

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

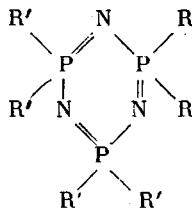
Ю. П. Беляев, М. С. Тризно, А. Ф. Николаев

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-

нения. Так, гексаглицидилилоксициклотрифосфазен и его полимергомологи отверждаются не только в присутствии спивающих агентов, но и самопроизвольно при 130–160° [1]. Эпоксидные композиции [4], содержащие в качестве отвердителей алкил- и арилоксициклотрифосфазены, отверждаются при 130–170°, хотя указанные отвердители не содержат групп, реакционноспособных по отношению к эпоксидному циклу.

Можно предположить, что в данном случае эпоксидные смолы и композиции, содержащие циклофосфазены, отверждаются вследствие полимеризации эпоксидной смолы под действием указанных соединений, так как циклофосфазены уже применяли в качестве промоторов анионной полимеризации лактамов [5] и катализаторов полимеризации  $\alpha$ -олефинов (этилена, пропилена, стирола и др.) [6].

Нами сделана попытка показать, что под действием циклофосфазенов возможна полимеризация эпоксидных смол. В работе использованы циклофосфазены (ЦФ) общей формулы



где  $\text{R}=\text{R}'=\text{Cl}(\text{GXФ}), \text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{ГЭФ}), \text{R}=\text{NH}_2, \text{R}'=\text{Cl}(\text{AXФ})$  и  $\text{R}=\text{NH}_2, \text{R}'=\text{C}_6\text{H}_5\text{O}(\text{АФФ})$ .

ЦФ получали по описанным в литературе способам. ГХФ синтезировали из  $\text{PCl}_5$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в присутствии пиридина [7]. После выделения из реакционной массы его перегоняли с водяным паром, т. пл.=112°. ГЭФ получали путем обработки ГХФ этилатом Na в среде абсолютного этилового спирта с последующей обработкой продукта в дистилловом эфире. После удаления эфира ГЭФ представлял собой масло золотистого цвета с  $n_D^{25} 1,4807$  [8]. АХФ получали обработкой раствора ГХФ в дистилловом эфире водным раствором амиака; т. пл.=162° (с разл.) [9]. АФФ синтезировали из АХФ и фенолята Na в ацетоне. После выделения продукт многочленно перекристаллизовывали из смеси бензол — гексан, т. пл. 104° [10]. Степень чистоты соединений подтверждалась их элементным анализом, который соответствовал вычисленным значениям. В работе использовали эпоксидную смолу марки ЭД-6 с содержанием эпоксидных групп 17,2%. ЦФ вводили в эпоксидную смолу в количестве 0,0186 моля на 100 г смолы.

О процессах, протекающих в эпоксидной смоле в присутствии ЦФ, судили по исчезновению эпоксидных групп, а также с помощью методов ИК-спектроскопии и ДТА. Содержание эпоксидных групп определяли прямым потенциометрическим титрованием проб НВг в ледяной уксусной кислоте по методике [10]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре ИКС-14 в области 400–4000  $\text{cm}^{-1}$  путем нанесения пленок исследуемых композиций на пластины из КВг. Кривые ДТА снимали на дифрактометре при скорости нагревания 1,5 град/мин в атмосфере сухого и очищенного азота.

Нагревание смесей из ЭД-6 с различными ЦФ при 140–180° сопровождается уменьшением содержания эпоксидных групп (рис. 1), а на определенной стадии реакционная масса переходит в нерастворимое и неплавкое состояние. Степень конверсии эпоксидных групп зависит от строения использованного ЦФ, уменьшаясь в следующем ряду: АФФ>АХФ>ГЭФ>>ГХФ. Данный ряд хорошо согласуется с основностью рассматриваемых соединений, определяемой природой боковых групп у атомов фосфора цикла. Электронодонорные аминогруппы сильно повышают основность ЦФ, в то время как электроноакцепторные атомы хлора настолько понижают основность ЦФ, что рК<sub>a</sub> ГХФ является очень низкой и, как следствие, в его присутствии наблюдается самая низкая степень превращения эпоксидных групп. Выход трехмерного продукта после нагревания смесей в одинаковых условиях (180°, 10 час.) имеет аналогичный характер и составляет для смеси эпоксидной смолы с ГХФ – 30%, с ГЭФ – 56%, в то время как с аминофосфазенами – 100%. В ИК-спектрах смесей эпоксид-

ной смолы с ЦФ, снятых до и после нагревания (рис. 2), наряду с уменьшением полосы поглощения эпоксидной группы при  $910 \text{ cm}^{-1}$  появляется частота колебания простой эфирной связи С—О—С при  $1100 \text{ cm}^{-1}$ .

Несколько подробнее следует остановиться на процессе полимеризации эпоксидных смол в присутствии АХФ и АФФ, поскольку последние в отличие от ГХФ и ГЭФ имеют реакционноспособные по отношению к окисному циклу аминогруппы. Ранее было показано [11], что ГХФ не реагирует с эпоксидными соединениями даже при повышенных температурах, в то время как аминофосфазены взаимодействуют с ними путем присоединения аминогрупп к эпоксидному циклу. Однако для взятых нами соотношений ЦФ и ЭД-6, которые в пять раз меньше стехиометрических, максимальная степень завершенности процесса  $f$  по эпоксидным группам в случае его протекания путем присоединения не должна превышать 0,2, в то время как она достигает величины 0,9–1,0 после нагревания при  $180^\circ$  в течение 6–7 час. Столь высокие значения  $f$  в сочетании с данными, полученными из анализа ИК-спектров, позволяют утверждать, что под действием небольших количеств аминофосфазенов основным процессом является полимеризация эпоксид-

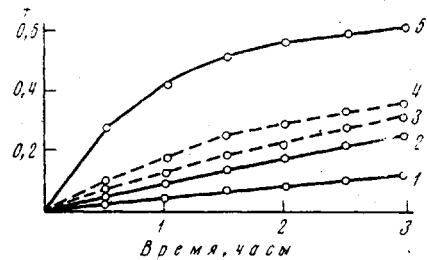


Рис. 1. Зависимость степени завершенности  $f$  процесса полимеризации ЭД-6 от времени в присутствии ГХФ (1); ГЭФ (2); АХФ (3) и АФФ (4, 5) при  $180^\circ$  (1, 2, 5) и  $140^\circ$  (3, 4)

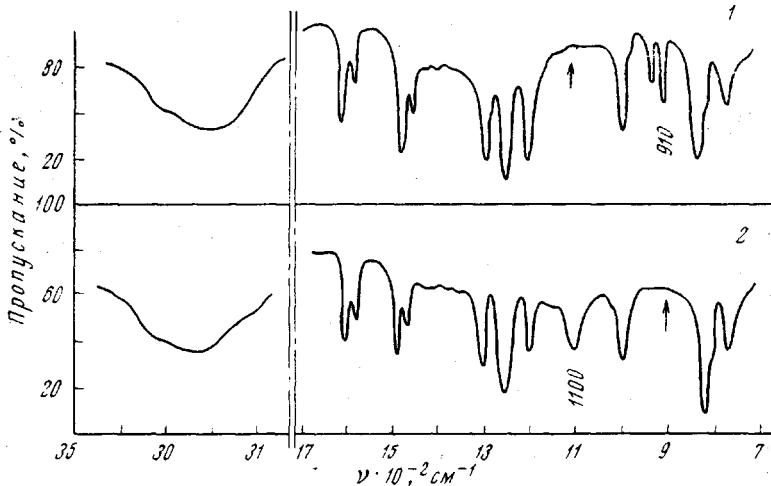


Рис. 2. ИК-спектры ЭД-6 с 0,0186 моля АФФ до (1) и после нагревания при  $180^\circ$  в течение 10 час. (2)

ной смолы. Дополнительным подтверждением этого могут служить также кривые ДТА смесей эпоксидной смолы с различными количествами аминофосфазенов. При стехиометрическом соотношении ЭД-6 и АФФ экзотермический пик проявляется при  $185^\circ$ , в то время как при введении 0,0186 моля АФФ — при  $240^\circ$ . Смещение пика указывает на изменение механизма процесса, а его проявление при более высокой температуре связано с более низкой скоростью процесса полимеризации, что наблюдается также при рассмотрении температурных зависимостей процессов полимеризации и присоединения (рис. 4).

Поскольку центрами основности всех ЦФ являются атомы азота цикла [12], видимо, пространственные эффекты боковых групп оказывают значительно меньшее влияние на катализитическую активность ЦФ, чем их ос-

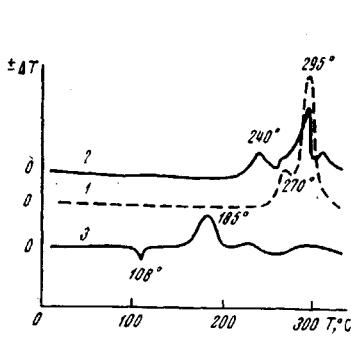


Рис. 3. Кривые ДТА ЭД-6 (1) и смесей ЭД-6 с 0,0186 моля АФФ (2) и стехиометрическим количеством АФФ (3)

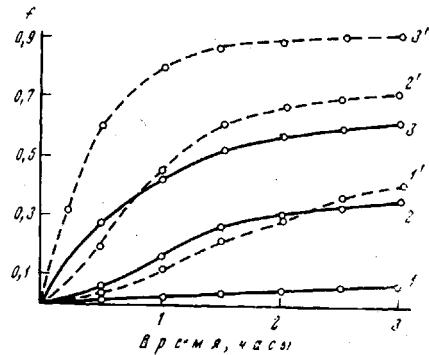


Рис. 4. Зависимость  $f$  от времени взаимодействия ЭД-6 с 0,0186 моля АФФ (1-3) и 0,1 моля АФФ (1'-3') при 120° (1, 1'); 140° (2, 2') и 180° (3, 3')

новность. Так, в присутствии более сильного основания, каким является АФФ, отмечена наибольшая скорость процесса, несмотря на наличие у атомов фосфора объемистых фенильных заместителей.

Ленинградский технологический институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию  
3 X 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Николаев, Т. А. Зырянова, Г. А. Балаев, Г. М. Григорьева, Н. А. Дрейман, Пласт. массы, 1967, № 9, 24; Авт. свид. 184443, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.
2. А. Ф. Николаев, М. С. Тризно, Ю. П. Беляев, Пласт. массы, 1972, № 3, 50; Авт. свид. 328148, 1971; Бюлл. изобретений, 1972, № 6.
3. A. Wende, D. Joel, Plaste und Kautschuk, 18, 99, 1966; Пат. ГДР 31181; РЖХим, 1964, 18C242П.
4. В. К. Латов, М. Ф. Сорокин, Авт. свид. 260166, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 3.
5. Пат. США 3448086, 1969; РЖХим, 1970, 12C593П.
6. Яп. пат. 26298, 1968; РЖХим, 1969, 22C215.
7. С. М. Жиенухин, В. В. Киреев, В. П. Понилин, Г. С. Колесников, Ж. неорган. химии, 15, 1229, 1970.
8. J. Nagy, J. Barta, J. Reffy, Period. polytechn. Chem., 10, 451, 1966.
9. A. M. Ficquelmont, Ann. chim., 12, 169, 1939.
10. E. T. Bee, K. Okuhara, C. J. Morten, Inorgan. Chem., 5, 450, 1966.
11. A. J. Durbetaki, Analyt. Chem., 28, 2000, 1956.
12. D. Feakins, W. A. Last, R. A. Shaw, J. Chem. Soc., 1964, 2387.

УДК 541.64:547.241

#### КОМПЛЕКСЫ ПОЛИКЕТИМИНОВ С СОЛЯМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**А. Ф. Шелих, Б. И. Тихомиров, И. А. Клопотова**

В присутствии солей переходных металлов конденсация эквимольных количеств бензила и 1,6-диаминогексана (ДАГ) в расплаве с удалением воды вакуумированием приводит к образованию поликетиминов с молекулярными весами  $M$ , в 2–3 раза более высокими, чем в аналогичных условиях без добавления солей или при применении уксусной или серной