

УДК 541.64:547.672

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ АНТРАЦЕНА С ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ И НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ *n*-ПАРАФИНАМИ

Л. С. Богдан, А. А. Качан

Исследованы спектры люминесценции растворов антрацена (АН) в *n*-парафинах и полиэтилене высокой плотности. Нагревание таких растворов на воздухе при 180° или облучение быстрыми электронами при комнатной температуре приводит к присоединению молекул АН к образовавшимся вследствие деструкции радикалам растворителя. В результате такого взаимодействия спектры люминесценции и примесных молекул АН смещаются в длинноволновую область на ~700 см⁻¹. Распределение интенсивностей полос и колебательная структура спектра при этом сохраняются.

В работе Берлина и сотр. [1] было показано, что при термообработке антрацен (АН) взаимодействует с молекулами полипропилена. Продукт такого взаимодействия эффективно ингибитирует термоокислительную деструкцию полимера.

Цель настоящей работы — выяснение возможности такого взаимодействия в полиэтилене (ПЭ) и его применение для оценки начальных стадий окисления.

Спектры люминесценции снимали на спектрографах ДФС-13 и ИСП-51. Люминесценцию возбуждали ртутной лампой ДРШ-500 со светофильтром для выделения ртутной линии 365 нм. Запись производили при 77° К. В опытах использовали образцы ПЭ низкого давления плотностью 0,954 г/см³. Полимер очищали от примесей экстрагированием гексаном в течение 48 час. в аппарате Сокслета. В опытах применяли спектрально чистый АН (очистка зонной плавкой, 100 зон), который в полимер вводили из раствора в гексане. Концентрация АН в пленке ПЭ составляла 10⁻⁵—10⁻⁴ моль/л. *n*-Гексан и *n*-гептадекан марки х.ч. очищали на колонке с Al₂O₃. Нагревание образцов производили на воздухе или в вакууме при 180°.

Спектры люминесценции растворов АН в ПЭ (ПЭА), а также в *n*-гексане и *n*-гептадекане во всех случаях сохраняли характерный для АН вид спектра.

При термообработке ПЭА на воздухе происходит значительное смещение (~ на 700 см⁻¹) в длинноволновую область максимумов полос люминесценции при сохранении колебательной структуры и вида спектров АН (рис. 1).

Появление нового спектра свидетельствует либо о превращениях АН под действием кислорода и температуры (образование кислородсодержащих производных АН, в частности антрахинона, димеризация), либо о присоединении молекулы АН к полимерной цепи. Однако кислородсодержащие заместители (метокси-, бензокси-, ацетильная, бензоильная и карбоксильная группы) приводят к существенным изменениям в спектре люминесценции: нарушается колебательная структура и зеркальная симметрия, происходит размытие полос спектра [2]. Спектру антрахинона соответствует отличная от спектра АН колебательная структура ($\nu_{\text{с-о}} 1650 \text{ см}^{-1}$) и больший, чем наблюдаемый в нашем случае, сдвиг спектра

в длинноволновую область [3]. Образование димера должно приводить только к уменьшению интенсивности свечения образца за счет расходования молекул АН, поскольку сам диантрацен не люминесцирует [4].

Смещение же спектра люминесценции на $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область при сохранении колебательной структуры (таблица) и вида спектров характерно для рядаmonoалкилзамещенных АН [5]. При этом

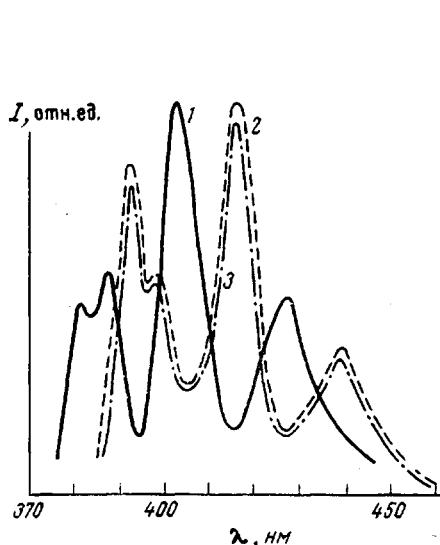


Рис. 1

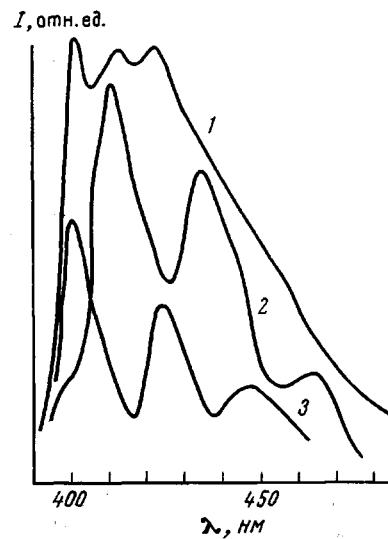


Рис. 2

Рис. 1. Спектры люминесценции АН в ПЭ при 77° К для исходного образца (1), проплавленного 3 часа при 180° на воздухе (2) и облученного быстрыми электронами при комнатной температуре дозой 5 Мрад (3), $\lambda_{\text{возб}}=365 \text{ нм}$; $c_{\text{АН}}=10^{-4} \text{ моль/л}$

Рис. 2. Спектры люминесценции термообработанного ПЭА при 77° К до переосаждения (1) и после переосаждения в ксиоле (2) и спектр надосадочного раствора АН в ксиоле (3)

по мере увеличения молекулярного веса алкильного радикала, образующегося при термообработке ПЭ на воздухе, может наблюдаться лишь незначительное смещение в длинноволновую сторону.

Чтобы выяснить, происходит ли присоединение АН к макрорадикалам ПЭ, образцы ПЭА после нагревания в течение 2 час. при 180° растворяли в ксиоле, раствор фильтровали, полимер при охлаждении осаждали и после удаления растворителя снимали спектр люминесценции (рис. 2).

Положение полос люминесценции ($\nu, \text{см}^{-1}$) АН в ПЭ и гексане до и после термообработки при 180° на воздухе (77° К, $\lambda_{\text{возб}} = 365 \text{ нм}$)

ПЭ + АН			Гексан + АН		
непрогретый	проплавлен 6 час.	проплавлен 3 часа	облучен электронами	непрогретый	проплавлен 4 часа
26 250	25 480	25 480	25 480	26 250	25 490
25 840	25 100	25 100	25 100	25 840	25 090
24 840	24 080	24 080	24 080	24 840	24 090
23 440	22 690 21 340 20 260 19 860 18 570 18 000	22 690 21 340 20 260 19 860 18 570 18 000	22 700	23 440	22 740

В спектре люминесценции ПЭА до осаждения присутствуют два набора полос — исходный и смещенный на $\sim 700 \text{ см}^{-1}$ в длинноволновую область (кривая 1). Спектр люминесценции осажденного полимера полностью совпадает со смещенным спектром, исходного свечения в этом случае не наблюдается (кривая 2). В то же время в спектре надосадочного раствора отчетливо проявляются полосы свечения АН (кривая 3). Повторное пересаждение не приводит к существенным изменениям в спектрах люминесценции полимера после осаждения и надосадочного раствора.

Термоиницирование реакции взаимодействия ПЭ с АН можно представить следующим образом: при нагревании на воздухе ($\geq 100^\circ$) ПЭ окисляется по свободно-радикальному механизму [6, 7], что приводит к образованию макрорадикалов. Такие реакции используются для инициирования привитой полимеризации винильных мономеров [8, 9], а также для введения в ПЭ кислородсодержащих групп [10, 11]. Нами было показано, что после 4–6 час. нагревания ПЭ на воздухе при 180° благодаря рекомбинации макрорадикалов в полимере происходит спшивание (гель-фракция достигает 35–40%).

Известно, что для радикалов весьма характерным является присоединение к ароматическому кольцу [12], а в случае АН такой процесс протекает особенно легко [13]. Благодаря взаимодействию с макрорадикалами АН эффективно ингибитирует полимеризацию стирола [14–16], ММА и винилацетата [17, 18]. Приведенные литературные данные дают основание полагать, что макрорадикалы ПЭ могут взаимодействовать с АН.

В отличие от АН, 9,10-дибромантрацен не реагирует с макрорадикалами [19]. В связи с этим следовало ожидать, что если приведенная выше схема взаимодействия АН с ПЭ справедлива, эффект батохромного смещения спектров при термообработке ПЭ, содержащего 9, 10-дибромантрацен, не должен иметь места. Действительно, опыты показали, что нагревание при 180° в течение 3 час. 9, 10-дибромантрацена в ПЭ не изменило положение полос флуоресценции исследуемых образцов.

Подтверждение справедливости приведенной выше схемы было получено в следующих сериях опытов. В первой из них пленки ПЭ очищали от примесей путем экстрагирования гексаном в аппарате Сокслета 100 час. Затем образцы тренировали в вакууме при $40\text{--}60^\circ$ в течение 2 час., после чего с целью разложения примесей перекиси, следы которых присутствуют обычно в ПЭ, производили нагревание полимера при 180° в течение 2 час. при постоянной откачке. В такие образцы вводили АН и подвергали их дополнительной термообработке при 180° в течение 8 час. В этих опытах батохромный сдвиг полос флуоресценции не происходил. При нагревании в вакууме образцов ПЭА, не подвергнутых термообработке до введения АН, наблюдали появление второго спектра. Если же сосуд с образцами ПЭА, подвергнутыми термообработке до введения АН, вскрывали и ПЭА нагревали в присутствии воздуха, спектр люминесценции сдвигался в длинноволновую сторону, причем добавки ингибитора окисления β -нафтоля [20] тормозили процесс. Данные этих опытов свидетельствуют о том, что батохромный сдвиг спектра люминесценции АН в ПЭ наблюдается лишь в том случае, когда созданы условия для окисления ПЭ и, следовательно, образования макрорадикалов.

Во второй серии опытов было показано, что батохромное смещение спектра ($\sim 700 \text{ см}^{-1}$) АН в ПЭ происходит и без термообработки при облучении образцов потоком электронов (доза 5 $M\text{рад}$) (рис. 1). Такое смещение спектра, очевидно, может быть обусловлено взаимодействием макрорадикалов ПЭ с АН, поскольку вероятность образования макрорадикалов ПЭ при облучении потоком электронов достаточно велика [21], а ионы АН, образование которых возможно в указанных условиях, давали бы, согласно лит. данным [22], бесструктурное широкополосное свечение в красной области. В пользу нашего предположения свидетельствует также тот факт, что АН используется в качестве антирада при радиационном

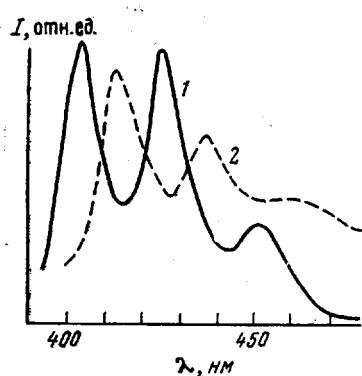


Рис. 3. Спектры люминесценции АН в гексане при 77°К для исходного (1) и прощепленного образцов в течении 4 час. при 180° на воздухе (2) ($\lambda_{возд} = 365$ нм, $c_{АН} = 10^{-4}$ моль/л)

реакция не наблюдается даже после 8 час. нагревания образцов.

Как показали наши опыты, длительное нагревание (4–6 час.) образцов ПЭА на воздухе вызывает появление не только спектра флуоресценции, смещенного на 700 см^{-1} , но и другого, сдвинутого еще более в длинноволновую область (положение полос обоих смещенных спектров, а также положение полос люминесценции исходного образца представлены в таблице). Полосы этого спектра наблюдались нами также при введении в ПЭА добавок перекиси (циклогексилперкарбонат). Мы отнесли эти полосы к свечению продукта окисления АН — антрахинону, образующемуся при длительном нагревании на воздухе [3].

Таким образом, приведенные в настоящей работе данные свидетельствуют о том, что наблюдаемые при термообработке ПЭА батохромные сдвиги спектра люминесценции могут быть обусловлены присоединением АН в его мономезоположении к ПЭ за счет взаимодействия с радикалами. В связи с этим АН и другие полициклические углеводороды, способные люминесцировать и взаимодействовать с радикалами, очевидно, могут быть использованы для определения начальных стадий термоокисления *n*-углеводородов, в том числе и ПЭ.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
28 XI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. А. Иванов, В. И. Поповкина, Высокомолек. соед., A13, 2724, 1971.
2. А. С. Черкасов, Т. М. Вембер, Оптика и спектроскопия, 1, 663, 1956.
3. Д. Н. Шигорин, Н. А. Щеглова, Р. Н. Нурумхаметов, Изв. АН СССР, серия физич., 23, 37, 1959.
4. G. M. Badger, Structures and Reactions of the Aromatic Compounds, ch. 9, Cambridge, 1954.
5. А. С. Черкасов, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии, т. 1, Молекулярная спектроскопия, Львов, 1957, стр. 382.
6. В. Хоукинг, Ф. Уинслоу, Сб. Химические реакции полимеров, т. 2, под ред. Е. Феттеса, «Мир», 1967, стр. 451.
7. М. Б. Нейман, Сб. Химическая кинетика и цепные реакции, под ред. В. Н. Кондратьева, «Наука», 1967, стр. 409.
8. И. Павличец, М. Лазар, З. Маняsek, Химич. волокна, 1962, № 5, 21.
9. В. В. Коршак, К. К. Мозгова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1958, 651.
10. F. M. Rugg, J. J. Smith, R. C. Bacon, J. Polymer Sci., 13, 535, 1954.
11. F. Graßmüller, F. Husemann, Makromolek. Chem., 40, 161, 172, 1959.
12. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 231, 262.

13. M. Szwarc, J. Polymer Sci., 16, 367, 1957.
14. E. B. Ануфриева, М. В. Волькенштейн, М. М. Котон, Ж. физ. химии, 31, 1532, 1957.
15. M. Magat, R. Bonête, Compt. rend., 232, 1657, 1951.
16. R. W. Norrish, J. R. Simons, Proc. Roy. Soc., A251, 4, 1959.
17. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 2663, 1958.
18. З. А. Синицына, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 34, 1110, 1960.
19. F. R. Mayo, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6133, 1953.
20. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, «Наука», 1965.
21. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, Атомиздат, 1972.
22. М. Я. Кучеров, В. Г. Росколодько, А. Н. Файдыш, Вестник КГУ, серия физ.-хим., 1960, № 3, 99.
23. А. Чарлсби, Кн. Радиационные эффекты в физике, химии и биологии, Атомиздат, 1965.