

УДК 678.01:54:678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И РАДИКАЛЬНОЙ  
РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ ПОЛИМЕРОВ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА*A. A. Берлин, Р. Н. Белова, А. П. Фирсов*

Как показали работы последних лет, в зависимости от способа синтеза в строении макромолекул полимеров фенилацетиlena имеются существенные различия. Так, при радикально-термическом инициировании образуется полифенилацетилен (ПФАТ), не способный кристаллизоваться и, следовательно, не имеющий заметной стереорегулярности в расположении мономерных звеньев по цепи макромолекулы [1, 2]. При использовании стереоспецифического катализатора (например,  $TiCl_3 - AlR_3$ ) синтезируются полимеры (ПФАК) с достаточно высоким содержанием кристаллической фазы ( $\sim 40\%$ ), что свидетельствует о формировании в этом случае стереорегулярно построенных полимерных молекул [1, 2].

Стереорегулярное строение макромолекул ПФАК должно благоприятствовать со-пряжению содержащихся в них кратных связей. Следовательно, для ПФАК можно ожидать большей степени сопряжения л-связей, чем для ПФАТ. Литературные данные согласуются с таким предположением [3].

В строении макромолекул полимеров с системой кратных связей и, в частности, полифенилацетилены (ПФА) многое остается еще неясным. Недавно экспериментально подтверждено представление о наличии блоков сопряжения (БС) в цепях макромолекул ПФА [3, 4]. Согласно [3] средние величины БС ПФАТ и ПФАК, определенные по спектрам люминесценции соответственно равны 2–3 и 5–7 звеньям. Между отдельными БС существует обменное взаимодействие, поскольку они выведены из коллинейности на углы меньше  $90^\circ$  [3]. Величины БС должны оказывать заметное влияние на свойства рассматриваемых полимеров. Так, с увеличением БС будет возрастать способность полимеров к донорно-акцепторным взаимодействиям вследствие понижения ионизационного потенциала и увеличения средства к электрону. Поэтому при достаточно больших БС можно ожидать образования межмолекулярных л-комплексов и, как следствие этого, появления ассоциатов макромолекул ПФА в растворе.

Наконец, можно предположить, что величина степени сопряжения должна быть субмаксимально связана с радикальной реакционной способностью ПФА.

Ранее было установлено, что как ПФАТ, так и ПФАК обладают устойчивым парамагнетизмом [3, 4]. Относительно его происхождения было высказано несколько точек зрения [4, 5]. Наличие парамагнитных центров оказывает активирующую влияние на реакционноспособность полимеров с системой сопряжения (эффект локальной активации) [4].

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что ПФАТ и ПФАК вследствие различия в строении макромолекул должны проявлять заметное различие в свойствах и радикальной реакционноспособности.

В данной работе этот вопрос исследуется экспериментально.

## Методика эксперимента

ПФАК получали на катализитической системе  $\alpha-TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$  при  $60^\circ$  в бензоле. Процесс проводили в герметически замкнутом реакторе при интенсивном перемешивании в течение 5 час. Компонентов реакции было взято: фенилацетилен — 0,1,  $TiCl_3$  — 0,005,  $Al(C_2H_5)_3$  — 0,005 молей бензола — 100 мл. Полимер очищали двойным переосаждением (осадитель — метиловый спирт).  $M_n = 2000$ , число парамагнитных частиц (ПМЧ) =  $10^{17}$  спин/г.

ПФАТ синтезировали без инициатора в массе при  $150^\circ$  в течение 20 час.,  $M_n = 1600$ , ПМЧ =  $10^{13}$  спин/г.

Электронные спектры снимали на спектрофотометре СФ-4А.

Вязкостные измерения были проведены на вискозиметре Уббелоде при  $30^\circ$ .

Средние величины дипольных моментов и поляризуемостей ПФА определяли с помощью диплокометрии и рефрактометрии. Радикальную реакционноспособность

полимеров фенилацетилена исследовали на примере их реакции со стабильным радикалом дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ). Скорость реакции определяли спектрофотометрически по исчезновению ДФПГ ( $\lambda_{\text{макс}} = 520 \text{ мкм}$ ) [6].

### Результаты и их обсуждение

**Свойства ПФАК и ПФАТ.** На рис. 1 приведены электронные спектры ПФАТ (кривая 1) и ПФАК (кривая 2). Существенное смещение спектра поглощения последнего полимера в длинноволновую область (батохромный сдвиг) свидетельствует о большей степени делокализации (сопряжения)  $\pi$ -электронов в его макромолекулах, чем в ПФАТ.

На рис. 2 показаны концентрационные зависимости вязкости растворов исследуемых полимеров. В то время как для ПФАТ указанная зависимость линейна (прямая 1), т. е. имеет обычный вид, для ПФАК (кривые 2–4) она носит более сложный характер. В последнем случае при достаточно низких концентрациях полимера

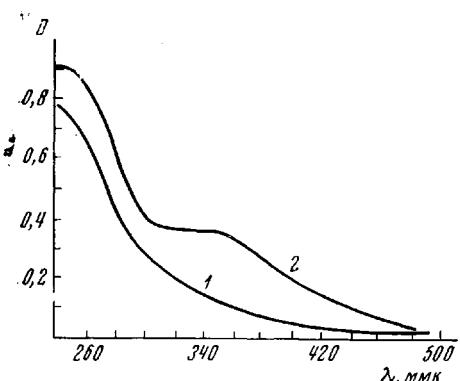


Рис. 1. Электронные спектры поглощения ПФАТ (1) и ПФАК (2). Растворитель — хлороформ,  $l = 0,1 \text{ см}$ ,  $c = 1,7 \text{ г/л}$

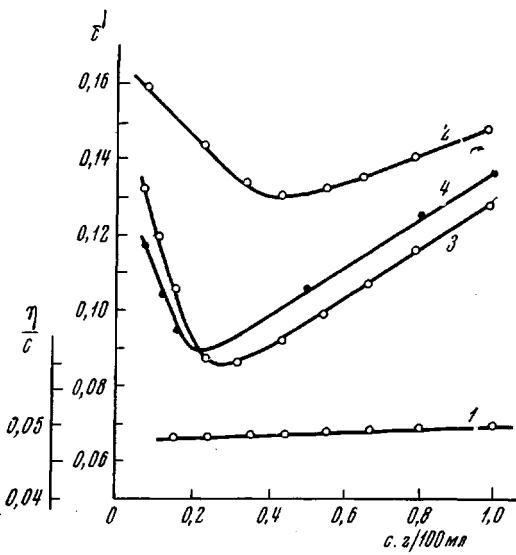


Рис. 2. Концентрационные зависимости вязкости растворов ПФАТ (1) и ПФАК (2–4). 2 — в толуоле, 3 — в диметилформамиде, 4 — в нитробензоле

( $0,4 \text{ г} / 100 \text{ мл}$ ) с разбавлением раствора его вязкость начинает заметно возрастать. Подобные явления наблюдали при изучении вязкостных свойств и других полимеров [7]. Однако объяснения, содержащиеся в [7], в данном случае неприменимы. Например, отмеченную аномалию концентрационной зависимости приведенной вязкости ПФАК нельзя объяснить капиллярным эффектом. Измерения, проведенные в вискозиметрах с различными внутренними диаметрами капилляра, дали одинаковый результат. К тому же капиллярный эффект, как правило, проявляется при более низких концентрациях полимера [7]. Разветвленностью макромолекул ПФАК, очевидно, также нельзя объяснить аномалию вязкости. ПФАТ, имеющий большую степень разветвленности, чем ПФАК, не обнаруживает отмеченной аномалии.

Судя по всему, наиболее вероятное объяснение заключается в следующем. По-видимому, в достаточно концентрированных растворах макромолекулы ПФАК находятся в ассоциированном состоянии. При разбавлении растворов происходит процесс диссоциации ассоциатов, сопровождающийся увеличением приведенной вязкости. Согласно изложенному выше, у ПФАТ отсутствует процесс диссоциации ассоциатов при разбавлении растворов.

Естественно связать способность макромолекул ПФАК к ассоциации с тем, что они имеют развитую систему сопряжения, обеспечивающую образование  $\pi$ -комплексов.

В табл. 1 приведены средние значения дипольного момента ( $\bar{\mu}$ ) электронной ( $\bar{R}$ ) и общей ( $\bar{P}$ ) поляризации для ПФАТ и ПФАК. Видно, что указанные величины имеют большие значения для последнего полимера.

Этот результат можно было ожидать, зная различия в строении макромолекул рассматриваемых полимеров фенилацетилена.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать вывод о том, что ПФАК и ПФАТ существенно различаются по своим свойствам.

Радикальная реакционноспособность ПФАК и ПФАТ на примере их реакции с ДФПГ. При реакции ДФПГ

отрывает атом водорода от полимеров фенилацетилена; образуется дифенилциклогидразин (ДФПГ-Н).

Это показано следующим образом. Во-первых, несколькими методами (УФ-, ИК-, ЯМР-спектрами, а также полярографически) был идентифицирован ДФПГ-Н. Во-вторых, проведение реакции как в протонных (бензол, хлороформ, нитробензол), так и в аprotонных (четыреххлористый углерод) средах приводило всегда к образованию ДФПГ-Н. В третьих, замена обычного бензола, используемого в качестве растворителя, на дейтерированый бензол не сказывалась на скорости реакции.

Кинетика реакции ДФПГ с полифенилацетиленами содержит в себе специфику, характерную для реакций индивидуальных соединений с полимерами. Она состоит в том, что общая концентрация полимера и концентрация его реакционноспособных в данной реакции групп или молекул могут быть связаны между собой весьма сложным образом.

Вследствие этого целесообразно пользоваться понятием эффективной концентрации полимера  $[P_{\text{эф}}]$ , которая определенным образом должна быть связана с общей концентрацией полимера  $[P]$ . Связь начальных концентраций можно выразить соотношением:

$$[P_{\text{эф}}]_0 = \alpha [P]_0, \quad (1)$$

где  $\alpha$  — коэффициент пропорциональности.

Пользуясь стехиометрическим уравнением, текущую концентрацию ПФА при его реакции с ДФПГ можно выразить следующим образом

$$[P_{\text{эф}}] = [P_{\text{эф}}]_0 - \frac{[R]_0 - [R]}{n}, \quad (2)$$

где  $[R]_0$  и  $[R]$  — соответственно начальная и текущая концентрации ДФПГ,  $n$  — число радикалов ДФПГ, гибнущих на одном реакционноспособном центре ПФА.

Подставляя (1) в (2), имеем:

$$[P_{\text{эф}}] = \alpha [P]_0 - \frac{[R]_0 - [R]}{n} \quad (3)$$

Наиболее вероятны значения  $n = 1$  или  $2$ . Примем  $n = 1$  и в дальнейшем коэффициент  $\alpha$  будем определять с точностью до этого коэффициента:

$$[P_{\text{эф}}] = \alpha [P]_0 - [R]_0 + [R] \quad (3, a)$$

Пользуясь уравнением (3, a), можно определить численное значение коэффициента  $\alpha$ . Для этого нужно подобрать такое соотношение исходных концентраций  $[P]_0$  и  $[R]_0$ , которое приводило бы к прекращению реакции по момента полного израсходования ДФПГ. В этом случае в конце

реакции  $[P_{\text{эфф}}]_{\infty} = 0$ . Поэтому

$$[P_{\text{эфф}}]_{\infty} = \alpha[P]_0 - [R]_0 + [R]_{\infty} = 0, \quad (4)$$

где  $[R]_{\infty}$  — концентрация ДФПГ в конце реакции.

Отсюда

$$\alpha = \frac{[R]_0 - [R]_{\infty}}{[P]_0} \quad (5)$$

Экспериментально было найдено, что значения коэффициента  $\alpha$  для ПФАК и ПФАТ соответственно равны 1 и 0,025. Это, очевидно, означает, что в то время как в случае ПФАК в среднем каждая макромолекула реакционноспособна при взаимодействии с ДФПГ, в случае ПФАТ реакционноспособна только одна из сорока макромолекул.

Детальное кинетическое изучение указанной реакции подтвердило этот вывод. Помимо этого оно позволило определить основные кинетические параметры для ПФАК и для ПФАТ.

Еще ранее в работах [6, 8] было найдено, что реакция ДФПГ с ПФАК имеет первый порядок по обоим компонентам. Предполагая, что для ПФАТ она также имеет первый порядок по исходным реагентам, имеем:

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[R] \cdot [P_{\text{эфф}}] \quad (6)$$

или подставляя (3,а) в (6):

$$-\frac{d[R]}{dt} = k[R] \{\alpha[P]_0 - [R]_0 + [R]\} \quad (6, \text{ а})$$

Очевидно, в зависимости от соотношения  $\alpha[P]_0$  и  $[R]_0$  временная зависимость гибели ДФПГ будет выражена различным образом.

1) При  $\alpha[P]_0 < [R]_0$ :

$$\ln \frac{[R]}{[R] - [R]_{\infty}} + \ln \frac{\alpha[P]_0}{[R]_0} = k[R]_{\infty} t, \quad (7)$$

где  $[R]_{\infty} = [R]_0 - \alpha[P]_0$ .

Этот случай иллюстрируется данными рис. 3, а, на котором представлена временная зависимость гибели ДФПГ в присутствии ПФАТ в координатах:  $\ln[R] / [R] - [R]_{\infty} - t$ .

1) При  $\alpha[P]_0 = [R]_0$ :

$$\frac{1}{[R]} - \frac{1}{[R]_0} = kt \quad (8)$$

На рис. 3, б изображена зависимость  $1 / [R]$  от  $t$  для ПФАК и для ПФАТ. Линейность в указанной зависимости наблюдалась в обоих случаях. Значения  $a$  при этом были равны: 1 — для ПФАК и 0,025 для ПФАТ, что дополнительно подтвердило вывод о меньшем числе реакционноспособных центров в ПФАТ.

3) При  $\alpha[P]_0 \gg [R]_0$ :

$$\ln[R] \approx \ln[R]_0 - ka[P]_0 t \quad (9)$$

Данные рис. 3, в показывают, что этот случай имеет место для обоих изучаемых полимеров, однако для ПФАТ избыток  $[P]_0$  по сравнению с  $[R]_0$  должен быть значительно больше.

Итак, кинетические закономерности взаимодействия ПФАК и ПФАТ с ДФПГ оказались общими. Вместе с тем количественные выражения таких кинетических параметров, как константы скорости, энергии активации и коэффициенты эффективности  $a$  для них оказались существенно различными. Это видно из табл. 2, в которой приведены значения указанных параметров для ПФАК и ПФАТ при проведении реакции в бензоле.

Энергия активации в случае ПФАТ оказалась несколько ниже чем в случае ПФАК. По-видимому, это связано с тем, что макромолекулы

ПФАК из-за большей степени сопряжения более сольватированы растворителем, чем ПФАТ и поэтому требуется дополнительная энергия на разрушение сольватов. Однако не исключено также, что указанное различие в энергиях активации вызвано затратой энергии на разрушение ассоциатов макромолекул ПФАК. Однозначно трактовать его в настоящее время не представляется возможным.

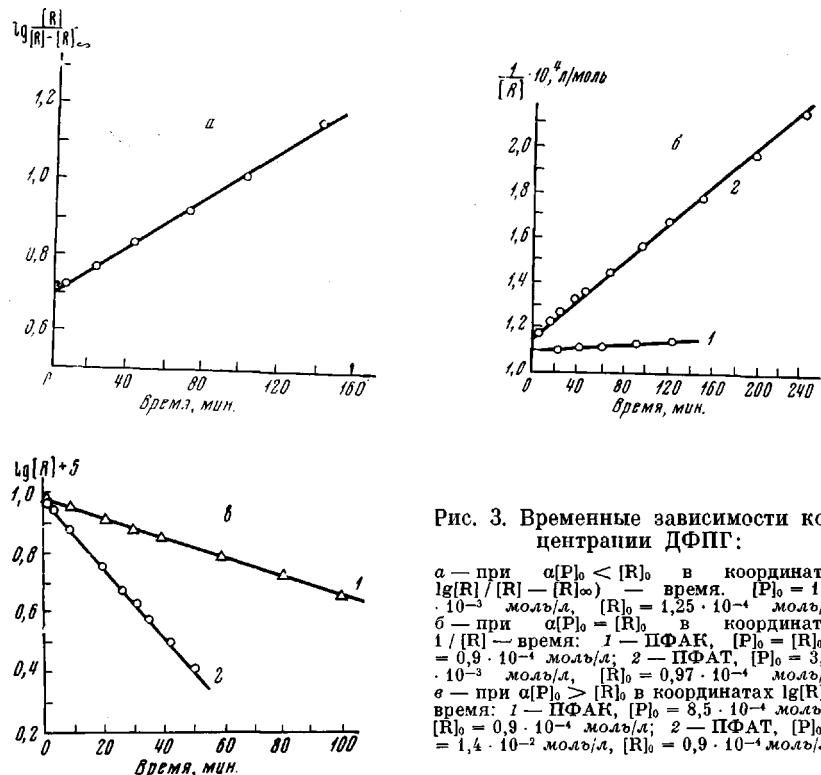


Рис. 3. Временные зависимости концентрации ДФПГ:

*a* — при  $a[P]_0 < [R]_0$  в координатах  $\lg[R]/[R] - \lg[R]_0$  — время,  $[P]_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[R]_0 = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
*b* — при  $a[P]_0 < [R]_0$  в координатах  $1/[R]$  — время: 1 — ПФАК,  $[P]_0 = [R]_0 = 0,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 — ПФАТ,  $[P]_0 = 3,9 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[R]_0 = 0,97 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  
*c* — при  $a[P]_0 > [R]_0$  в координатах  $\lg[R]/[R]_0$  — время: 1 — ПФАК,  $[P]_0 = 8,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[R]_0 = 0,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л; 2 — ПФАТ,  $[P]_0 = 1,4 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[R]_0 = 0,9 \cdot 10^{-4}$  моль/л

Таким образом реакционноспособность отдельных центров ПФАТ оказалась выше, чем центров ПФАК. Однако число реакционноспособных центров, приходящееся на единицу концентрации полимера, у ПФАТ значительно меньше, чем у ПФАК.

Интересно сопоставить влияние полярности среды на скорость реакции ДФПГ с рассматриваемыми полимерами фенилацетилена.

Нами было показано [8], что полярность среды оказывает сильное влияние на скорость реакции в случае ПФАК. При изменении диэлектрической постоянной среды в 15 раз константа скорости при  $60^\circ$  изменялась в сто раз. Однако в случае ПФАТ оказалось, что полярность среды практически не влияет на скорость реакции.

Роль среды в случае ПФАК вполне удовлетворительно объясняется при допущении того, что активированный комплекс сильно поляризован. Подтверждением этого является приложимость уравнения Кирквуда к описанию зависимости константы скорости от диэлектрической постоянной среды [8]. В данной работе найдено, что в соответствии с уравнением Кирквуда для ПФАК имеет место существенное уменьшение энергии активации с ростом диэлектрической постоянной среды. Ниже приведено влияние полярности среды на энергию активации реакции ПФАК с ДФПГ.

Растворитель	бензол	четыреххлористый углерод	хлороформ	дихлорэтан	нитробензол
$E$ , ккал/моль	2,2 9,6	2,2 9,0	4,31 9,6	10,0 6,3	30,5 3,9

Согласно изложенному, при реакции ПФАТ с ДФПГ образуется активированный комплекс, который мало поляризован.

Итак, проведенное исследование показало, что существует заметное различие в свойствах и радикальной реакционноспособности ПФАК и ПФАТ. Совокупность полученных результатов указывает на то, что имеется определенная корреляция между свойствами и радикальной реакционноспособностью изученных полимеров фенилацетилена. Судя по всему, определяющим фактором является система сопряжения π-электронов рассматриваемых ПФА.

Следует отметить, что акт передачи водорода от ПФА к ДФПГ при сравнительно низких температурах представляется энергетически трудным и без определенной активации вряд ли вообще возможным. И там, где этот акт происходит, по-видимому, имеет место значительная активация углерод-водородной связи ПФА. В настоящее время нельзя однозначно указать на источник активации. Одним из возможных путей активирования углерод-водородной связи в полимерах с системой сопряжения может быть путь, связанный с эффектом локальной активации [4]. В работах [9, 10] наблюдали активацию углерод-водородных связей ароматических ядер, входящих в состав полимера с системой сопряженных связей (полифенилена). Отсюда можно сделать вывод о том, что она характерна для полимеров с системой сопряжения различного строения. Отмеченную активацию можно оценить, сопоставив кинетические параметры реакции ДФПГ с ПФА и с веществами, содержащими активный водород (аминами, меркаптанами и т. п.). Энергия активации указанной реакции для аминов, фенолов и меркаптанов находится в пределах 9–15 ккал/моль [11–13], т. е. даже несколько выше, чем для реакции ДФПГ с ПФА. Однако предэкспонент в случае ПФА, как правило, ниже, чем для указанных соединений. Этого можно было ожидать, исходя из теории активированного комплекса, поскольку с увеличением размеров реагирующих молекул роль стерического фактора возрастает [14].

Таблица 2

Значения константы скорости, энергии активации и коэффициента  $\alpha$  для ПФАК и ПФАТ при реакции с ДФПГ в бензоле

Полимер	$k$ при 60°, л./моль·сек	$E$ , ккал/моль	$\alpha$
ПФАК	0,13	9,6±0,5	1
ПФАТ	0,78	7,0±0,5	0,025

### Выходы

1. Показано, что существует различие в свойствах полифенилацетиленов, полученных радикальнотермически (ПФАТ) и на стереоспецифическом катализаторе (ПФАК).
2. Сделан вывод о наличии более развитой системы сопряжения π-электронов в ПФАК и об ассоциации его макромолекул в растворе.
3. Дан анализ кинетических особенностей взаимодействия индивидуальных соединений с полимерами.
4. Определены кинетические параметры реакции дифенилпикрилгидразила (ДФПГ) с ПФАТ и ПФАК. Показано, что эти полимеры существенно различаются по содержанию в них реакционноспособных центров.
5. Найдено значительное влияние полярности среды на скорость реакции ДФПГ с ПФАК. Для ПФАТ указанное влияние практически отсутствует.
6. Показано, что существует определенная корреляция между свойствами и радикальной реакционноспособностью полимеров фенилацетилена.

Московский институт  
тонкой химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
16 IV 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. Ehrlich, R. J. Kern, E. D. Piergon, T. Prooder, *J. Polymer Sci.*, **B5**, 911, 1967.
2. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, И. П. Чернышова, Ю. Г. Асеев, Е. И. Баркан, П. П. Кисилица, Высокомолек. соед., **A9**, 1840, 1967.
3. В. Ф. Гачковский, П. П. Кисилица, М. И. Черкашин, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., **A10**, 528, 1968.
4. А. А. Берлин, Хим. пром-сть, 1962, 881; Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 59.
5. Л. А. Блюменфельд, В. А. Бендерский, Докл. АН СССР, **133**, 1451, 1960; Ж. структ. химии, **4**, 405, 1963.
6. А. А. Берлин, С. И. Басс, Р. Н. Белова, Н. Г. Сацко, Высокомолек. соед., **B9**, 539, 1967.
7. С. Р. Рафиков, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 304.
8. А. А. Берлин, Р. Н. Белова, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., **B10**, 366, 1968.
9. А. А. Берлин, В. А. Вонсяцкий, Докл. АН СССР, **154**, 627, 1964.
10. В. А. Вонсяцкий, Г. И. Каляев, А. А. Берлин, Изв. АН СССР, серия химич., 1964, 304.
11. A. G. Brock, R. J. Anderson, T. Patot, *Canad. J. Chem.*, **36**, 159, 1958.
12. J. E. Hazzell, K. E. Russell, *Canad. J. Chem.*, **36**, 1729, 1958.
13. K. Russell, *J. Phys. Chem.*, **58**, 437, 1954.
14. С. Глестон, К. Лейблер, Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд-во иностр. лит., 1948.

---

## STUDIES OF PROPERTIES AND RADICAL REACTIVITY OF PHENYLACETYLENE POLYMERS

*A. A. Berlin, R. N. Belova, A. P. Firsov*

### Summary

Polyphenylacetalenes prepared by thermal radical polymerization and by stereospecific polymerization show difference in behavior. Macromolecules of catalytic polyphenylacetylene have more developed system of conjugation and are associated in solution. Kinetic parameters of reaction of diphenylpicrylhydrazyl with the radical and catalytic polymers show that they differ on the number of reactive centers. Polarity of the medium considerably effects the rate of DPPH reaction with the catalytic polymer and does not effect the one with the radical polymer. Certain correlation between behavior and radical reactivity of phenylacetylene polymers has been shown.