

ции на стационарном участке происходит из-за передачи энергии поля напряжений на внутримолекулярные степени свободы молекул микробло-ка. Один из возможных механизмов — «атака» микроблока напряженными проходными цепями. Аналогичные процессы наблюдаются в аморфно-кристаллических полимерах [1].

Физико-механический институт
АН УССР

Поступила в редакцию
8 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

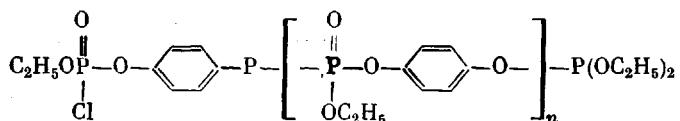
1. J. Becht, J. Polymer Sci., C, 32, 319, 1971.
2. В. П. Кирюхин, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., A18, 1465, 1976.
3. В. Р. Регель, А. И. Слуцкий, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974, стр. 220.
4. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1974, стр. 297.
5. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радиг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
6. А. Н. Неверов, В сб. Радиационная химия полимеров, под ред. В. Л. Карпова, «Наука», 1966, стр. 363.
7. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Курс физики полимеров, «Химия», 1976, стр. 205.

УДК 541.64:547(241+567)

ОЛИГОФОСФАТЫ НА ОСНОВЕ ДИЭТИЛХЛОРФОСФИТА И n-ХИНОНА

*Газизов Т. Х., Гороховская И. В., Кибардин А. М.,
Пудовик А. Н.*

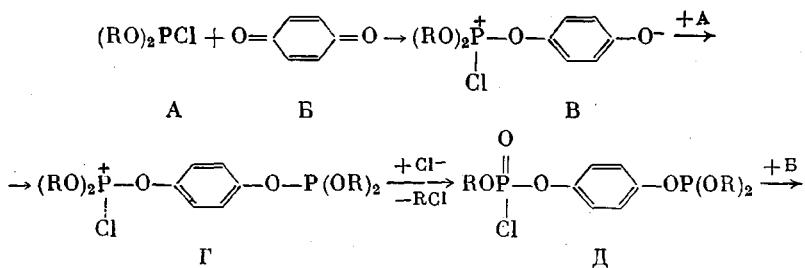
Известно, что реакции диалкилхлорфосфатов с алифатическими альдегидами протекают с образованием олигофосфонатов [1], а в результате взаимодействия диэтилхлорфосфита с n-хиноном получен олигофосфат [2] следующего строения:

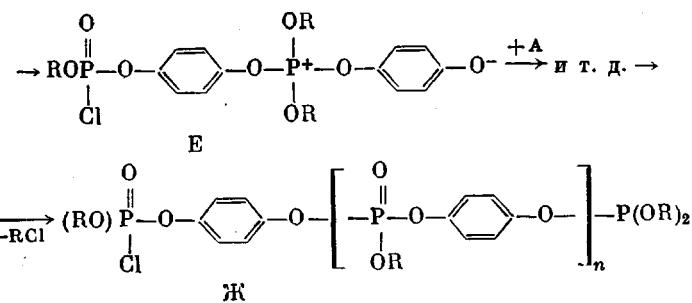


Представляло интерес расширить ассортимент олигофосфатов, изучить механизм их образования и выяснить возможность управления их молекулярным весом.

Образование олигофосфата в реакции диэтилхлорфосфита с n-хиноном, по-видимому, определяется следующими причинами. Первая фаза этой реакции, приводящая к образованию биполярного иона В, протекает довольно трудно. Но этот промежуточный продукт легко взаимодействует со следующей молекулой хлорфосфата и через промежуточный продукт Г приводит к новому, более активному в отношении к n-хинону фосфиту Д. Примеры быстрого протекания превращений типа В → Г → Д в литературе уже обсуждали [3].

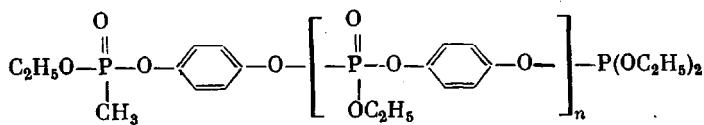
Далее фосфит Д, являясь более активным по сравнению с исходным хлорфосфитом, взаимодействует с n-хиноном и через биполярный ион, который далее реагируя с исходным хлорфосфитом приводит к образованию нового фосфита с большей молекулярной массой. Реакция продолжается по ступенчатой схеме до полного исчезновения исходных соединений.





Из приведенной схемы следует, что величины молекулярных масс образующихся олигомеров должны иметь прямую зависимость от различия относительных скоростей первой и последующих стадий роста цепи олигомеров. Это, в свою очередь, является определяющим фактором, влияющим на относительную концентрацию промежуточного биполярного иона В —

Выход и молекулярные массы олигомеров



Соотношение дихлорэтил- фосфит : <i>n</i> -хи- он : диэтил- метилfosfonit	<i>n</i>	Эмпирическая формула	Результаты йодометриче- ского титрования		<i>M</i> *	Выход, %
			титруемая навеска, г	количество 0,2%-ного раствора йода, мл		
1:1:1	0	C ₁₃ H ₂₂ O ₆ P ₂	0,10 0,12	34,4 34,6	340 336	68,0
1:1:0,33	2	C ₂₉ H ₄₀ O ₁₄ P ₄	0,11 0,16	18,0 20,0	735 736	56,5
1:1:0,2	4	C ₄₅ H ₅₈ O ₂₂ P ₆	0,15 0,14	14,0 13,0	1120 1136	53,6
1:1:0,1	9	C ₈₅ H ₁₀₃ O ₄₂ P ₁₁	0,10 0,11	5,5 5,3	2040 2136	58,3
1:1:0,05	19	C ₁₆₅ H ₁₉₃ O ₈₂ P ₂₁	0,11 0,11	2,5 3,0	4020 4136	59,6

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

начального звена цепи реакции олигомеризации. Отсюда очевидно, что искусственное создание в реакционной смеси определенной концентрации промежуточного продукта типа В должно привести к образованию олигомеров с желаемой молекулярной массой.

С целью регулирования молекулярной массы олигомера при взаимодействии диэтилхлорфосфата с *n*-хиноном мы использовали различные количества диэтилметилфосфонита, являющегося более активным по отношению к *n*-хинону.

В результате проведения реакций диэтилхлорфосфита с *n*-хиноном в присутствии диэтилметилфосфонита в бензольном растворе при соотношении реагентов 1:1:0,33, 1:1:0,2, 1:1:0,1 и 1:1:0,05 были выделены олигомеры со средними молекулярными массами 735, 1120, 2040 и 4020 соответственно (таблица). Реакция при соотношении реагентов 1:1:1 проходит с образованием диэтил-(*n*-этилметилфосфонилоксифенил)fosфита.

Близкое соответствие между ожидаемыми и найденными величинами

молекулярных масс продуктов указывает на полное участие диэтилметилфосфонита в процессе.

В спектрах ЯМР ^{31}P олигофосфатов, полученных при соотношении реагентов 1 : 1 : 0,33, 1 : 1 : 0,2, 1 : 1 : 0,1 по мере роста их молекулярных масс наблюдается уменьшение сигналов, соответствующих концевым фосфонатному (δ_p -28 м.д.) и фосфитному (δ_p -134 м.д.) атомам фосфора, а в спектре олигофосфата при соотношении реагентов 1 : 1 : 0,05 чувствительность прибора не позволяет их обнаружить. Атомы фосфора, находящиеся в середине молекулы, имеют δ_p +12 м.д. Интенсивность этих сигналов по мере роста молекулярной массы олигомера растет. Сигнал с δ_p +7 м.д., наблюдающийся в спектрах олигомеров, по-видимому, следует отнести к фосфатному фрагменту, находящемуся по соседству с одной из концевых групп. В спектре диэтил-(*n*-этилметилфосфоноилоксифенил)fosfita имеются только два сигнала, характерные для фосфонатного и фосфитного атомов фосфора (рисунок).

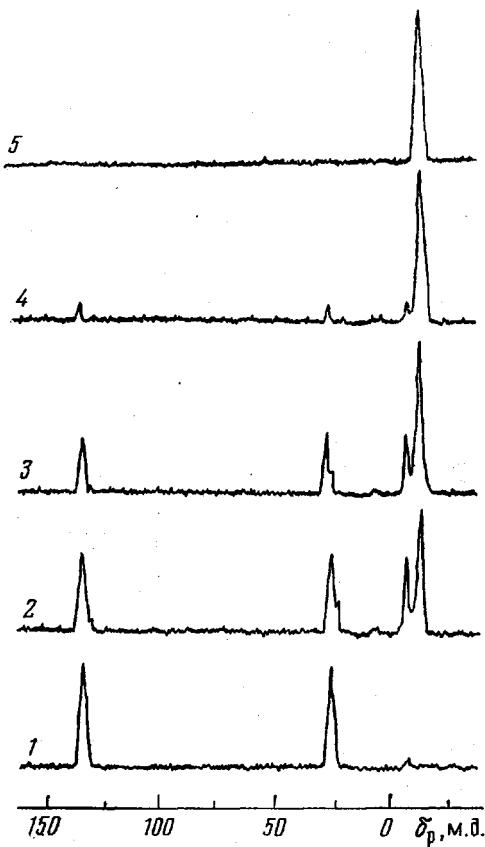
Таким образом, варьируя количество диэтилметилфосфонита, участвующего в реакции диэтилхлорфосфита с *n*-хиноном, можно управлять молекулярными массами образующихся при этом олигомеров.

Процесс начинается с взаимодействия *n*-хиона с более активным диэтилметилфосфонитом. Далее промежуточно образовавшийся биполярный ион реагирует с диэтилхлорфосфитом с последующим отщеплением хлористого этила. Образовавшееся соединение, содержащее трехвалентный атом фосфора, являясь более активным по сравнению с исходным диэтилхлорфосфитом, реагирует со следующей молекулой *n*-хиона, ведя процесс дальше, до полного исчезновения исходных соединений.

Полученные результаты хорошо согласуются с приведенной выше схемой.

Реакция диэтилхлорфосфита с *n*-хиноном. К раствору 10,4 г *n*-хиона в толуоле приливали 15,1 г диэтилхлорфосфита и смесь кипятили 9 час. Выделяющийся хлористый этил улавливали в охлаждаемой ловушке (сухой лед). После окончания реакции толуол отгоняли на 70%, а из оставшегося раствора олигомер осаждали пентаном. Остатки растворителей удаляли при 100° (0,1 torr). Выход олигомера 16 г (86,9%). Найдено, %: C 45,51, H 4,73, P 17,71, Cl 2,09. Вычислено, %: C 46,00, H 4,51, P 15,53. Выход хлористого этила 5,7 г (92%). Молекулярная масса олигомера 1700 (по содержанию хлора в молекуле).

Получение диэтил-(*n*-этилметилфосфоноилоксифенил)fosfита. К раствору 4,32 г *n*-хиона в 50 мл абсолютного бензола при перемешивании в атмосфере аргона приливали 100 мл бензольного раствора смеси, 6,26 г диэтилхлорфосфита и 5,44 г диэтилметилфосфонита. Смесь выдерживали при температуре кипения 5 час. Бензол отсасывали на водоструйном насосе, остаток перегоняли. В результате перегонки



Спектры ЯМР ^{31}P относительно внешнего стандарта 85%-ной H_3PO_4 :

1 — диэтил-(*n*-этилметилфосфоноилоксифенил)-фосфит, 2—5 — олигомеры, полученные реакцией диэтилхлорфосфита с *n*-хиноном в присутствии диэтилметилфосфонита при мольном соотношении реагентов 1 : 1 : 0,33 (2), 1 : 1 : 0,2 (3), 1 : 1 : 0,1 (4) и 1 : 1 : 0,05 (5)

выделили 7,3 г (68%) диэтил-*n*-этилметилфосфониоксифенил)fosфита с т. кип. 150–152°/0,1 tor, d_{4}^{20} 1,1607, n_D^{25} , 1,4912. Найдено, %: С 46,56, Н 6,04, Р 17,38. Вычислено, %: С 46,43, Н 6,55, Р 18,43.

Получение олигомеров различной молекулярной массы. К раствору 4,32 г *n*-хинона в 50 мл абсолютного бензола при перемешивании в атмосфере аргона приливали 100 мл бензольного раствора смеси, 6,26 г диэтилхлорфосфита и соответственно 2,08; 1,88; и 0,54 и 0,27 г диэтилметилфосфонита. Смеси выдерживали при температуре кипения 5 час. Бензол отсасывали на водоструйном насосе. Остаток промывали гексаном. Выход продуктов приведен в таблице. Продукты представляли собой жидкости с увеличивающейся по мере возрастания молекулярной массы олигомера вязкостью и углублением цвета от бесцветного до темно-коричневого.

Определение молекулярных масс олигомеров методом йодометрического титрования. Навески олигомера (0,1 г), растворенные в 20 мл абсолютного бензола, титровали 0,2%-ным раствором йода в хлороформе, до появления устойчивого окрашивания. Титр раствора йода определяли по результатам титрования триэтилфосфита.

Институт органической
и физической химии
им. А. Е. Арбузова

Поступила в редакцию
16 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

- Я. А. Левин, И. П. Гозман, Е. Е. Сидорова, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 173.
- Т. Х. Газизов, А. М. Кубардин, И. В. Городовская, А. Н. Пудовик, Ж. общ. химии, 48, 2374, 1978.
- Л. В. Нестеров, Н. Е. Крепышева, Ж. общ. химии, 46, 1974, 1976.

УДК 541(127+64)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ МОСТИКОВЫХ ГРУПП В ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ

Редькина Н. К., Джавадян Э. А., Розенберг Б. А.

В последние годы интенсивно ведутся исследования кинетики и механизма образования эпоксидных полимеров из диэпоксидов и диаминов [1–5]. Есть ряд работ [6–9] по изучению структуры и реакционной способности ароматических аминов и практически отсутствуют данные относительно реакционной способности эпоксидных соединений.

В данной работе изложены некоторые результаты, относящиеся главным образом к реакционной способности эпоксидных соединений с мостиковыми заместителями в реакциях с ароматическими диаминами – 2,6-диаминопиридином (ДАП) и *m*-фенилендиамином (*m*-ФДА).

Диглицидиловые эфиры с мостиковыми заместителями, синтезированные в Днепропетровском химико-технологическом институте, очищали переосаждением гептагидрина из толуольных растворов. После суши в вакууме до постоянного веса определяли содержание α -эпоксидных групп в переосажденных эпоксидных соединениях с помощью диоксанового метода [10]. В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики исследуемых эпоксидных соединений. Анализировали также содержание гидроксильных групп с помощью ИК-спектроскопического метода.

ДАП очищали пропусканием ацетоновых растворов через колонку с окисью алюминия и высаживали гептагидрином; сушили в вакууме т. пл. 121°; *m*-ФДА очищали сублимированием в инвертной атмосфере, т. пл. 64° [11]. Растворитель – сульфолан, очищенный вакуумной перегонкой.

Кинетику процесса исследовали калориметрическим методом на изотермическом микрокалориметре МКС типа Кальве (конструкция ОИХФ АН СССР) в интервале температур 80–120°.

На рис. 1 приведены кинетические кривые при различных исходных концентрациях амина. Все полученные кинетические кривые обрабатывались по уравнению Тиана [12]. Опыты проводились при постоянной