

УДК 541.64:547.56

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА
С ДИФЕНИЛПИКРИЛГИДРАЗИЛОМ**

A. A. Берлин, В. М. Кобрянский

Изучено взаимодействие термического (ПФА) и термолизованного полифенилацетиленов (ПФАТ) с дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ). Определены концентрации активных в реакции с ДФПГ молекул полимеров. Показано, что в ПФА присутствуют два, а в ПФАТ — больше двух типов реагирующих молекул различной реакционной способности. Определены эффективные константы скоростей и эффективные энергии активации реакций. Показано, что концентрация активных в реакции с ДФПГ молекул полифенилацетиленов на два порядка превышает концентрацию парамагнитных центров в полимерах.

Изучение полимеров с системой сопряжения (ПСС) показало, что они обладают целым комплексом специфических физико-химических свойств. Специфика ПСС наблюдается и при изучении их радикальной реакционноспособности. Одной из таких реакций является взаимодействие ПСС с дифенилпикрилгидразилом (ДФПГ). Реакцию ПСС с ДФПГ изучали ранее в работах [1—3]; в них на примере полифенилена и полифенилацетиленов было показано, что взаимодействие ПСС с ДФПГ протекает с низкой энергией активации с образованием дифенилпикрилгидразина.

Нами проведено дальнейшее изучение взаимодействия ПСС с ДФПГ. В качестве объектов исследования были выбраны полифенилацетилен термический (ПФА), полученный по методике [4] (молекулярная масса $\bar{M}_n=970$, концентрация парамагнитных центров $c_{\text{пмк}}=6 \cdot 10^{16}$ спин/г), и полифенилацетилен термолизованный (ПФАТ), полученный термолизом ПФА в течение одного часа в вакууме при 400° и дважды пересажденный из бензола в метanol ($\bar{M}_n=410$, $c_{\text{пмк}}=6 \cdot 10^{17}$ спин/г). Кинетику реакции изучали по изменению оптической плотности на максимуме поглощения ДФПГ $\lambda=520$ нм на приборе СФ-4.

Определение порядков реакции ПФА с ДФПГ по начальным скоростям показало, что в начальный момент она подчиняется первому порядку и по полимеру, и по ДФПГ. Нами определены порядки реакции по ДФПГ не только по начальным скоростям, но и на различных этапах взаимодействия. Определение порядка реакции по ДФПГ проводили для его концентраций, при которых сохраняются равные значения концентрации ПФА для точек a , b , c и d (рис. 1). Для всех точек порядок реакции по ДФПГ оказался равным единице. Запишем уравнение скорости реакции

$$-\frac{d[\text{ДФПГ}]}{dt} = k[\text{ДФПГ}][\text{ПФА}]$$

Поскольку доля молекул полимера, активных в реакции с ДФПГ, неизвестна, то в уравнение необходимо ввести $[\text{ПФА}]^*$:

$$[\text{ПФА}]^* = \alpha [\text{ПФА}],$$

где $[\Pi\text{ФА}]^*$ — концентрация активных в реакции с ДФПГ молекул ПФА, α — доля молекул ПФА, активных в реакции с ДФПГ.

$$-\frac{d[\text{ДФПГ}]}{dt} = k_p[\text{ДФПГ}][\Pi\text{ФА}]^*$$

Далее для удобства обозначим $[\Pi\text{ФА}]^* = [\Pi]$, а $[\text{ДФПГ}] = [A]$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_p[A][\Pi] \quad (1)$$

Определение порядков реакции ПФАТ с ДФПГ показало, что, так же как и при реакции ПФА с ДФПГ, в начальный момент их взаимодействие

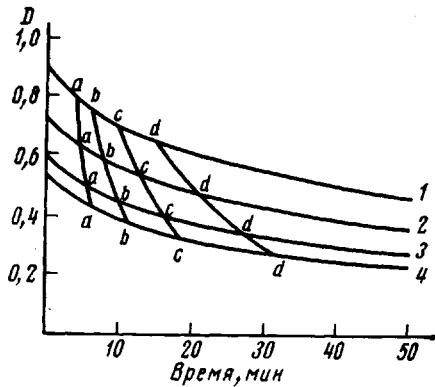


Рис. 1

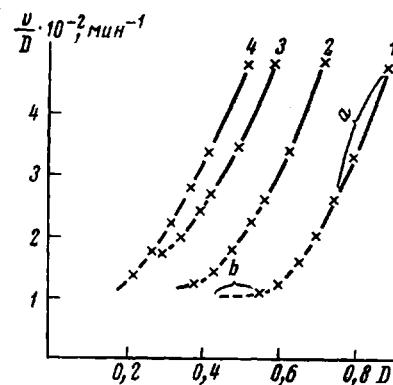


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности при длине волны $\lambda=520 \text{ нм}$ от времени реакции полифенилацетилена с дифенилпикрилгидразилом в CCl_4 при 60° и концентрации ПФА $0,0381 \text{ моль/л}$. Здесь и на рис. 2 $[\text{ДФПГ}] \cdot 10^5, \text{ моль/л}$: 1 — 7,83; 2 — 6,38; 3 — 5,22; 4 — 4,67

Рис. 2. Зависимость приведенной скорости от значений оптической плотности при длине волны $\lambda=520 \text{ нм}$ для реакции полифенилацетилена с дифенилпикрилгидразилом в CCl_4 при 60°

подчиняется первому порядку и по ПФАТ, и по ДФПГ, причем первый порядок реакции по ДФПГ сохраняется на всем протяжении процесса. Таким образом, реакция ПФАТ с ДФПГ также должна подчиняться уравнению (1). В этом случае возможно определение значений k_p и концентраций активных молекул в полимере $[\Pi]$. Для этого преобразуем уравнение (1)

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_p[[\Pi]_0 - ([A]_0 - [A])][A], \quad (2)$$

где $[A]_0$ — начальная концентрация ДФПГ, $[\Pi]_0$ — начальная концентрация активных молекул в полимерах, $[A]$ — концентрация ДФПГ, $([A]_0 - [A])$ — количество прореагировавших молекул ДФПГ по ходу реакции, $[[\Pi]_0 - ([A]_0 - [A])] = [\Pi]$ — концентрация активных молекул в полимере. Поделив обе части уравнения (2) на $[A]$, получим

$$-\frac{\frac{d[A]}{dt}}{[A]} = k_p([\Pi]_0 - [A]_0) + k_p[A] \quad (3)$$

Из уравнения (3) видно, что удельная скорость должна линейно зависеть от $[A]$. На рис. 2 и 3 приведены зависимости удельных скоростей, рассчитанные из кинетических кривых для реакций ПФА и ПФАТ с ДФПГ. Как видно из этих рисунков, подчинения уравнению (3) в общем случае не

Некоторые характеристики реакции ДФПГ с полифенилацетиленом

$[A]_x \cdot 10^3$, моль/л	$[\Pi]_x \cdot 10^3$, моль/л	$\bar{k}_{px} \cdot 10^{-3}$, моль·мин	$\bar{k}_{px} [\Pi]_x$, мин ⁻¹	$\frac{[\Pi]_x}{[\Pi\Phi A]}$
$[\Pi\Phi A]_0 = 3,81 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[\text{ДФПГ}]_0 = 6,38 \cdot 10^{-5}$ моль/л				
6,38	2,36	2,06	$4,86 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$
5,25	2,10	1,39	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
4,73	2,10	0,91	$1,92 \cdot 10^{-2}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
3,67	2,97	0,44	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$
$[\Pi\Phi AT]_0 = 5,97 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[\text{ДФПГ}]_0 = 7,45 \cdot 10^{-5}$ моль/л				
7,45	1,40	13,00	$1,82 \cdot 10^{-1}$	$2,35 \cdot 10^{-3}$
7,02	2,02	6,97	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$
6,14	2,45	3,78	$9,3 \cdot 10^{-2}$	$4,1 \cdot 10^{-3}$
5,25	3,15	2,09	$6,67 \cdot 10^{-2}$	$5,27 \cdot 10^{-3}$
4,37	4,36	1,14	$5,03 \cdot 10^{-2}$	$7,33 \cdot 10^{-3}$

наблюдается, что свидетельствует о наличии в полимерах молекул различной реакционноспособности по отношению к ДФПГ. И в общем случае уравнение реакции надо записать

$$-\frac{d[A]}{dt} = \sum_i k_{pi} [\Pi_i] [A] \quad (4)$$

Рассмотрим уравнение (4)

$$-\frac{\frac{d[A]}{dt}}{[A]} = k_{p1} [\Pi_1] + k_{p2} [\Pi_2] + \dots + k_{pn} [\Pi_n],$$

где $[\Pi_1], [\Pi_2], \dots, [\Pi_n]$ меняются по ходу реакции. Введем параметр l_i , характеризующий долю молекул ДФПГ, реагирующих с молекулами $[\Pi_i]$

$$\frac{1}{l_i} = \frac{k_{pi} [\Pi_i]}{\sum_i k_{pi} [\Pi_i]}$$

Тогда долю молекул ДФПГ, реагирующих с молекулами $[\Pi_i]$, можно выразить в виде $\frac{[A]_0 - [A]}{l_i}$, и уравнение (4) преобразуется

$$\begin{aligned} -\frac{\frac{d[A]}{dt}}{[A]} &= k_{p1} \left([\Pi_1]_0 - \frac{[A]_0 - [A]}{l_1} \right) + k_{p2} \left([\Pi_2]_0 - \frac{[A]_0 - [A]}{l_2} \right) + \dots \\ -\frac{\frac{d[A]}{dt}}{[A]} &= \sum_i k_{pi} [\Pi_i]_0 - \sum_i \frac{k_{pi}}{l_i} [A]_0 + \sum_i \frac{k_{pi}}{l_i} [A] \end{aligned} \quad (5)$$

Выражения, стоящие под знаком суммы в уравнении (5), можно заменить на эффективные

$$\sum_i \frac{k_{pi}}{l_i} = \overline{k_p}, \quad \frac{\sum_i k_{pi} [\Pi_i]_0}{\sum_i \frac{k_{pi}}{l_i}} = \overline{[\Pi]}_0,$$

где \bar{k}_p — эффективная константа скорости реакции, $[\bar{\Pi}]_0$ — эффективная начальная концентрация активных молекул в полимере. В этом случае уравнение (5) приводится к виду

$$-\frac{d[A]}{[A]} = \bar{k}_p([\bar{\Pi}]_0 - [A]_0) + \bar{k}_p[A] \quad (6)$$

Можно видеть, что уравнения (6) и (3) совпадают, однако в уравнение (6) входят эффективные значения \bar{k}_p и $[\bar{\Pi}]_0$. Из эксперимента возможно определение не только начальных эффективных значений \bar{k}_p и $[\bar{\Pi}]_0$, но и эффективных значений \bar{k}_{px} и $[\bar{\Pi}]_x$ по ходу реакции. Экспериментальное определение \bar{k}_{px} и $[\bar{\Pi}]_x$ показано на рис. 4. В таблице приведены значения \bar{k}_{px} и $[\bar{\Pi}]_x$, рассчитанные из кинетических кривых для реакций ПФА

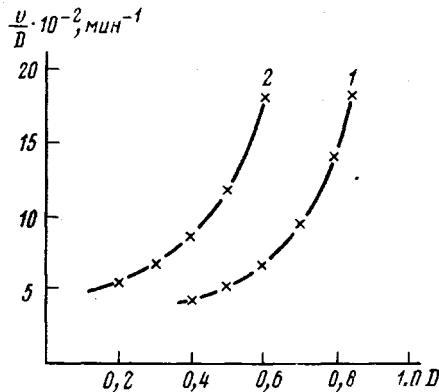


Рис. 3. Зависимость приведенной скорости от значений оптической плотности при длине волны $\lambda = 520 \text{ нм}$ для реакции термолизованного полифенилацетилены ($5,97 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$) с дифенилпикрилгидразилом в CCl_4 при 60° . $[\text{ДФПГ}] \cdot 10^5 \text{ моль/л}$: 1 — 7,45; 2 — 5,28

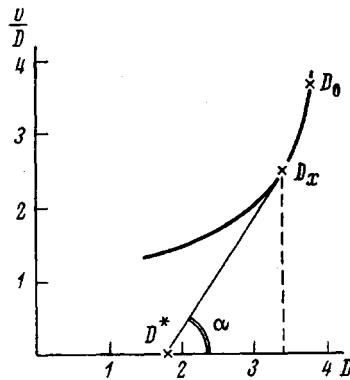


Рис. 4. Определение значений констант скоростей \bar{k}_{px} и концентраций активных молекул полимера $[\bar{\Pi}]_x$ из графика зависимости приведенной скорости от значений оптической плотности. $\bar{\Pi}_x = D_x - D^*$; $\tan \alpha = \bar{k}_{px}$

и ПФАТ с ДФПГ. Из таблицы видно, что взаимодействие ПФАТ с ДФПГ протекает с более резким изменением \bar{k}_{px} и $[\bar{\Pi}]_x$, чем взаимодействие ПФА с ДФПГ, что свидетельствует о присутствии в ПФАТ большого набора молекул различной реакционноспособности.

Близкая к линейной зависимость удельной скорости для реакции ПФА с ДФПГ (рис. 2) и наличие резкого излома на кривых позволяет предположить, что в общую сумму уравнения (4) входят только два члена, т. е. в ПФА присутствуют только два типа реагирующих молекул. В этом случае возможно определение истинных значений k_p и $[\bar{\Pi}]_0$. Для этого случая уравнение реакции запишется в виде

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{p1}[\Pi_1][A] + k_{p2}[\Pi_2][A]$$

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k_{p1}[\Pi_1] + k_{p2}[\Pi_2] \quad (7)$$

В том случае, если $k_{p_1}[\Pi_1] \gg k_{p_2}[\Pi_2]$ (участок *a* на кривой 1 рис. 2) уравнение (7) можно преобразовать

$$-\frac{d[A]}{[A]} = k_{p_1}([\Pi_1]_0 - [A]_0) + k_{p_1}[A] + k_{p_2}[\Pi_2] \quad (8)$$

Анализ уравнения (8) показывает, что по кривым рис. 2 возможно определение значений k_{p_1} и $[\Pi_1]_0$. Почти полная параллельность участка *b* на кривой 1 рис. 2 оси абсцисс показывает, что $[\Pi_2] \gg [A]$. Таким образом, в растворе ПФА концентрации $3,81 \cdot 10^{-2}$ моль/л присутствуют $[\Pi_1]_0 = -6,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л макромолекул с $k_{p_1} = 2,06 \cdot 10^3$ л/моль·мин и малореакционноспособные макромолекулы $k_{p_2}[\Pi_2] = 10^{-2}$ мин⁻¹. Полученные значения $[\Pi_1]_0$ показывают, что в ПФА активно реагируют с ДМФГ $5,27 \cdot 10^{-4}$ от общего числа макромолекул, или в пересчете на грамм — $3,81 \cdot 10^{18}$ реакционноспособных центров, в то время как концентрация парамагнитных центров составляет $6,2 \cdot 10^{16}$ спин/г.

Были определены эффективные значения энергий активации реакций ПФА и ПФАТ с ДФПГ. Энергии активации определяли только по начальным скоростям, так как присутствие в полимерах набора молекул, различных по реакционноспособности, приводит к тому, что при изменении температуры меняется соотношение между членами суммы в правой части уравнения (4), и определение E_a делается неправомерным. Полученное по начальным скоростям эффективное значение E_a для реакции ПФА с ДФПГ равно 13, для реакции ПФАТ с ДФПГ — 11 ккал/моль.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
26 X 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Р. Н. Белова, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., **A11**, 1452, 1969.
2. А. А. Берлин, С. И. Басс, Р. Н. Белова, Н. Г. Сацко, Высокомолек. соед., **B9**, 539 1967.
3. А. А. Берлин, Р. Н. Белова, А. П. Фирсов, Высокомолек. соед., **B10**, 336, 1968.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., **1**, 1817, 1959.