Том (А) X ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ 1968 № 7

УДК 678.01:53

# О ВЛИЯНИИ КОНЦЕНТРАЦИИ ВВОДИМОЙ ПАРАМАГНИТНОЙ ФРАКЦИИ И ВОЗМОЖНОСТИ СНИЖЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМОЛИЗА АНТРАЦЕНА

*А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. К. Скачкова, В. Е. Скурат*

В опубликованных ранее работах показана возможность получения полимерных фракций в процессе термообработки антрацена в отсутствие воздуха при температуре 450° [1, 2]. Сообщалось также о возможности активирования процесса каталитическими добавками полимерной парамагнитной фракции (ПМЧ), выделяемой из продуктов термообработки антрацена в течение 3 час. при 450°. Указанная фракция характеризовалась концентрацией парамагнитных центров $10^{18}$ *спин/г* и $\overline{M}_{ср} = 1100-1200$ [3].

В данной работе представлены результаты по исследованию влияния концентрации введенной добавки ПМЧ на процесс термолиза антрацена: парамагнетизм, выход растворимых и нерастворимых в бензоле полимерных фракций, количество и состав выделяющихся газов. В работе исследована также возможность снижения температур термолиза антрацена в присутствии малых добавок ПМЧ.

## Методика эксперимента

Для работы использовали антрацен (АН) марки «синтетический для научных работ» с т. пл. 216°.

Полимерную парамагнитную фракцию вводили в антрацен через совместный раствор в бензоле с последующим удалением растворителя в вакууме $6-8\cdot10^{-2}$ *мм* при 20°.

Пиролиз проводили в стеклянных ампулах в вакууме $10^{-5}$ *мм*.

Количество выделяющихся газов определяли по давлению в ампулах, вскрываемых при 20°, состав газов — в масс-спектрометре МХ-1302.

Растворимую часть продукта термолиза АН экстрагировали бензолом в инертной атмосфере. Полимерную фракцию осаждали из концентрированного раствора в бензоле 5—8-кратным избытком метанола и после многократного промывания метанолом высушивали и удаляли следы мономера в вакууме $6-8\cdot10^{-2}$ *мм* при температуре до 100°. Для полного удаления мономера из полимерной фракции, полученной при 300°, ее подвергали нагреванию до 140—160° в вакууме $6-8\cdot10^{-2}$ *мм*.

Растворимую часть продуктов термообработки анализировали методом тонкослойной хроматографии на $Al_2O_3$, а также с помощью газожидкостной хроматографии на колонке, длиной 1 *м*, с целитом в качестве неподвижной фазы, пропитанным Апиезоном *L*. Температуру колонки поднимали до 240°. Концентрацию парамагнитных центров определяли на радиоспектрометре ЭПР-2.

Спектры флюоресценции снимали на спектрографе ИСП-51 с несколько видоизмененной фотоэлектрической приставкой ФЭП-1 с введением поправки на спектральную чувствительность установки.

## Обсуждение результатов

Данные о влиянии концентрации вводимой в АН парамагнитной фракции ПМЧ на парамагнетизм продукта, полученного после термообработки в течение 1 часа при 450°, содержание растворимых и нерастворимых полимерных фракций, а также количество и состав выделяющихся газов приведены в таблице и на рис. 1 и 2.

Из таблицы и рис. 1 следует, что с увеличением концентрации вводимой в АН парамагнитной добавки вырастает парамагнетизм суммарного продукта, полученного при 450° в течение 1 часа. Это возрастание, наиболее резкое при введении до 1% ПМЧ, замедляется при увеличении добавки до 2—5% и приближается к нулю при введении 7—10% ПМЧ.

Такой характер кривой подтверждает выдвинутое ранее предположение о том, что парамагнетизм вводимых полимерных добавок является

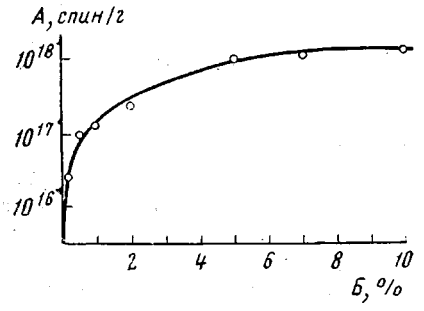



Рис. 1

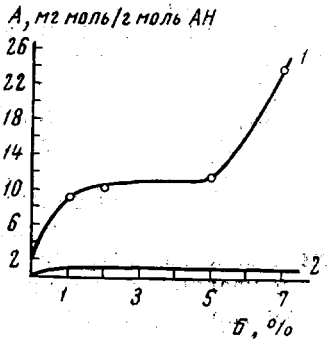



Рис. 2

Рис. 1. Рост концентрации парамагнитных центров в продукте, термообработанном при 450° в течение 1 часа (*А*) по мере увеличения содержания ПМЧ в исходном АН (*Б*)

Рис. 2. Изменение количества и состава выделяющихся газов (*А*) по мере увеличения содержания ПМЧ в исходном АН (*Б*)

*1* — общее количество газов; *2* — непредельные газы (бутилен и пропилен)

определяющим фактором для повышения реакционноспособности основного вещества с системой сопряжения. Действительно, при изменении концентрации вводимых ПМЧ от 0 до 1% содержание парамагнитных центров в исходном продукте увеличивается на несколько порядков. Это вызывает резкий рост содержания парамагнитных полимерных фракций в термообработанном продукте, а также значительную интенсификацию побочных процессов, в частности, деструктивных [2]. При дальнейшем повышении концентрации ПМЧ в АН парамагнетизм изменяется сравнительно мало (от 1 до 5% ПМЧ — на 0,5 порядка), вследствие чего содержание полимерных продуктов после термообработки изменяется значительно медленнее.

По-видимому, содержание парамагнитных центров в исходном мономере, соответствующее $\sim 10^{16}$ *спин/г*, является оптимальным для актива-

**Влияние парамагнитной добавки на выход и свойства полимерных фракций, образующихся в процессе термообработки АН при 450° за 1 час**

| Концентрация введенной парамагнитной добавки, % | Концентрация парамагнитных центров до термообработки, *спин/г* | Концентрация парамагнитных центров в брутто-продукте после термообработки, *спин/г* | Растворимая в бензоле полимерная фракция | | Нерастворимая в бензоле полимерная фракция | | Количество образовавшихся полимерных фракций, % от исходного АН |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | содержание в брутто-продукте, % | концентрация парамагнитных центров, *спин/г* | содержание в брутто-продукте, % | концентрация парамагнитных центров $\cdot 10^{19}$ *спин/г* | |
| 0 | $<10^{14}$ | $7{,}0\cdot10^{15}$ | Следы | — | — | — | Следы |
| 0,2 | $10^{15}$ | $5{,}0\cdot10^{16}$ | 4,0 | $3{,}0\cdot10^{17}$ | 0,1 | — | 3,9 |
| 0,5 | $5{,}0\cdot10^{15}$ | $1{,}2\cdot10^{17}$ | 5,0 | $5{,}0\cdot10^{17}$ | 0,3 | 1,2 | 4,8 |
| 1 | $1{,}0\cdot10^{16}$ | $2{,}0\cdot10^{17}$ | 7,8 | $7{,}0\cdot10^{17}$ | 0,7 | 1,3 | 7,5 |
| 2 | $1{,}8\cdot10^{16}$ | $4{,}2\cdot10^{17}$ | 7,8 | $1{,}1\cdot10^{18}$ | 1,4 | 1,4 | 7,2 |
| 5 | $4{,}4\cdot10^{16}$ | $1{,}0\cdot10^{18}$ | 7,7 | $1{,}2\cdot10^{18}$ | 5,5 | 1,6 | 8,0 |
| 7 | $7{,}0\cdot10^{16}$ | $1{,}3\cdot10^{18}$ | 1,3 | $2{,}1\cdot10^{18}$ | 7,0 | 1,6 | 1,3 |

ции процессов, протекающих при 450°, в частности, для получения растворимых полимерных продуктов (таблица).

Из таблицы следует, что общее количество растворимых и нерастворимых полимерных фракций, образующихся в процессе пиролиза (за вычетом введенных первоначально в АН) при добавлении от 1 до 5% ПМЧ практически не меняется и составляет 7—8% на АН; при бо́льших концентрациях добавки выход полимерных фракций резко падает. Это можно объяснить тем, что при больших концентрациях полимерной добавки она быстро переходит в нерастворимую форму, вероятно, в результате процессов квазирадикальной полимеризации и конденсации. Как известно, нерастворимая фракция не активирует АН, вероятно, из-за потери соответствия структур (матричный эффект) [4].

Предположение о возрастании роли конденсационных процессов, приводящих к образованию нерастворимых продуктов, с увеличением концентрации ПМЧ в АН согласуется с данными о газовыделении (рис. 2). Количество непредельных газов, образование которых может быть следствием процессов деструкции ароматических ядер, практически не меняется при увеличении добавки от 1 до 7%, тогда как общее количество газов заметно возрастает, особенно при изменении концентрации ПМЧ от 5 до 7%. Масс-спектрометрический анализ газов показал, что это возрастание происходит, главным образом, за счет водорода, выделяющегося, очевидно, в результате конденсационных процессов.

Протекание подобного рода процессов может быть одной из причин наблюдающегося увеличения концентрации парамагнитных центров в образующихся полимерных продуктах с повышением концентрации ПМЧ в исходном мономере. Особенно заметно эта тенденция проявляется на растворимых фракциях (таблица). Другой возможной причиной этого может быть проявление сложной природы сигнала ЭПР, обнаруженное Блюменфельдом с сотр. для полимеров с системой сопряжения [5]. Действительно, при увеличении содержания ПМЧ в исходном АН концентрация парамагнитных центров одного типа в полученных полимерных продуктах может увеличиваться при сохранении остальных центров неизменными. При этом основная структура полимера и средняя длина цепи сопряжения может оставаться неизменной.

Некоторая неаддитивность концентрации парамагнитных центров в различных фракциях и суммарных продуктах пиролиза может быть связана как с недостаточно полным выделением фракций, так и с возможностью образования парамагнитных $\pi$-комплексов полимерных фракций с мономером и друг с другом.

Была проведена работа по снижению температур термообработки антрацена в присутствии каталитических количеств ПМЧ с целью получения полимерных парамагнитных фракций. Как показано на рис. 3, в процессе термообработки АН, активированного 1% ПМЧ, при 250—400° наблюдается резкий рост парамагнетизма (на порядок и выше) в течение 0,5—1 часа. С увеличением времени термообработки парамагнетизм суммарного продукта почти не меняется при 250 и 300° и несколько увеличивается при 350 и 400°. Следует отметить, что повышение концентрации вводимых ПМЧ до 6% принципиально не изменило характера кривых, однако для температур 350 и 400° становится более заметным рост парамагнетизма по мере увеличения длительности термообработки. При 250—400° не наблюдается заметного газовыделения. По данным масс-спектрального анализа в процессе термообработки АН, активированного 1% ПМЧ, при 400° в течение 1 часа количество выделяющихся газов в 100—150 раз меньше, чем при 450°, причем основную часть составляет водород.

Более детально исследованы продукты термообработки при 300 и 400°.

С помощью тонкослойной, а также обычной газожидкостной хроматографии показано, что в процессе термообработки при 300° не наблюда-

ется образования дигидроантрацена, биантрила или каких-либо других побочных продуктов.

Анализ спектров флюоресценции продуктов, полученных после термообработки 300°, по сравнению с исходными, показал значительный сдвиг максимумов, характерных для парамагнитной фракции, в длинноволновую область (рис. 4). Так, максимум 562 *ммк* занимает теперь положение

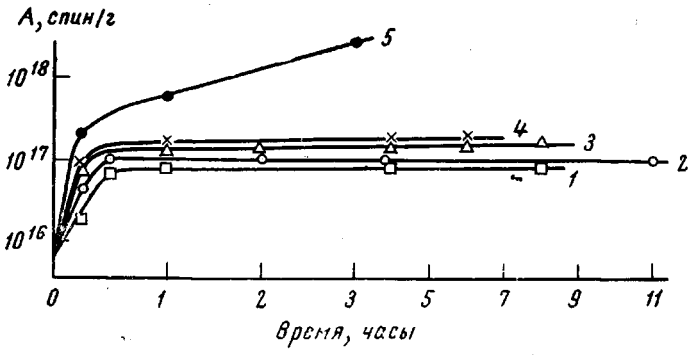



Рис. 3. Изменение концентрации парамагнитных центров в процессе термообработки АН, активированного 1% ПМЧ (*A*) от времени:

*1* — 250; *2* — 300; *3* — 350; *4* — 400; *5* — 450°

629 *ммк*, максимум 609 сместился к 670,7 *ммк* и максимум 517 — к 584,2 *ммк*. Подобные сдвиги могут указывать на рост участков сопряжения полимерных фракций в процессе термообработки при 300°. Растворимость выделенных после термообработки при 300° фракций уменьшается, по сравнению с введенными, парамагнетизм растет, ширина сигнала ЭПР уменьшается. Так, после термолиза в течение 3 час. при 300° концентрация парамагнитных центров в растворимой фракции увеличивается с $0{,}7 \cdot 10^{19}$ до $1{,}5 \cdot 10^{19}$ *спин/г*, ширина сигнала уменьшается с 7,2 до 6,2 *э*.

Следует отметить, что в этом процессе принимает участие антрацен, так как при термообработке нафталина, активированного тем же количеством ПМЧ при 300°, существенного роста парамагнетизма не происходит (рис. 5). По данным тонкослойной хроматографии растворимой в бензоле части продукта интенсивность полимерного пятна падает после термообработки, тогда как в случае антрацена — увеличивается. Общее количество выделенных после термообработки полимерных фракций (растворимых и нерастворимых) примерно равно введенному, меняется лишь характер фракций. Это указывает на то, что антрацен, по-видимому, в заметной степени не вступает в химическую реакцию с полимерными фракциями, а лишь образует с ними π-комплексы, облегчающие протекание конденсационных и поликонденсационных процессов. В случае нафталина образование подобных комплексов не происходит из-за его значительно более слабых акцепторных свойств, в результате чего не наблюдается заметного роста парамаг-

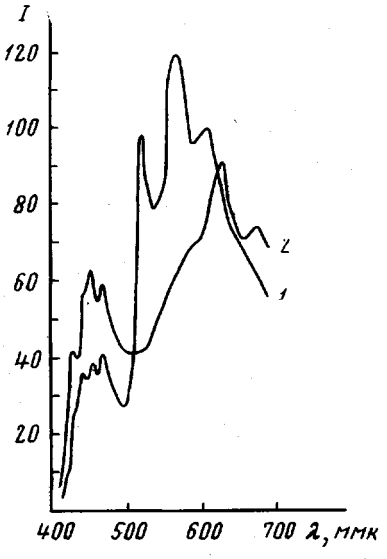



Рис. 4. Спектры флуоресценции АН, активированного ПМЧ

*1* — исходный продукт; *2* — после термообработки при 300° в течение 1 часа

нетизма в процессе термообработки при 300°. Эффективная энергия активации подобного рода процессов роста участков сопряжения, вычисленная по начальным участкам кинетических кривых роста парамагнетизма в процессе термообработки при 250—400° (рис. 3 и 6) по формуле $E = 4{,}57|\mathrm{tg}\,\alpha|\xi$, где $\xi$ — отношение масштаба по оси абсцисс к масштабу по оси ординат, составляет примерно 3,45 *ккал/моль*. Такое аномально низкое значение энергии активации обусловливает протекание подобных процессов при сравнительно низких температурах вплоть до комнатной. Так, при кипячении в инертной атмосфере совместного раствора АН

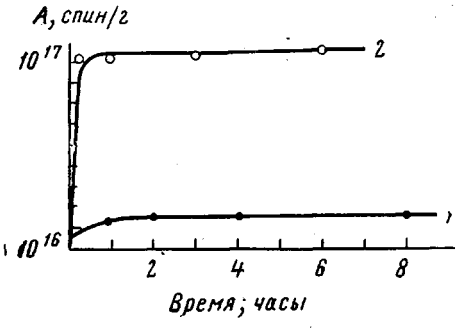



Рис. 5

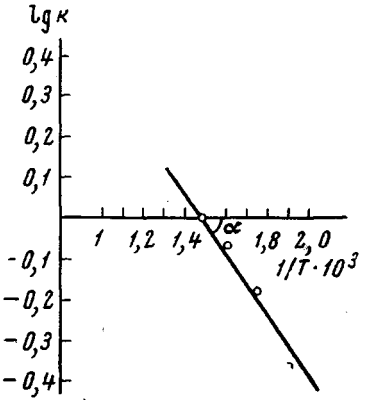



Рис. 6

Рис. 5. Изменение концентрации парамагнитных центров в процессе термообработки при 300° (*A*) от времени:

*1* — нафталин + 2% ПМЧ; *2* — антраден + 2% ПМЧ

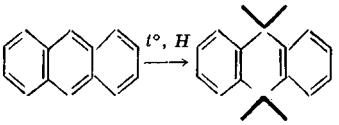
Рис. 6. Зависимость в аррениусовских координатах коэффициентов трансформации от температуры для процесса роста участков сопряжения полимеров АН (по данным рис. 3)

и ПМЧ в течение 15 час. наблюдается тенденция к увеличению парамагнетизма и снижению растворимости введенных ПМЧ. Еще более заметны эти изменения при вакуумировании парамагнитных полимерных фракций при 140—150°.

Следует отметить, что некоторый вклад в сигнал ЭПР брутто-продукта термолиза могут давать π-комплексы полимерных фракций с АН, так как с увеличением цепи сопряжения и концентрации парамагнитных центров способность к комплексообразованию с мономером должна увеличиваться. Косвенной иллюстрацией высказанного предположения являются следующие данные. При осаждении из раствора в бензоле исходного АН, активированного ПМЧ, получено 6% полимерной фракции, характеризующейся парамагнетизмом $1{,}2\cdot10^{18}$ *спин/г* (I); после термолиза в течение 3 час. при 300° — 16% фракции с парамагнетизмом $0{,}9\cdot10^{18}$ *спин/г* (II). В процессе вакуумирования при $6\cdot10^{-2}$ *мм* и 140—145° из фракции I выделяется 10% АН, из продукта II — 65% АН. В обоих случаях остается примерно 5% полимерной фракции, считая на АН, причем в первом случае оставшаяся полимерная фракция характеризуется концентрацией парамагнитных центров $0{,}7\cdot10^{19}$ *спин/г*, во втором — $1{,}5\cdot10^{19}$ *спин/г*.

При 350—400°, наряду с описанными выше процессами, происходит образование новых количеств полимерных продуктов. Так при термообработке АН, активированного 1% ПМЧ, в течение 4 час. при 400° образуется 0,4% нерастворимой и 3,5% растворимой полимерной фракции. При такой же термообработке АН, активированного 5% ПМЧ, образуется 6% нерастворимой фракции и 6—7% растворимых парамагнитных полимеров АН. Следует отметить, что в соответствующем продукте термообработки

наряду с мономерным АН, хроматографически обнаружены заметные количества 9,10-дигидроантрацена. Последний образуется, по-видимому, при взаимодействии АН с водородом в момент выделения в результате протекания дегидрополиконденсационных процессов:




Спектры флюоресценции сняты при участии В. Ф. Гачковского, которому авторы выражают благодарность.

## Выводы

1. Установлено, что для получения растворимой полимерной фракции термообработкой антрацена при 450° оптимальная концентрация парамагнитных центров в исходном антрацене должна составлять $\sim 10^{16}$ *спин/г*.

2. Отмечено, что с повышением концентрации активирующей добавки растет парамагнетизм полимерных продуктов.

3. Показано, что в процессе термообработки антрацена, активированного парамагнитной фракцией, при 250—300° происходит рост участков сопряжения введенной полимерной добавки, что приводит к увеличению сигнала ЭПР, снижению растворимости, батохромным сдвигам спектров флюоресценции.

4. Установлено, что для получения полимерных парамагнитных фракций можно снизить температуру термообработки до 350—400° при условии введения в исходный антрацен каталитических количеств полимерных добавок, содержащих парамагнитные центры.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
11 VIII 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Л. С. Любченко. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1962, 1312.
2. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. П. Парини, Х. Гафуров, Докл. АН СССР, 156, 1371, 1964.
3. А. А. Берлин, В. А. Григоровская, В. А. Скурат. Высокомолек. соед., 8, 1976, 1966.
4. А. А. Берлин, С. И. Басс, Изв. АН СССР, серия химич., 1963, 1652.
5. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, А. И. Приступа, Высокомолек. соед., А9, 171, 1967.

---

## EFFECT OF CONCENTRATION OF PARAMAGNETIC FRACTION ON LOWERING TEMPERATURE OF ANTHRACENE THERMOLYSIS

*A. A. Berlin, V. A. Grigorovskaya, V. K. Skachkova, V. E. Skurat*

Summary

Optimum concentration of paramagnetic centers for preparation soluble polymeric fraction by anthracene thermal treatment at 450° is $10^{16}$ spin/g. Increase of concentration of activating additive brings to growth of paramagnetism of polymeric products. Temperature of anthracene treatment can be decreased to 350—400° C by addion of catalytic quantities of paramagnetic substance. In course of treatment at 250—300° C growth of conjugation of introduced polymeric substance resulting in stronger ESR signal, lower solubility and bathochromic effects in fluorescence spectra occurs.