты которого не поглощают в измеренной области спектра.

Для проверки этого предположения и выяснения природы химических превращений было предпринято измерение спектров поглощения ряда веществ, относящихся к различным классам органических соединений. Вещества вводили в полистирол путем термической полимеризации (10 час. при 200°). Продукты полимеризации растворяли в диоксане (от 1 до 10 г/л). По измеренной оптической плотности вычисляли экстинкцию исследуемого вещества, исходя из его концентрации в стироле. Были также измерены спектры поглощения каждого вещества в диоксане. Для следующих веществ спектры поглощения (первая полоса) в обоих растворах оказались одипаковыми (точность  $\pm 5\%$ ): перилен, *n*-терфенил, 2,5-дифенил-1,3-оксазол, 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазол, 2,3-дифенил-7-метил-индол, 1,1',4,4'-тетрафенилбутадиен-1,3, 1,3,4,5-тетрафенил- $\Delta^2$ -пиразолин, 1,3,5-трифенил- $\Delta^2$ -пиразолин, 1,3-дифенил- $\Delta^2$ -пиразолин, 1,5-дифенил- $\Delta^2$ -пиразолин. Для ряда других веществ обнаружено существ-

венное различие между интенсивностями поглощения в обоих растворах (см. таблицу).

Вещества, приведенные в таблице, представляют собой либо соединения с этиленовой связью (I, II), либо соединения с сопряженными диено-

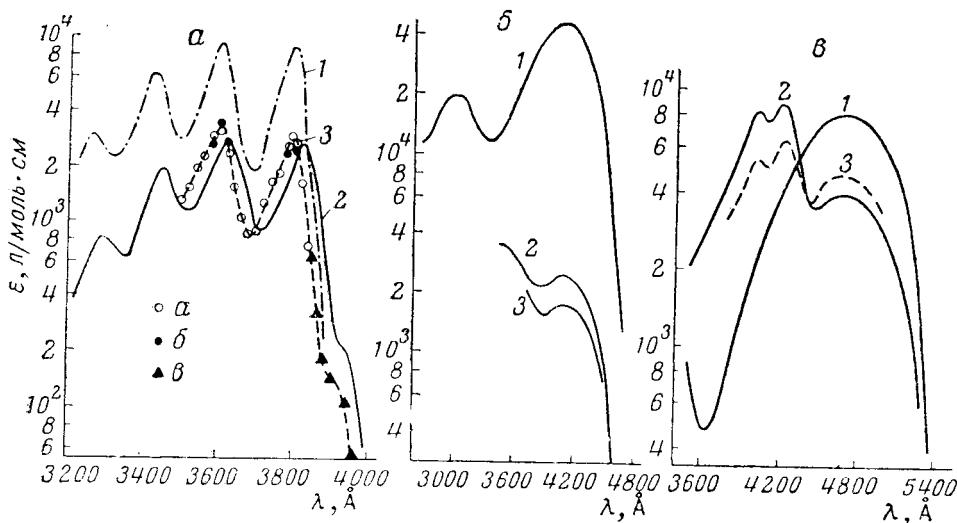


Рис. 1. Спектры поглощения: а — антрацена:

1 — раствор в дioxане, 2 — антрацен в полистироле, 3 — раствор продукта полимеризации в дioxане. Точки для начальной концентрации антрацена в полистироле: а — 0,1%; б — 1%; в — 10%.

б — 1,5-дифенил-3-(4-фенилбутадиенил)- $\Delta^2$ -пиразолина:

1 — раствор в дioxане, 2 — раствор продукта полимеризации в дioxане, 3 — продукт полимеризации до растворения. 2 и 3 — для начальной концентрации вещества 0,1%.

в — хинизарина:

1 — раствор в дioxане, 2 — раствор продукта полимеризации в дioxане для начальной концентрации хинизарина 1%, 3 — то же для 0,1%.

#### Интенсивность поглощения некоторых веществ до и после процесса полимеризации

Шифр	Вещество	Раствор вещества		Раствор продукта полимеризации		
		$\lambda_m$	$\epsilon$	$\lambda_m$	$c$	$\epsilon$
I	4-Стирилстильбен	3550	65000	3550	1	40000
II	1,3-Дифенил-5-стирил- $\Delta^2$ -пиразолин	3620	20000	3620	1	13000
III	1,4-Дифенилбутадиен-1,3	3300	51000	3300	1	1630
IV	1,5-Дифенил-3-стирил- $\Delta^2$ -пиразолин	3850	34000	3850	0,1 0,75 1,75 3,0	17200 15600 16700 18100
V	1,5-Дифенил-3-(4-фенилбутадиенил)- $\Delta^2$ -пиразолин	4100	45000	4100	0,1	2400
VI	Хинизарин			4750	8200	1,0 0,1 1,0
						2600 4600 3800

Приятые обозначения:  $\lambda_m$  — максимум первой полосы поглощения,  $\text{\AA}$ ;  $c$  — концентрация вещества в стироле, вес %;  $\epsilon$  — экстинкция в расчете на начальную концентрацию вещества,  $\text{л}/\text{моль}\cdot\text{см}$ ; растворитель — дioxан.

выми системами (III—VI). Степень изменения интенсивности поглощения возрастает с увеличением реакционноспособности диена. Можно считать, что в процессе полимеризации происходит реакция диенового синтеза со стиролом. Известно, что стирол вступает в такую реакцию при повышенной температуре [4, 5]. В нашем случае общая картина осложняется тер-

мической полимеризацией самого стирола. Количество прореагировавшего вещества существенно зависит от соотношения констант скоростей реакций диенового синтеза и полимеризации.

Согласно рис. *a* и таблице изменение интенсивности поглощения не зависит (или зависит очень слабо) от начальной концентрации вещества. Следовательно, доля прореагировавшего вещества постоянна, что и должно иметь место, если процесс полимеризации не зависит существенным образом от присутствия вещества в стироле. Доля прореагировавшего вещества зависит от режима полимеризации. Так при 200° в реакцию вступает 47% соединения IV, а при 100°—70% (начальная концентрация в стироле 3%).

Аддукты диеновой реакции поглощают в более коротковолновой области вследствие разрыва этиленовых связей и нарушения сопряжения системы в целом. В случае антрацена аддукт поглощает в области поглощения полистирола. В спектре поглощения продуктов полимеризации с соединением V появляется новая полоса в области 3400 Å (рис. *b*, кривые 2 и 3). Хорошо видна новая полоса поглощения в спектрах продуктов полимеризации с хинизарином (рис. *c*, кривые 2 и 3). После извлечения хинизарина метиловым спиртом, в спектре поглощения продукта полимеризации исчезает полоса 4750 Å, а более коротковолновая остается. Это окончательно подтверждает сделанное выше предположение, что в процессе полимеризации некоторая часть растворенного в стироле вещества может испытать химическое превращение.

### Выводы

1. Измерены спектры поглощения ряда веществ в дioxane и полистироле.
2. Изменение спектров поглощения ряда веществ в полистироле связано с реакцией диенового синтеза этих соединений со стиролом в процессе полимеризации.

Поступила в редакцию  
13 III 1962

### ЛИТЕРАТУРА

1. И. Э. Пани, Е. Е. Барони, В. М. Шониля, Ж. физ. химии, 31, 732, 1957.
2. Е. А. Андреещев, Е. Е. Барони, К. А. Kovyrzina, И. Э. Пани, И. М. Розман, В. М. Шониля, Приборы и техника эксперим., 1956, № 1, 32.
3. В. Л. Бруде, В. С. Медведев, Докл. АН СССР, 129, 533, 1959.
4. В. С. Абрамов, Ц. Л. Митрополитанская, Ж. общ. химии, 10, 207, 1940.
5. Ю. А. Титов, А. И. Кузнецова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1960, 1297.

---

### ABSORPTION SPECTRAL STUDY OF THE CHEMICAL REACTIONS OCCURRING DURING POLYMERIZATION

*E. A. Andreevshchev, E. E. Baroni, V. S. Viktorova, K. A. Kovyrzina,  
I. M. Rozman, V. M. Shonija*

#### Summary

The absorption spectra of a number of compounds in dioxane and polystyrene have been investigated. The changes observed in the absorption spectra of a number of substances in polystyrene during polymerization have been explained by diene syntheses occurring during the polymerization reaction.