

Из таблицы видно, что порядок реакции по мономерам увеличивается с увеличением вязкости растворителя. Следует также отметить, что МВП полимеризуется со значительно более высокой скоростью, чем ДМАЭМА. По-видимому, это связано со снижением константы скорости обрыва цепей по мере увеличения вязкости системы вследствие чего, как известно, общая скорость полимеризации возрастает.

**Зависимость скорости полимеризации ДМАЭМА и МВП от концентрации мономера и вязкости растворителя (80°; ДАК =  $4,88 \cdot 10^{-2}$  моль/л)**

Раство- ритель	ДМАЭМА		МВП		$\Delta \lg v_0 / \Delta \lg [M]_0$	
	[M] <sub>0</sub> , моль/л	$v_0 \cdot 10^{-3}$ , моль/л·сек	[M] <sub>0</sub> , моль/л	$v_0 \cdot 10^{-3}$ , моль/л·сек	ДМАЭМА	МВП
ЭГ	1,28	4,4	1,68	4,3	1,0	1,1
	0,32	1,1	0,42	1,0		
ПТ	1,28	4,8	1,68	8,1	1,2	1,3
	0,32	0,9	0,42	1,3		
ПП	1,28	5,3	1,68	11,2	1,2	1,5
	0,32	1,0	0,42	1,4		

Дополнительные исследования вязкости растворов ПМВП и ПДМАЭМА с концентрациями, эквивалентными концентрациям мономеров, приведенным в таблице, показали, что вязкости растворов при переходе от низких концентраций к высоким в ряду ЭГ → ПП увеличиваются в 10–100 раз. Такое же изменение вязкости отмечено и при переходе от ДМАЭМА к МВП, тогда как при низких концентрациях МВП и ДМАЭМА вязкость растворов менялась в пределах одного порядка.

Порядок реакции по инициатору для ДМАЭМА и для МВП, как и в невязких средах, равен 0,5. Общая кажущаяся энергия активации для ДМАЭМА равна 16,7, для МВП – 17,9 ккал/моль.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт синтетических смол

Поступила в редакцию  
28 IX 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бельг. пат. 625351, 1963.
2. Пат. США 3304273, 1967.
3. Англ. пат. 1160115, 1969.
4. F. E. Critchfield, J. V. Koleske, D. C. Priest, Rubber Chem. and Technol., 45, 1467, 1972.
5. W. C. Kuryla, F. E. Critchfield, Z. U. Platt, P. Stamberger, J. Cellular. Plast., 2, 84, 1966.
6. Г. П. Гладышев, С. Р. Рафиков, Успехи химии, 35, 918, 1966.
7. А. В. Хачатурьянц, Высокомолек. соед., Б12, 723, 1971.
8. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1962, стр. 185.

УДК 541 (64+127):668.474:547.55

#### ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ МОДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЛИГНИНА С ФЕНИЛИЗОЦИАНАТОМ

**И. Ю. Берзина, Л. А. Бакало, Т. Э. Липатова,  
Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева**

С точки зрения практического использования лигнина – многотоннажного побочного продукта целлюлозно-бумажной и гидролизной промышленности – большой интерес представляют продукты взаимодействия его с изоцианатами, обладающие рядом ценных свойств [1].

В работах [2–4] изучено взаимодействие модельных соединений лигнина с 2,4-толуилendiизоцианатом. Однако протекание реакции при высоких температурах и сложность строения продуктов реакции не позволили сделать выводов о реакционной способности этих соединений.

В данной работе исследованы реакции модельных соединений лигнина с фенилизоцианатом (ФИ), проведен поиск подходящих катализаторов и выяснена их избирательная активность по отношению к фенольной и бензилспиртовой группам, имеющимся в лигнине.

Гвайкол (I), товарный продукт, очищали двукратной перегонкой в вакууме; т. кип. 106,5°/24 тор; т. пл. 28° (лит. данные – т. пл. 28,4° [5]).

Этиловератрилкарбинол (II) синтезировали по методике [6], т. кип. 102–103°/0,2 тор.

Этилгвайцилкарбинол (III) синтезировали по [6], т. пл. 80°.

ФИ, товарный продукт, очищали двукратной перегонкой в вакууме в атмосфере сухого аргона, т. кип. 23°/2 тор.

Диоксан абсолютизировали металлическим натрием и перегоняли при 101°. Содержание влаги, определенное по Фишеру, не превышало 0,01%.

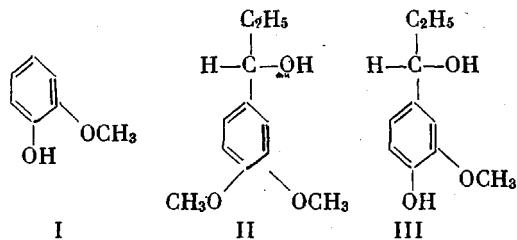
Триэтиламины (ТЭА) очищали перегонкой, т. кип. 89,5°.

Ацетилацетонат железа  $\text{Fe}(\text{C}_5-\text{H}_7\text{O}_2)_3$  получали по методике [7] и очищали возгонкой в вакууме.

Дибутилдикауринат олова (ДБДЛО) использовали без дополнительной очистки. Содержание олова в нем составляло 18,43% (вычислено 18,73%).

Кинетику реакции изучали методом отбора проб и спектральным методом. Концентрацию прореагированного изоцианата определяли по Стэгу [8] методом обратного титрования избытка дибутиламина 0,1 н. раствором HCl. За ходом реакции следили также по изменению интенсивности полосы поглощения группы NCO во времени,  $\nu=2270 \text{ см}^{-1}$ , прибор UR-20. Терmostатирование кювет и реакции осуществляли с помощью ультратермостата U-10; точность регулирования температуры  $\pm 0,2\%$ .

Как установлено [9], макромолекула природного лигнина содержит 0,3 свободных и 0,7 этерифицированных фенольных групп OH на гвайцилпропановую единицу. Содержание бензилспиртовых групп в лигнине Бъеркмана достигает 0,43 на гвайцилпропановую единицу [6], и эта группа считается ответственной за многие химические превращения лигнина.



В литературе мало данных о взаимодействии кислых спиртов и фенолов с дизоцианатами [10], а кинетика взаимодействия модельных соединений лигнина с изоцианатами вообще не изучена.

Все реакции проводили в диоксане при эквимольном соотношении реагирующих веществ. Самопроизвольные реакции проводили при 50° и концентрации исходных реагентов по 1 моль/л. Расчет наблюдаемой константы скорости второго порядка производили по известной формуле для эквимольных концентраций реагирующих веществ [11]. Полученные значения констант некатализируемых реакций исследуемых соединений с фенилизоцианатом равны 0,0001, 0,0033 и 0,00278 л/моль·мин соединений I–III соответственно и указывают на чрезвычайно низкую реакционную способность фенольных и бензилспиртовых групп OH. Самая низкая реакционная способность гвайкола в ряду исследованных соединений понятна, если принять во внимание нуклеофильный характер взаимодей-

ствия изоцианатов со спиртами [12]. Близкие значения констант для II и III объясняются участием во взаимодействии с изоцианатом в соединении III только более активной бензилспиртовой группы на стадии реакции, не превышающей 20–30% превращения. Замещение в бензольном кольце группы OH на OCH<sub>3</sub> не оказывает большого влияния на скорость реакции (константа σ уравнения Гаммета для группы OH 0,367, а для OCH<sub>3</sub> – 0,268).

В ранее проведенных экспериментах с лигнином были использованы аминные катализаторы, и лучшим из них оказался ТЭА [13]. Однако, как



было показано в [14], ТЭА проявляет сравнительно небольшую катализическую активность по отношению к алифатическим спиртам и изоцианатам. В таблице представлены значения рассчитанных наблюдаемых констант скорости реакций второго порядка и значения катализической константы  $k_c$  для каждого соединения. Более высокая реакционная способность гваяколя и этилгваяцилкарбинола в присутствии ТЭА связана с преимущественным избирательным катализом более кислой фенольной группы OH. Действительно, константа  $K_a$  для соединения I имеет тот же порядок, что и для фенола, т. е.  $10^{-12}$ – $10^{-15}$  [10].

Реакции соединений I–III с фенилизоцианатом в присутствии ДБДЛО и ацетилацетоната железа исследованы в диоксане при концентрации реагирующих веществ по 0,025 моль/л и температуре 30°. Как видно из представленных в таблице данных, ДБДЛО значительно ускоряет реакцию фенольного гидроксила, как и в случае с ТЭА, проявляя сравнительно низкую катализическую активность по отношению к бензилспиртовой группе соединения II. Из таблицы видна более высокая катализическая активность оловоорганического катализатора.

Однако поскольку в молекуле лигнина сравнительно мало свободных фенольных групп, очень важно было найти эффективный катализатор

#### Значение констант скорости реакций соединений I–III с ФИ

Соединение	Катализатор, моль/л		$k$ , л/моль·мин		$k_c$ , л <sup>2</sup> ·моль <sup>2</sup> ·мин <sup>-1</sup>		$E_a$ , ккал/моль (±0,5 ккал/моль)	
	ТЭА	ДБДЛО	ТЭА	ДБДЛО	ТЭА	ДБДЛО	ТЭА	ДБДЛО
I	0,01	0,01	0,154	0,10	15	100	3,5	11,6
	0,025	0,0005	0,45	0,054				
	0,05	0,00025	0,78	0,02				
III	0,025	0,01	0,11	0,40	2,3	35	5,7	14,5
	0,05	0,005	0,16	0,28				
	0,075	0,001	0,23	0,11				
II	0,05	0,01	0,033	0,14	0,5	14,6	3,8	13
	0,075	0,005	0,04	0,073				
	0,1		0,06					

также для бензилспиртовой группы; таким катализатором оказался ацетилацетонат железа (ААЖ). Этот катализатор проявлял примерно одинаковую каталитическую активность по отношению ко всем исследованным соединениям (рисунок).

Энергии активации реакции соединений I—III при участии ААЖ равны 14,5, 15 и 12,5 ккал/моль соответственно. Как видно, значения энергий активации реакций модельных соединений лигнина с фенилизоцианатом, катализируемых ТЭА, близки с имеющимися литературными данными [15]. Высокие значения, полученные для реакций, катализируемых металлоконтролирующими соединениями, указывают на то, что ускорение реакции в этом случае не связано с выигрышем в энергии активации. Механизм таких процессов сложен и в них большую роль играет энтропия переходного состояния.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР  
Институт химии древесины АН ЛатвССР

Поступила в редакцию  
1 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Ю. Балцере, Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева, В. Р. Яунземс, М. Ф. Громов, Тезисы докладов 5-й Всесоюзной конференции по химии лигнина, Рига, 1971, стр. 74.
2. Л. Н. Можейко, И. Ю. Берзиня, В. Н. Сергеева, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1973, 705.
3. И. Ю. Берзиня, Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1973, 711.
4. И. Ю. Берзиня, Л. Н. Можейко, В. Н. Сергеева, Изв. АН ЛатвССР, серия химич., 1973, 718.
5. Справочник химика, «Химия», 1964, т. II.
6. P. C. Roberti, R. F. York, W. S. MacGregor, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5760, 1950.
7. R. G. C. Pavlikowski, J. Phys. Chem., 62, 440, 1958.
8. S. Stagg, Analyst., 71, 5571, 1946.
9. E. Adler, S. Hernestan, Acta Chem. Scand., 9, 319, 1955.
10. А. К. Жигинкина, М. В. Шоштаева, Синтез и физ.-химия полимеров, Киев, 1968, вып. 5, стр. 117, 129.
11. К. Лейдлер, Кинетика органических реакций, «Мир», 1966.
12. Д. Х. Саундерс, К. К. Фриш, Химия полиуретанов, «Химия», 1968.
13. В. Р. Яунземс, Диссертация, 1969.
14. Л. А. Бакало, А. П. Сиротинская, Т. Э. Липатова, А. А. Благонравова, П. А. Пронина, Высокомолек. соед., A15, 91, 1973.
15. J. W. Baker, M. M. Davies, J. Gaunt, J. Chem. Soc., 1949, 24.

УДК 541.64:547.241

#### О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛОТРИФОСФАЗЕНОВ

Ю. П. Беляев, М. С. Тризно, А. Ф. Николаев

Бурное развитие химии фосфазенов в последнее двадцатилетие способствовало появлению целого ряда работ по их применению для получения полимерных материалов. В частности, фосфазены использованы для синтеза новых эпоксидных смол [1], а также для модификации обычных эпоксидных смол [2] и их отверждения [3]. Однако химические превращения эпоксидных смол, содержащих фосфазеновые циклы, а также реакции эпоксидных смол с циклофосфазенами не получили должного объяс-