

УДК 541.64:542.954

**ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ПОЛИАМИДОКИСЛОТЫ
С ПЕРЕКИСЬЮ
БЕНЗОИЛА ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ**

*Артемьева В.Н., Котон М.М., Кукаркина Н.В.,
Жукова Т.И., Калникши К.К., Любимова Г.В.,
Шадрин В.Н.*

Впервые на модельных соединениях показано, что перекись бензоила (ПБ) взаимодействует при комнатной температуре по радикальному механизму с концевой аминогруппой полиамидокислоты (ПАК) с образованием окрашенной структуры, не содержащей водорода при азоте и имеющей неспаренный электрон. Концентрация радикалов невелика — от $0,13 \cdot 10^{-8}$ до $0,2 \cdot 10^{-7}$ моль/г. Изучена кинетика реакции и показано, что для соотношения концентраций [ПБ]:[ПАК] < 0,4 кинетическое уравнение имеет вид: $v = 17[\text{ПАК}]^{2,87} \cdot [\text{ПБ}]^{1,21}$, а для соотношения [ПБ]:[ПАК] > 0,4 $v = 0,74 \cdot [\text{ПАК}]^{2,87} \cdot [\text{ПБ}]^{0,18}$. Измерением степени набухания доказано, что радикалы, образующиеся в процессе реакции, способны раскрывать двойную связь диаминостильбена, введенного в основную цепь, что приводит к образованию спищих структур.

Уже давно внимание исследователей привлекает реакция термического разложения перекиси бензоила (ПБ) в полимерных системах. Известны работы по изучению радикальных реакций в полиолефинах [1—3] и по исследованию термораспада ПБ в более сложных системах: в поликарбонатах [4, 5], в триацетилцеллюзозе [6, 7], в полиамиде [8]. Следует учитывать, что в полимерных системах, имеющих функциональные группы и реакционноспособные связи, ПБ может вступать в реакцию с полимером уже при комнатной температуре. Однако подобного исследования до сих пор проведено не было.

Данная работа посвящена исследованию взаимодействия ПБ с полiamидокислотой (ПАК) при комнатной температуре на воздухе.

Как известно, ПАК представляет собой форполимер для получения высокотермостойких полиимидов. При получении полиимидов термической имидизацией ПАК и при образовании термореактивных полиимидов может иметь место процесс, аналогичный реакции, описанной в данной работе.

Очистка и получение исходных веществ. Товарный ДМФ сушили гидридом кальция и затем перегоняли при $32^{\circ}/532$ Па. Пиромеллитовый диангидрид (ПМДА) сублимировали при $200\text{--}220^{\circ}/1,33$ Па. Диаминодифениловый эфир (ДАДФЭ) очищали через сернокислую соль, как описано в [9], затем сублимировали при $160\text{--}170^{\circ}/1,33$ Па. Перекись бензоила очищали переосаждением из раствора хлороформа в метанол. Диаминостильбен получали, как указано в работе [10].

Поликонденсацию и отливку пленок проводили, как описано в работе [11].

Характеристическую вязкость полимеров определяли в растворе ДМФ при 20° в вискозиметре Уббелоде — Гольде.

Реакция ДАДФЭ с ПБ. К 1,33%-ному раствору 0,2 г (0,001 моля) ДАДФЭ в ацетоне при перемешивании и комнатной температуре при капывали 7%-ный раствор 0,482 г (0,002 моля) ПБ в ацетоне. Раствор быстро темнел. Выпавший за ночь черный порошок (вещество А) отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили; выход А — 0,0648 г (9,5%). Элементный анализ, %: С 69,46; 69,65; Н 4,76; 4,58; N 8,09; 8,35; O 15,25; 15,61. От фильтрата отгоняли ацетон, оставшийся темно-коричневый осадок экстрагировали серным эфиром для отделения бензойной кислоты (вещества В). Оставшийся после экстракции темно-коричневый порошок (вещество Б) был растворим в ацетоне и не растворим в серном эфире. Выход Б — 0,1737 г (25,5%). Элементный анализ, %: С 70,91; 70,42; Н 4,90; 4,78; N 7,94; 7,95; O 16,41; 16,67.

Выход бензойной кислоты (В) — 0,412 г (60,4%).

Изучение кинетики взаимодействия ПАК с ПБ. Исследование проводили спектрофотометрически по изменению оптической плотности полосы поглощения

540 нм на приборе «Specord UV-VIS» и спектрофотометре СФ-4А. Использовали концентрации ПБ от 0,015 до 0,09 моль/л и ПАК от 0,05 до 0,3 моль/л (ПАК с $[\eta] = 1,2$ дL/g и количеством аминогрупп на макромолекулу 1; определено, как указано в работе [12]).

ИК-спектры снимали на приборе UR-20 в таблетке с КBr.

УФ-спектры снимали на «Specord UV-VIS» в пленке (для ПАК) и растворе ДМФ (для продуктов взаимодействия ДАДФЭ с ПБ).

Для обнаружения свободных радикалов использовали высокочувствительный ЭПР-спектрометр с балансным резонатором [13], позволяющий проводить измерения непосредственно в реакционной среде без замораживания.

Обнаружено, что при слиянии раствора ПАК в ДМФ (12,5%) с раствором ПБ в ДМФ (10 мол. % ПБ по отношению к звену ПАК) происходит резкое потемнение раствора. УФ-спектр пленки, приготовленной из этого раствора (ПАК+ПБ), отличается от УФ-спектра стандартной

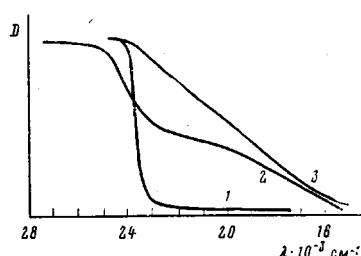


Рис. 1. УФ-спектры пленок: 1 – стандартная ПАК, 2 – ПАК+ПБ (10 мол. %), 3 – раствор вещества Б в ДМФ

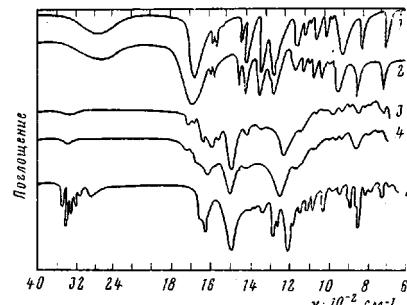


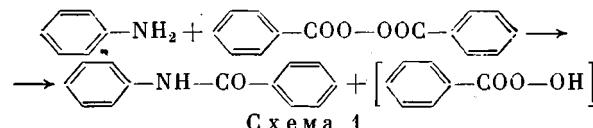
Рис. 2. ИК-спектры: 1 – бензойная кислота, 2 – вещество В, 3 – А, 4 – Б, 5 – ДАДФЭ

пленки ПАК (рис. 1), что указывает на протекание взаимодействия ПАК с ПБ.

Для выяснения механизма взаимодействия ПАК с ПБ были проведены модельные реакции ПБ с различными соединениями, содержащими отдельные реакционноспособные группы или связи ПАК. Взятый в качестве модели амидной связи бензанилид никакого потемнения при слиянии его раствора с раствором ПБ не давал. Раствор ПАК, приготовленной с избытком ПМДА, т. е. с концевыми карбоксилатными группами, также не окрашивался в течение двух-трех дней после приливания к нему раствора ПБ. Раствор ДАДФЭ, взятый в качестве модели концевой аминогруппы ПАК, резко темнел при слиянии его с раствором ПБ. УФ-спектр продукта взаимодействия ДАДФЭ с ПБ близок к УФ-спектру модифицированной перекисью бензоила ПАК (рис. 1). В целях исключения возможности реакции ПБ с примесью мономерного ДАДФЭ, полимер был переосажден. Раствор переосажденного ПАК, заведомо не содержащий ДАДФЭ, при смешении с раствором ПБ тотчас потемнел. Был проверен и растворитель – ДМФ, в котором возможно присутствие аминов. При длительном стоянии раствора ПБ в ДМФ никакого потемнения не наблюдалось.

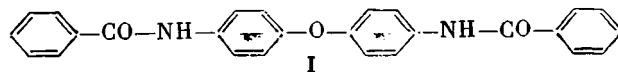
Таким образом, очевидно, что при комнатной температуре и на воздухе концевая аминогруппа ПАК быстро взаимодействует с ПБ.

Реакция мономерных замещенных аминов с ПБ подробно описана в литературе [14–17]. Однако для первичных аминов, к которым относится концевая аминогруппа ПАК, эта реакция почти не изучена. Известна работа [18], где в качестве основного продукта взаимодействия ПБ с анилином был выделен бензанилид.



На полимерных системах эту реакцию вообще не изучали даже при исследовании термораспада ПБ в полиамиде [8], т. е. в полимере, имеющем концевую аминогруппу.

Основываясь на схеме 1, можно предположить, что модельная реакция взаимодействия ПБ с ДАДФЭ должна привести к соединению I



Однако вместо него были получены три вещества — А, Б и В (см. экспериментальную часть). Как показывают ИК-спектры, вещество В тождественно бензойной кислоте (рис. 2, спектры 1, 2). Идентификация веществ А и Б более сложна. Их ИК-спектры практически одинаковы (рис. 2, спектры 3, 4). От спектра исходного ДАДФЭ (рис. 2, спектр 5) они отличаются поглощением в областях 3300–3500 и 1600–1730 см⁻¹. Поглощение в области 3300–3500 см⁻¹ характеризует валентные колебания связей N—H. Можно заключить поэтому, что в полученных соединениях связь N—H отсутствует. Максимум при 1600–1620 см⁻¹ обусловлен ароматическими кольцами, сопряженными с группами с неподеленной парой электронов, т. е. в данном случае с аминогруппой. Небольшую полосу 1730 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям карбонильной группы C=O. Но, учитывая большой коэффициент экстинкции связи C=O, кажется странным небольшая интенсивность полосы 1730 см⁻¹.

Исследуемые соединения и пленка ПАК+ПБ давали один и тот же спектр ЭПР, состоящий из одной узкой линии с g-фактором 2,0036. Точно такой g-фактор имеют дифенилпикрилгидразил и иминоксильный радикал, являющиеся классическими стандартами свободных радикалов. Концентрация свободных радикалов в исследуемых образцах для полимеров оказалась равной $(0,02–0,13) \cdot 10^{-8}$, для мономеров $(0,2–0,8) \times 10^{-7}$ моль/г. Образование подобных устойчивых радикалов при взаимодействии аминов с ПБ не описано в литературе ни на мономерных, ни на полимерных системах.

Интересно, что ЯМР-спектр соединения Б чрезвычайно уширен и не обнаруживает поглощения протонов ароматического ядра. Это можно объяснить только тем, что неспаренный электрон находится в сопряжении со всеми ароматическими кольцами соединения Б.

Таким образом, на основании полученных результатов можно считать, что концевая аминогруппа ПАК, взаимодействуя с ПБ, дает структуру, не содержащую ни одной связи N—H (по данным ИК-спектроскопии). Она, однако, содержит бензольные кольца и эфирный кислород исходного ДАДФЭ (по данным ИК-спектроскопии) и имеет на кислороде или азоте неспаренный электрон (по данным ЭПР), находящийся в сопряжении со всей системой бензольных колец образующейся концевой структуры (по данным ЯМР).

Основываясь на данных работы [18], в которой встречным синтезом доказана перегруппировка радикалов в *o*-положение к аминогруппе (схема 2), и на результатах работы [19], где подробно обсуждена электронная схема взаимодействия ПБ с замещенными аминами, можно предположить, что взаимодействие ПБ с концевой аминогруппой ПАК может происходить в соответствии со схемой 3.

Перекисный мостик ПБ, будучи сильнейшим электроноакцептором, притягивает из неподеленной пары азота один электрон, который разрывает связь O—O с образованием аниона бензойной кислоты и неустойчивого радикала остатка ПБ. Образовавшийся на концевой аминогруппе ПАК катион-радикал, являясь очень сильной кислотой, отдает протон аниону бензойной кислоты с образованием свободной кислоты и неустойчивого радикала на азоте вследствие перегруппировки отдающего неспаренный электрон ароматическому кольцу. Свободный радикал остатка ПБ присоединяется к кольцу в *o*-положение к аминогруппе. Образовавшаяся вновь первичная аминогруппа вступает в реакцию с ПБ, как было описано выше. Неустойчивый радикал II может претерпеть ряд перегрупп

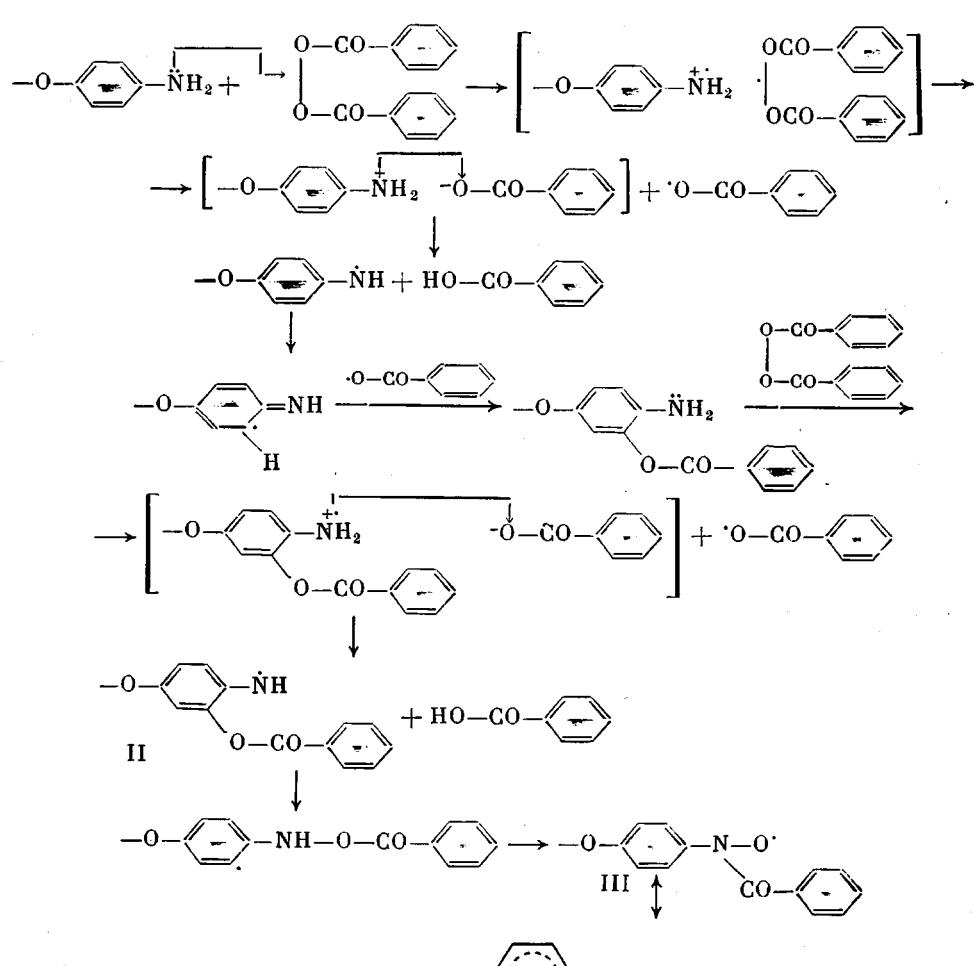
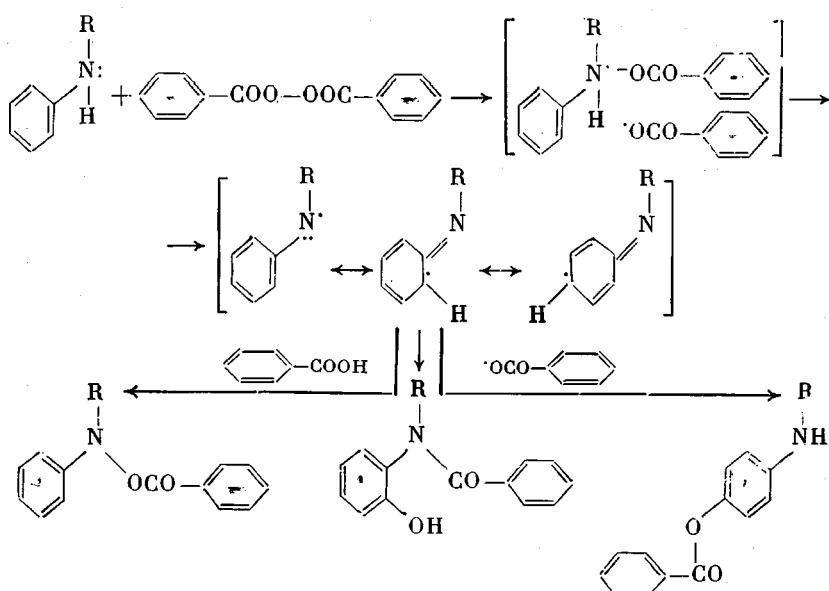


Схема 3

пировок и привести к структуре III, которой в общем не противоречат данные спектров ИК, ЭПР, ЯМР. Структура III близка по элементному анализу к веществам А и Б (С 71,23; Н 4,11; Н 6,40%, Р 18,26%). Следует подчеркнуть предположительный характер структуры III, которая окончательно не доказана.

Небольшую интенсивность полосы поглощения 1730 см^{-1} (рис. 2, спектры 3, 4) можно объяснить распределением неспаренного электрона не только по ароматическим кольцам, но и по другим отдельным связям структуры (структуре IV).

Интересно, что раствор ДАДФЭ совершенно не окрашивается в случае приливания к нему растворов ДАК и гипериза. Однако при нагревании до $80\text{--}100^\circ$ растворы быстро темнели, т. е. образующиеся при термораспаде ДАК и гипериза свободные радикалы взаимодействовали

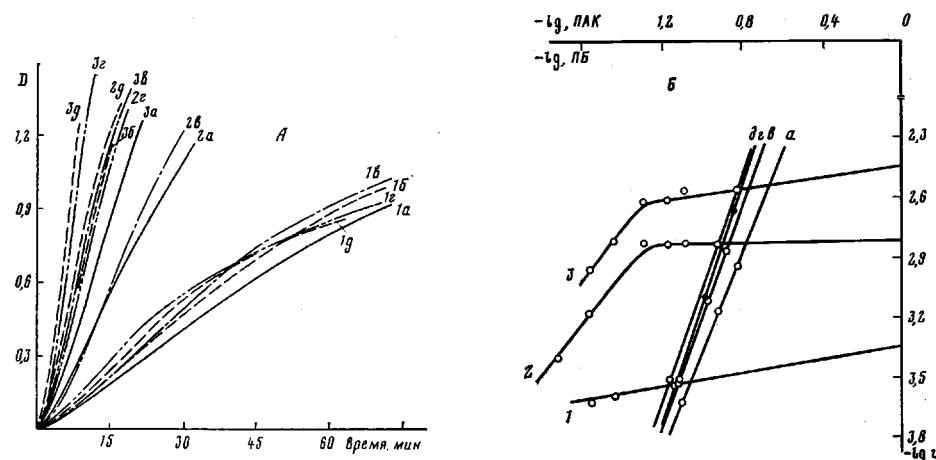


Рис. 3. Кинетика взаимодействия ПАК с ПБ (A) и логарифмические зависимости скорости этой реакции от концентрации ПАК или ПБ (B). [ПБ], моль/л: $a = 0,0262$, $b = 0,0355$, $c = 0,0500$, $d = 0,0667$, $\vartheta = 0,0803$; [ПАК], моль/л: $1 = 0,076$, $2 = 0,117$, $3 = 0,148$

с аминогруппой. Основываясь на эксперименте, а также на литературных данных [19, 20], можно считать, что концевая аминогруппа ПАК будет взаимодействовать не только с радикалами ПБ, но и с любым радикалом другой природы. На молекулярном уровне взаимодействие между ароматическим амином и ПБ осуществляется, вероятно, через комплекс с переносом заряда.

С целью выяснения механизма взаимодействия ПБ с концевой аминогруппой ПАК было проведено изучение кинетики этой реакции. Полагая, что оптическая плотность D пропорциональна концентрации образующегося на концевой аминогруппе окрашенного соединения, можно предположить, что $v = dc/dt = dD/dt$, где v — скорость реакции концевой аминогруппы ПАК с ПБ.

Следует отметить, что величину начальной концентрации концевых аминогрупп контролировали. Все опыты были проведены на одной и той же порции ПАК, полученной единовременно и хранящейся в течение всего исследования при -5° , т. е. на ПАК не только с одной и той же $[\eta]$, но и с одним и тем же ММР. Возможным дополнительным количеством концевых аминогрупп, способных образоваться при деструкции ПАК во время реакции ПАК с ПБ, можно пренебречь, так как контролируемая в процессе реакции $[\eta]$ реакционной смеси не менялась.

Для скорости взаимодействия ПАК с ПБ можно предположить, что $v = k[\text{ПАК}]^n[\text{ПБ}]^m$, где k — константа реакции; n и m — порядки реакции по [ПАК] и [ПБ] соответственно; [ПАК] и [ПБ] — концентрации ПАК и ПБ.

Кинетические кривые, полученные при постоянных концентрациях ПБ, показывают, что с увеличением концентрации ПАК скорость реак-

ции повышается (рис. 3, А). Все кинетические кривые имеют некоторый период индукции в начальной стадии реакции, что свидетельствует о прохождении реакции через промежуточное нестабильное соединение, и зависимость D от времени становится прямолинейной только после накопления определенного количества промежуточного соединения, что согласуется со схемой 3. Логарифмические зависимости скоростей реакции от исходной концентрации ПАК дают прямые линии (рис. 3, Б). Порядок реакции по ПАК близок к трем.

Кинетические кривые, полученные при постоянных концентрациях ПАК, также обнаруживают тенденцию к увеличению скорости реакции с увеличением концентрации ПБ (рис. 3, А).

Однако логарифмические функции скорости реакции от концентрации ПБ прямолинейны лишь до определенной концентрации ПБ, а затем кривая резко загибается и идет почти параллельно оси абсцисс (рис. 3, Б). Как показывают данные рис. 4, во всех трех случаях скорости реакций резко падают при значениях $[ПБ] : [ПАК] > 0,4$.

Полагая, что скорость реакции при $[ПБ] : [ПАК] > 0,4$ будет описываться одним уравнением, а при $[ПБ] : [ПАК] < 0,4$ — другим, порядки реакций по ПБ были определены особо для каждого случая из логарифмических зависимостей (рис. 3, Б). Для $[ПБ] : [ПАК] < 0,4$ $v = 17,32 [ПАК]^{2,87} \cdot [ПБ]^{1,21}$, для $[ПБ] : [ПАК] > 0,4$ $v = 0,74 [ПАК]^{2,87} \cdot [ПБ]^{0,18}$.

Порядок реакции по ПБ 0,18 можно рассматривать как нулевой, и тогда кинетическое уравнение примет вид

$$v = 0,74 [ПАК]^{2,87},$$

Рис. 4. Зависимость скорости реакции ПБ с ПАК от мольного соотношения исходных реагентов: $[ПАК] = 0,076$ (1), $0,117$ (2) и $0,148$ моль/л (3)

т. е. можно предположить, что в исходной реагирующей системе присутствует большой избыток ПБ. Это предположение становится очевидным, если пересчитать концентрацию ПАК не на звено, а на концевые аминогруппы. Пользуясь формулой $[\eta] = 1,1 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,91}$ для характеристической вязкости ПАК, полученной поликонденсацией ДАДФЭ с ПМДА, измененной в ДМФ [21], находим, что $M_2 = 27\,000$, т. е. степень поликонденсации $P = 70$. Концентрации концевых аминогрупп, найденные по формуле $[-NH_2] = [ПАК]/P$, приведены ниже.

$[ПАК]$, моль/л	$0,076$	$0,117$	$0,148$
$[-NH_2] \cdot 10^3$, л ⁻¹	$1,1095$	$1,7080$	$2,1606$

Как видно, концентрации аминогрупп почти на два порядка ниже концентрации звеньев ПАК, тогда соотношение $[ПБ] : [ПАК] = 0,4$, при котором наблюдается точка перегиба, превращается в соотношение $[ПБ] : [-NH_2] = 30$.

Тем не менее скорости реакции ПАК с ПБ измеримы только при значительном избытке ПБ по отношению к концевым аминогруппам. При соотношении $[ПБ] : [-NH_2]$, близком к эквивалентному, реакция в отличие от мономерных систем практически не идет.

Таким образом, увеличение концентрации ПБ будет приводить к увеличению скорости реакции только до определенного предела, а именно — до $[ПБ] : [ПАК] \leq 0,4$.

Исходя из предположения, что радикалы, образующиеся по схеме 3, способны инициировать радикальную полимеризацию, была предпринята попытка полимеризации различных винильных соединений на матрице ПАК в присутствии ПБ при комнатной температуре. Введение в систему метилметакрилата, акрилонитрила и стирола не привело к желаемому

результату — полимеры получены не были. Тогда двойная связь была введена в основную полимерную цепь ПАК, для чего при поликонденсации ДАДФЭ частично или полностью заменили диаминостильбеном. Смешение раствора такого ПАК, содержащего диаминостильбен, с раствором ПБ при комнатной температуре привело к довольно быстрой коагуляции растворов и выпадению геля. Раствор ПАК, содержащий 15 мол. % диаминостильбена, через 30 мин взаимодействия с ПБ превратился в плотный студнеобразный гель, максимальная степень набухания которого стала значительно меньше максимальной степени набухания стандартного полимера (таблица), что указывает на образование межмолекулярных связей-спивок.

Максимальная степень набухания α для ПАК с различным содержанием диаминостильбена в цепи до и после взаимодействия ПАК с ПБ

Диаминостильбен в ПАК, мол. %	ПБ, мол. % по ПАК	Время взаимодействия ПАК с ПБ, мин	α , %
15	0	—	165
15	5	30	119
100	0	—	190
100	10	2	150

Максимальная степень набухания пленки, отлитой сразу после прибавления ПБ из раствора ПАК, содержащей в качестве аминного компонента только диаминостильбен, оказалась меньше степени набухания, характерной для стандарта (таблица). Это свидетельствует о том, что поперечные связи образуются в ПАК довольно быстро и значительно раньше, чем происходит гелеобразование.

Раскрытие двойных связей диаминостильбена, находящихся в цепи ПАК, подтверждает радикальный характер взаимодействия концевого аминного фрагмента ПБ и наличие радикалов, образующихся по схеме 3.

Авторы выражают благодарность Л. М. Калюжной за помощь, оказанную при измерении степени набухания полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Радо Р., Лазар М. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 2, с. 310.
- Радо Р., Шимункова Д. Высокомолек. соед., 1961, т. 3, № 8, с. 1277.
- Радо Р., Шимункова Д., Малацк Л. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 2, с. 304.
- Михеев Ю. А., Леднева О. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А., 1971, т. 13, № 4, с. 931.
- Леднева О. А., Топтыгин Д. Я., Михеев Ю. А. Высокомолек. соед. А., 1979, т. 15, № 10, с. 2355.
- Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 9, с. 2006.
- Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. А., 1979, т. 21, № 6, 1373.
- Макаров Г. Г., Постников Л. М., Парижский Г. Б., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 11, 2567.
- Hoffmeister W. Ann. chemie, 1871, B. 159, S. 208.
- Kazuto Inoue. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 7, p. 1599.
- Котог М. М., Яковлев Б. И., Рудаков А. П., Князева Т. С., Флоринский Ф. С., Бессонов М. И., Кулева М. М., Толпарева Г. А., Лайус Л. А. Ж. прикл. химии, 1965, т. 38, № 12, с 2728.
- Камзалина Е. В., Тейес Г., Нечаев П. П., Геращенко З. В., Выгодский Я. С., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А., 1976, т. 18, № 12, с. 2764.
- Bresler S. E., Kazbekov E. N., Phomitshev W. N., Shadrin W. N. Makromolek. Chem., 1972, B. 157, S. 167.
- Баадасарьян Х. С. Теория радикальной полимеризации. М.: Изд-во АН СССР, 1959, с. 52.
- Gambarjan S. Chem. Ber., 1925, B. 2, № 8, S. 1775.
- Horner L., Steppan H. Ann. chemie, 1957, B. 606, S. 47.
- Чалтыкян О. А., Атанесян Е. Н., Саркисян А. С. Докл. АН АрмССР, 1952, т. 15, № 1, с. 41.

18. Horner L., Schwenk E. Ann. chemie, 1950, B. 566, S. 69.
19. Походенко В. Д., Белодед А. А., Кошечко В. Г. Окислительно-восстановительные реакции свободных радикалов. Киев: Наукова думка, 1977.
20. Меджидов А. А., Бучаченко А. Л., Нейман М. Б. Докл. АН СССР, 1965, т. 161, № 4, с. 878.
21. Котон М. М., Каллистов О. В., Кудрявцев В. В., Склизкова В. П., Силинская И. Г. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 532.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1.VIII.1980

STUDY OF THE REACTION OF POLYAMIC ACID WITH BENZOYL PEROXIDE AT ROOM TEMPERATURE

*Artem'eva V. N., Koton M. M., Kukarkina N. V.,
Zhukova T. I., Kalnin'sh K. K., Lyubimova G. V.,
Shadrin V. N.*

Summary

The interaction of benzoyl peroxide (BP) with the end amino group of polyamic acid (PAA) following the radical mechanism with the formation at room temperature of coloured structure without hydrogen at the nitrogen atom and with non-paired electron at the oxygen atom has been shown for the first time for model compounds. The concentration of radicals was small: from $0.13 \cdot 10^{-8}$ up to $0.2 \cdot 10^{-7}$ mol/g. The kinetics of the reaction was studied, and kinetic equation was shown to be: $v=17[\text{PAA}]^{2.87}[\text{BP}]^{1.21}$ for the concentrations ratio $[\text{BP}]:[\text{PAA}]<0.4$, while for the ratio $[\text{BP}]:[\text{PAA}]>0.4$ $v=0.74[\text{PAA}]^{2.87}[\text{BP}]^{0.18}$. The capacity of radicals formed in the course of the reaction to open the double bond of diaminostilbene included into the main chain with the formation of cross-linked structures was proved by measuring of the swelling degree.