

УДК 541.64:539.107:547.672

МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОЛИСТИРОЛА
И ПОЛИИЗОПРЕНА, ПОЛУЧЕННЫХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭТИЛЛИТИЯ
С ДОБАВКАМИ АНТРАЦЕНА

Г. Р. Полякова, Н. А. Правикова

В литературе имеются работы по исследованию распределения функциональных групп в полимерах [1—4]. Большинство этих работ посвящено изучению влияния полярных групп на кривые элюирования при фракционировании таких полимеров методом гель-хроматографии. Было показано, что взаимодействие гель — фракционируемое вещество может привести к смешению хроматограмм. Исследование распределения неполярных функциональных групп в полимерах, по-видимому, будет более плодотворным в том случае, когда совместно с фракционированием методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) применяются другие методы анализа, в частности спектроскопия. В качестве примера можно указать на работу [5], в которой для исследования МВР блок-сополимера 4-винилдифенила и изопрена использовали метод ГПХ и УФ-спектроскопию. Совместное использование в качестве детектора при ГПХ дифференциального рефрактометра и спектроскопии в случае, если в исследуемом полимере имеются сильно поглощающие неполярные группы, может дать ценную информацию как о строении полимера, так и о механизме полимеризации.

Цель настоящей работы — изучение влияния добавок антрацена на МВР полимеров, полученных при полимеризации стирола и изопрена в углеводородных средах под действием литийалкилов, а также выявление возможности использования в этом случае, в качестве детектора для ГПХ метода УФ-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Образцы полистирола (ПС) и полиизопрена (ПИ) в чистом виде, а также с добавками антрацена получали при полимеризации соответствующих мономеров в вакууме под действием этиллития в растворе толуола при комнатной температуре. Чтобы условия полимеризации были полностью сопоставимы, после введения этиллития раствор перемешивали и немедленно разливали по ампулам, которые содержали стеклянные шарики с различным количеством антрацена. Таким образом, полимеризация проходила при одинаковой концентрации мономера и катализатора, но с разными количествами антрацена. В некоторых случаях антрацен вводили после окончания полимеризации, что позволяло судить о его спивающем действии (или отсутствии такого).

Полученные полимеры дезактивировали небольшим количеством спирта, высаживали в метиловый спирт и тщательно отмывали от остатков непрореагированного антрацена путем многократного переосаждения. Фильтрат анализировали на содержание антрацена спектрофотометрически. Полимеры высушивали и хранили в условиях вакуума.

Хроматографирование полимеров проводили на колонке из нержавеющей стали высотою 1,5 м и диаметром 10 мм, заполненной гелем с пределом проницаемости для молекулярных весов от 100 до 50 000 [6]. Подачу растворителя осуществляли дозатором со скоростью 0,2 мл/мин. Нагрузка на колонку — 2 мл 1%-ного раствора полимера. Растворитель — тщательно очищенный тетрагидрофуран (ТГФ). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр, конструкция которого описана ранее [6]. Одновременно контроль фракций (для образцов с достаточным содержанием введенного антрацена) осуществляли на спектрофотометре СФ-4, в кварцевой кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см, на длине волны 256 мк. Отбор фракций объемом 0,5 мл производили в градуированные пробирки. Фракции разбавляли ТГФ до 1,5 мл (объем, необходимый для измерений) и разведение учитывали при расчетах.

При калибровке колонки с гелем устанавливают зависимость между молекулярным весом полимера \bar{M} и элюирующим объемом растворителя v (мл) в виде: $\lg \bar{M} =$

$= f(v)$ (1) или, что более универсально и не зависит от химического строения полимера: $\lg [\eta] M = f(v)$ (2), где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимера в данном растворителе [7]. Зависимости (1) и (2) обычно получают, пропуская через колонку с гелем монодисперсные образцы полимера с отношением $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,01$ — $1,04$. Получение таких образцов представляет определенные трудности, особенно в области малых значений молекулярных весов. В связи с этим, мы использовали два способа калибровки колонки. Для исследования в области M от 11 000 и ниже использовали способ калибровки по низкомолекулярному ПС с известным МВР [8], которое было найдено при фракционировании методом последовательного растворения тонкой пленки этого полимера. В результате была установлена зависимость (1) для данной колонки. Эту зависимость использовали при определении по хроматограммам молекулярного веса исследуемых образцов ПИ. Расчет проводили по уравнению [9].

$$\begin{aligned} \lg M_B = & \frac{1}{1 + a_B} \cdot \lg \left(\frac{K_A}{K_B} \cdot \frac{\Phi_B}{\Phi_A} \right) + \\ & + \frac{1 + a_A}{1 + a_B} \cdot \lg M_A \quad (3) \end{aligned}$$

Здесь индексы А и В относятся к ПС и ПИ соответственно; K и a — константы в уравнении Марка — Хаувиника $[\eta] = KM^a$. Эти константы для данных полимеров были установлены нами для ряда образцов с малой полидисперсностью в ТГФ при 25°. \bar{M}_n определяли на приборе фирмы «Хитачи» методом измерения температурных эффектов конденсации паров растворителя на капле раствора (ИТЭК). В результате измерений были найдены следующие соотношения между характеристической вязкостью и \bar{M}_n в ТГФ при 25° в интервале \bar{M}_n от 2000 до 20 000:

$$\text{ПИ} - [\eta] = 2,81 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_n^{0,9} \text{ (преимущественно 1,4-циклические полимеры)} \quad (4)$$

$$\text{ПС} - [\eta] = 5,75 \cdot 10^{-5} \cdot \bar{M}_n^{0,86} \quad (5)$$

Константу Флори (Φ) в данном растворителе, входящую в уравнение (3), принимали равной для обоих полимеров. При нахождении по хроматограмме молекулярных весов исследуемых полимеров в области от 11 000 до 50 000ользовались зависимостью (2), которая была получена при элюировании монодисперсных образцов ПС, поли- α -метилстирола и ПИ с отношением $\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,04$ — $1,05$. (Полимеры были получены анионной полимеризацией.) Обе калибровочные кривые приведены на рис. 1. Для получения истинных значений молекулярных весов из хроматографических

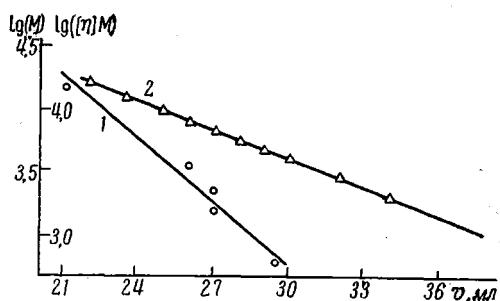


Рис. 1. Калибровочные кривые $\lg [\eta] M = f(v)$ (1) и $\lg M = f(v)$ (2)

Таблица 1
Молекулярные веса исследованных полимеров

Образец	Рисунок, №	\bar{M}_n		
		кинетические данные	ИТЭК	ГПХ
ПС без добавки	2, a	24 600	20 000	22 500
ПИ без добавки	4, a	11 400	10 500	10 400
«Живущий» ПИ с добавкой антрацена	4, б	11 400	10 400	11 300
ПИ, полученный в присутствии антрацена	3, б	—	15 000	15 300
То же	3, г	14 500	11 500	12 100
Сополимер стирол — антрацен (A)	2, д	6200	6400	7000

данных вносили поправки [10—12] на отклонение хроматограммы от гауссовой, для чего использовали значение стандартного отклонения σ , и фактор разрешения K , вычисляемый на основании наклона калиброванной кривой. Примеры результатов расчета молекулярного веса приведены в табл. 1.

Данные, полученные на основании ГПХ, находятся в удовлетворительном согласии с другими результатами

Результаты и их обсуждение

Рассмотрим влияние антрацена на МВР ПС и ПИ, полученных при полимеризации соответствующих мономеров в толуоле под действием металкилов. Исследования показали, что даже весьма малые добавки антрацена, соизмеримые с количеством катализатора, оказывают заметное влияние на МВР ПС и ПИ. Так, из рис. 2 следует, что полимер стирола, полученный в присутствии антрацена, концентрация которого составляет менее $1/10$ концентрации катализатора, имеет пониженный молекулярный вес по сравнению с образцом, полученным в аналогичных условиях, но без антрацена (рис. 2, а, б). Дальнейшее увеличение концентрации вводимого антрацена ведет к появлению на хроматограмме полимера двух ясно различимых максимумов, причем расстояние между ними меньше для большей добавки антрацена (рис. 2, в и г). При проведении полимеризации в присутствии больших количеств антрацена образуется сополимер, хроматограмма которого имеет один максимум (рис. 2, д).

Влияние антрацена на МВР полимеров изопрена, также получаемых под действием алкиллития в толуоле, является более сложным. В этом случае, как и для стирола, введение антрацена в очень небольшом количестве ($1/7$ концентрации катализатора) приводит к появлению второго максимума на хроматограмме полимера (рис. 3, а, б). Дальнейшее увеличение концентрации антрацена еще более усложняет вид хроматограммы (рис. 3, в), а также приводит к расширению максимумов, расположенных в ее низкомолекулярной части (рис. 3, г). Интересно отметить, что повышение концентрации антрацена в полимеризующейся системе изопрен – толуол – этиллитий приводит к повышенному содержанию в полимере групп, обладающих высоким инкрементом. Это отчетливо видно на полученных хроматограммах (рис. 3).

Из рис. 3 видно, что при одинаковой нагрузке на колонку образцы, полученные в присутствии большего количества антрацена, характеризуются большей высотой хроматограммы (высота ординаты без добавки составляет $1/2$ ординаты с наибольшей добавкой) (рис. 3, а и г).

В то же время, если проводить полимеризацию изопрена без антрацена, получить «живущий» полимер и уже затем добавить антрацен, то вид хроматограммы, а также положение максимума в этом случае совершенно не изменяются по сравнению с полимером, синтезированным без антрацена (рис. 4). Это свидетельствует об отсутствии какого-либо спивающего или деструктирующего действия антрацена на «живущие» полимерные цепи.

Появление дополнительных максимумов на хроматограммах ПС и ПИ, полученных при полимеризации этих мономеров в присутствии антрацена, подтверждено турбидиметрическим титрованием. На рис. 5 приведены результаты титрования образцов ПС (кривая 1) и ПИ (кривая 2), которые на кривых элюирования (рис. 2, в и рис. 3, в) дали наиболее характерные максимумы. Как видно из рис. 5, изломы на кривых титрования качественно воспроизводят наличие хроматографических максимумов. В случае ПИ, где разница по молекулярному весу между двумя максимумами на хроматограмме значительно (~ 6000), чем для ПС ($\sim 2000–3000$), кривая титрования отчетливее указывает на наличие смеси полимеров с различными молекулярными весами.

В работе [14] показано, что побочные реакции, наблюдавшиеся при сополимеризации антрацена со стиролом или изопреном, приводят к тому, что сополимер наряду с 9,10-дигидроантраценовыми звеньями имеет в своем составе также звенья с сохраненной антраценовой структурой (очевидно, в виде концевых групп). Эти концевые группы обладают сильным поглощением в УФ-области спектра и могут быть обнаружены даже в очень незначительных количествах ($\lambda_{\text{макс}} = 255–257 \text{ мкм}, \epsilon = 1,5–1,7 \cdot 10^6$). В связи с этим при фракционировании образцов полимеров, имеющих

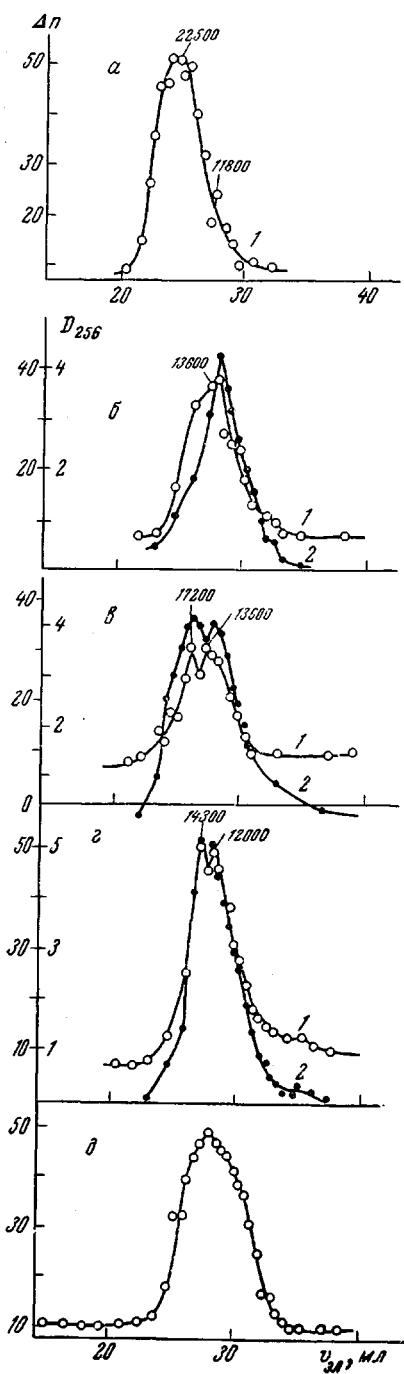


Рис. 2

Рис. 2. Хроматограммы ПС без добавки (а) и с добавками антрацена в количестве $0,726 \cdot 10^{-3}$ (б); $5,3 \cdot 10^{-3}$ (в) и $1,7 \cdot 10^{-2}$ моль/л (г) и сополимера стирола с антраценом (д) при исходных концентрациях [стирол] = 1,9 и $[C_2H_5Li] = 9,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л для рефрактометрических (1) и спектрофотометрических измерений (2)

Рис. 3. Хроматограммы полимеров изопрена, полученных в присутствии антрацена; исходные концентрации [изопрен] = 2,7 моль/л, $[C_2H_5Li] = 6,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л, ПИ без добавки (а) и с добавкой антрацена в количестве $0,9 \cdot 10^{-3}$ (б), $5,8 \cdot 10^{-3}$ (в), $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л (г); рефрактометрические (1) и спектрофотометрические (2) измерения

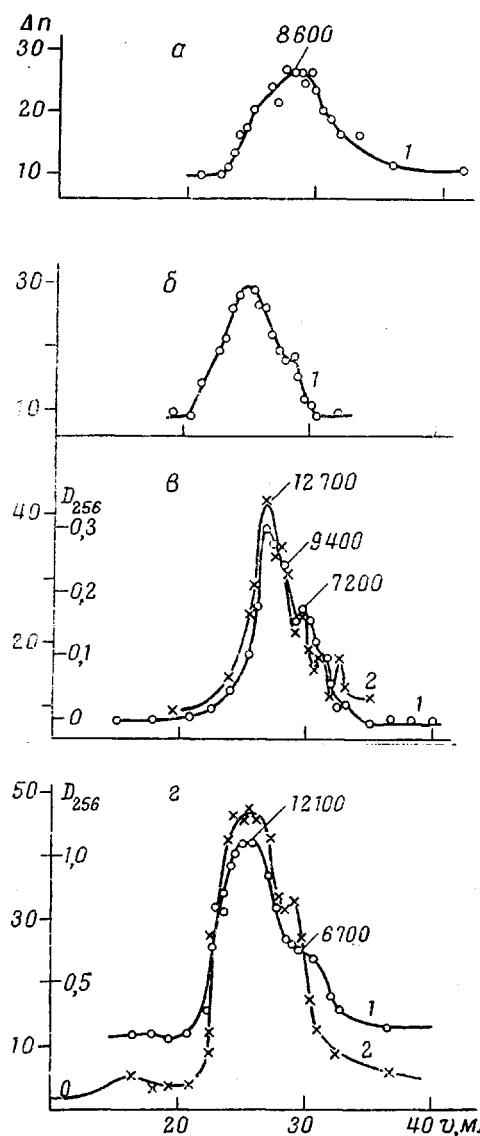


Рис. 3

такие характеристические группы, наряду с дифференциальным рефрактометром можно с успехом применять спектрофотометр для контроля оптической плотности на длине волны 256 мк. Результаты измерений показывают, что вид хроматограммы почти не зависит от того, что наносить на ось ординат — показания дифференциального рефрактометра или спектрофотометра. Это видно из сравнения рис. 2, б—г и рис. 3, б—г.

Таким образом, при проведении совместных рефрактометрических и спектрофотометрических измерений узких фракций полимеров, полученных при полимеризации стирола и изопрена с участием антрацена, мы имеем возможность проследить, как изменяется число функциональных

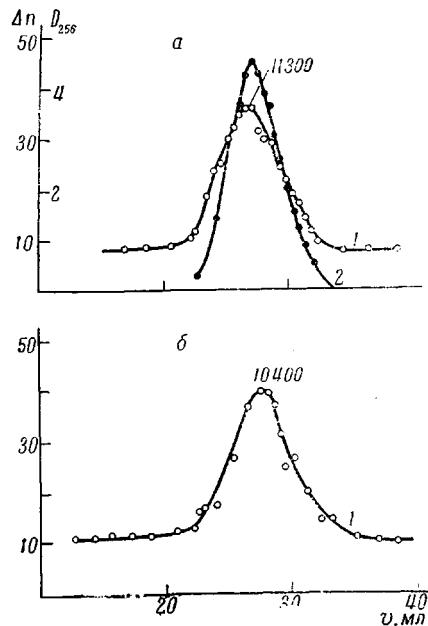


Рис. 4

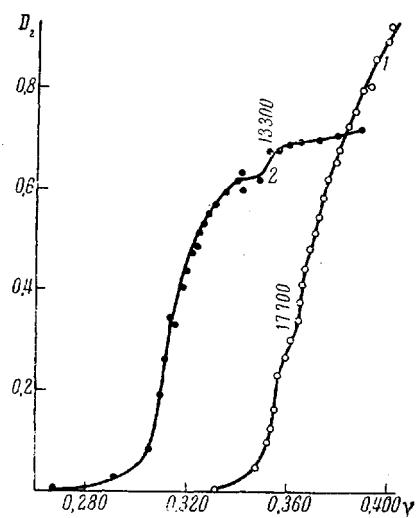


Рис. 5

Рис. 4. Хроматограммы полимеров изопрена, полученных без добавки антрацена (б) и при обработке полученного «живущего» полимера антраценом (а); $[LiR] = 8,9 \cdot 10^{-3}$ моль/л; [Антрацен] = $7,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; рефрактометрические (1) и спектрофотометрические (2) измерения

Рис. 5. Кривые турбидиметрического титрования растворов ПС (1) и ПИ (2) в толуоле метанолом; $c_0 = 0,002$ г/дл

(антраценовых) групп, приходящихся на одну полимерную цепь в зависимости от молекулярного веса цепей. При расчетах мы пренебрегали влиянием 9,10-дигидроантраценовых звеньев на общую определяемую концентрацию антраценовых звеньев как вследствие довольно большой разницы между максимумами их полос (256 мк для антрацена и его алкильных производных в ТГФ и 271 мк для 9,10-дигидроантрацена), так и вследствие резкого различия в коэффициентах экстинкции ($\lg \varepsilon$ антрацена и его алкильных производных 5,2; $\lg \varepsilon$ дигидроантрацена — 3). Результаты расчетов приведены в табл. 2, из которой видно, что при проведении полимеризации изопрена в толуоле под действием этиллития с добавкой антрацена по мере увеличения молекулярного веса полимера увеличивается доля цепей, содержащих звенья антраценовой структуры. Так, при молекулярном весе фракции 17 500 3,5% всех цепей оканчиваются звеном антраценовой структуры. Фракции, имеющие $M = 5000-4000$, содержат уже менее 1% цепей, оканчивающихся антраценом. Аналогичное явление, по-видимому, наблюдается и в случае полимеризации стирола, однако ошибка в определении звеньев антраценовой структуры здесь несомненна.

ненно больше, так как полимер помимо антраценовых групп содержит также 9,10-дигидроантраценовые и стирольные звенья (262 мк, $\lg \epsilon = 2,34$), поглощение которых уже в значительной мере затрудняет расчет концентрации концевых групп. Тем не менее закономерность, обнаруженная для фракционированного ПИ, полученного в присутствии антрацена, сохраняется и для ПС, также полученного с добавками антрацена.

Как видно из табл. 2, при молекулярном весе фракции 14 000 ~ 15% всех цепей оканчиваются антраценом, а при $M = 4000$ — только 4%. Реакция антрацена с уже заполимеризованным «живущим» полимером при-

Таблица 2
Результаты фракционирования полимеров стирола и изопрена, полученных
в присутствии антрацена *

D_{260}	наблюдаемое с поправкой на разведение	Количе- ство элю- ента, мл	Фракция полимера, вес. %	Мол. вес по ГПХ	Концентрация, моль/л · 10 ³		Цепи, имеющие одну кон- цевую группу, %
					полимера	концевых групп	
Полистирол							
1,60	4,16	26,4	0,280	15 600	15,9	2,78	17,5
1,96	5,23	26,9	0,370	13 800	23,7	3,47	14,7
1,58	4,38	27,8	0,365	11 500	28,1	3,25	11,6
1,36	3,58	29,3	0,260	8 500	26,8	2,39	8,9
0,85	1,87	30,7	0,115	6 600	15,6	1,25	8,0
0,58	1,99	31,8	0,055	5 100	9,6	0,66	6,9
0,38	0,46	32,9	0,035	4 200	7,5	0,31	4,1
0,34	0,36	33,4	0,025	3 700	5,95	0,24	4,0
Полизопрен							
0,675	0,824	24,4	0,310	17 500	15,70	0,551	3,5
0,650	1,130	25,4	0,440	14 500	25,10	0,755	2,3
0,660	1,159	26,5	0,455	12 100	33,30	0,775	2,3
0,600	0,960	27,5	0,425	10 400	36,20	0,653	1,8
0,560	0,810	28,6	0,300	8 400	31,70	0,542	1,7
0,538	0,795	29,8	0,210	7 000	26,50	0,530	2,0
0,462	0,272	31,4	0,120	5 400	19,70	0,182	0,9
0,439	0,176	33,1	0,060	4 000	13,20	0,118	0,9
«Живущий» полизопрен							
1,810	3,690	26,1	0,515	13 000	35,5	2,46	6,8
1,590	4,600	27,0	0,515	11 300	40,5	3,06	7,6
1,510	3,910	28,0	0,470	9 400	44,6	2,60	5,8
1,280	3,650	28,4	0,320	8 800	32,4	2,43	7,5
1,090	2,600	29,4	0,260	7 300	31,5	1,73	5,5

* Условия полимеризации: [стирол] = 1,9; $[A] = 1,7 \cdot 10^{-2}$; [инициатор] = $9,2 \cdot 10^{-3}$; [изопрен] = 2,67; $[A] = 4,0 \cdot 10^{-2}$; [инициатор] = $6,3 \cdot 10^{-3}$; концентрация «живущего» полимера = $8,9 \cdot 10^{-3}$ и $[A] = 7,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

водит к равномерному распределению антраценовых концевых групп по молекулярным цепям. Это видно из табл. 2, где приведены результаты фракционирования такого ПИ, здесь фракции полимера в диапазоне M от 13 000 до 7000 имеют относительно одинаковый процент цепей, оканчивающихся антраценом ($\sim 6\text{--}7\%$), что свидетельствует об одинаковой реакционной способности «живых» цепей, не зависящей от их молекулярного веса.

В предыдущей работе показано, что антрацен способен присоединяться к «живущим» изопреновым и стирольным цепям в углеводородных

средах, так же как «живущие» цепи, оканчивающиеся антраценом, могут присоединять изопрен и стирол. Однако в то время как скорости присоединения антрацена к литийполиизопрену и изопрену к «живущему» полимеру, имеющему концевую антраценовую группу, соизмеримы, аналогичные скорости элементарных актов в случае стирола резко различны. Присоединение антрацена к литийполистиролу идет с очень большой скоростью, трудно поддающейся измерению, а присоединение стирола к образовавшемуся «живому» полимеру происходит очень медленно. В соответствии с этим добавки антрацена не оказывают ингибирующего действия на полимеризацию изопрена в углеводородных средах и, наоборот, резко замедляют скорость полимеризации стирола. Показано также, что сополимеризация стирола и изопрена с антраценом сопровождается передачей электрона от антрацениллития к молекуле антрацена, причем своеобразие этого процесса заключается в том, что в результате этой реакции образуются ион-радикалы антрацена, создающие димеризованные активные центры. Можно думать, что низкомолекулярные пики на хроматограммах ПИ, полученного при полимеризации изопрена с добавками антрацена, возникают именно вследствие наличия таких процессов. В случае ПС помимо указанных факторов существенное влияние на МВР оказывает эффект ингибирующего действия антрацена. Это следует из сопоставления хроматограммы сopolимера с высоким содержанием антрацена (рис. 2, *д*) с хроматограммами ПС с небольшим содержанием антрацена (рис. 2, *б—г*). В самом деле, побочные реакции передачи электрона имеют место в случае и больших и малых добавок антрацена, а бимодальность на хроматограммах наблюдается лишь тогда, когда полимеризация проводится в присутствии малых добавок ингибитора (антрацена). Таким образом, в случае малого содержания ингибитора он успевает израсходоваться, когда стирол еще не исчерпан, и рост цепи продолжается за счет оставшегося стирола. Однако в силу того, что присоединение стирола к собственному активному центру идет быстрее, чем к антраценовому, к концу полимеризации остаются неизрасходованные антраценовые активные центры, и в системе имеется смесь молекул сopolимера типа САСАСА (низкомолекулярный пик на хроматограмме) и типа САСАСАССССС (высокомолекулярный пик на хроматограмме, рис. 2, *в, г*), где С, А — молекулы стирола и антрацена соответственно.

Как видно из приведенных в табл. 2 данных, процент цепей, оканчивающихся звеном антраценовой структуры, уменьшается при уменьшении молекулярного веса фракций, причем эта закономерность действительна как для полимеризации стирола, так и для полимеризации изопрена с добавками антрацена. Для количественной оценки зависимости концентрации концевых антраценовых групп от условий проведения полимеризации и длины полимерных цепей необходимо более детальное изучение процесса. Отсутствие «сшивавшего» или «деструктирующего» действия антрацена на «живущие» полимерные цепи, показанное на примере реакции с литийполиизопреном (рис. 4, *а, б*), может служить подтверждением предложенного механизма реакции полимеризации с участием антрацена, так как исключает вероятность реакции рекомбинации полимерных радикалов.

Выводы

1. Методом гель-проникающей хроматографии исследовано молекулярно-весовое распределение полимеров стирола и изопрена, полученных при полимеризации под действием этиллития с добавками антрацена.
2. Показана возможность точной оценки молекулярных весов исследуемых полимеров по хроматограммам при использовании для калибровки найденных зависимостей вида: $[\eta] = KM^a$ для полистирола и полизопрена в тетрагидрофуране при 25° в области $M_n = (2-20) \cdot 10^3$.

3. Установлено, что даже весьма малые добавки антрацена, соизмеримые с количеством катализатора, оказывают существенное влияние на МВР полистирола и полиизопрена, получаемых под действием этиллития в толуоле.

4. Наличие в полимерах сильноглощающих концевых антраценовых групп позволяет использовать при гель-хроматографировании наряду с дифференциальной рефрактометрией и УФ-спектроскопию. Расчет содержания функциональных групп для узких фракций полимера дает дополнительную информацию о механизме процесса.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
28 V 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Segal, L. D. Timpa, L. J. Wadsworth, *J. Polymer Sci.*, 8, A-2, 25, 1970.
2. T. Williams, V. Udagama, *J. Polymer Sci.*, 8, A-2, 35, 1970.
3. L. Stuart, T. F. Rodriguez, *J. Polymer Sci.*, C21, 198, 1968.
4. В. В. Евреинов, В. И. Гербич, С. Г. Энтелис, Л. И. Сарынина, Высокомолек. соед., А12, 829, 1970.
5. J. Heller, J. F. Schimschelmer, R. A. Pasternak, C. B. Kingsley, *J. Polymer Sci.*, 7, A-1, 73, 1969.
6. Г. Р. Полякова, Н. А. Правикова, Заводск. лаб., 36, 1316, 1970.
7. L. Grubisic, P. Rempp, H. Benoit, *J. Polymer Sci.*, B5, 753, 1967.
8. M. P. Cantow, S. Porter, J. F. Johnson, *J. Polymer Sci.*, 5, A-1, 1391, 1967.
9. H. Coll, *J. Polymer Sci.*, B5, 1153, 1967.
10. M. E. Adams, K. Farchat, B. Johnson, *Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development*, 5, 126, 1966.
11. L. H. Tung, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 375, 1966.
12. L. H. Tung, G. W. Knight, *J. Appl. Polymer Sci.*, 10, 1261, 1966.
13. D. D. Brey, *J. Polymer Sci.*, C21, 13, 1968.

MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION OF POLYSTYRENE AND POLYISOPRENE OBTAINED UNDER THE ACTION OF ETHYL LITHIUM WITH ANTHRACENE ADDITIONS

G. R. Polyakova, N. A. Pravikova

Summary

The effect of anthracene additons on the molecular weight distribution (MWD) of polymers obtained by polymerization of styrene and isoprene in hydrocarbon media under the action of lithium alkyls has been studied by gel-permeation chromatography. A differential refractometer and a spectrophotometer have been used as detectors. The MWD found for styrene and isoprene polymers obtained in the presence of anthracene, as well as the dependence of the number of anthracene groups per polymer chain on the molecular weight of fractions established by the investigation affords additional information on the mechanism of polymerization with participation of anthracene.