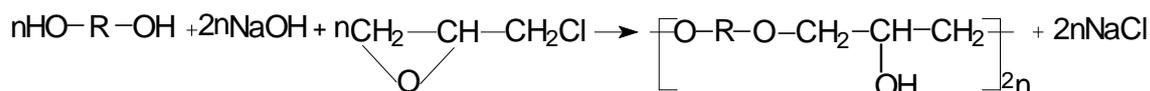


Химический анализ

О РОЛИ СПИРТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ

Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Беева З.А.
 Кабардино-Балкарская государственная
 сельскохозяйственная академия,
 Нальчик

Исследованы процессы синтеза полигидроксиэфиров (ПГЭ) на основе диолов, протекающие по схеме:



Как известно, протонные растворители ускоряют реакцию образования хлоргидриновых эфиров бисфенолов и их дегидрохлорирование, и тем самым способствуют более быстрому росту молекулярной массы эпоксидных полимеров. Установлено также, что спирты существенно замедляют побочный процесс гидролиза эпихлоргидрина. В работах Сорокина М.Ф. и сотрудников показано, что образование спиртом комплекса с эпоксидным кольцом за счет водородной связи оказывает активирующее воздействие на реакцию раскрытия оксирановых циклов.

Наиболее высокая приведенная вязкость при синтезе ПГЭ достигается в среде спиртов ($\epsilon = 18,3$). Это объясняется специфическим взаимодействием молекул спиртов и фенолов, приводящее к изменению кислотности исходных бисфенолов. С увеличением кислотности фенола увеличивается его протонодонорная способность и уменьшается основность его аниона. Скорость реакции уменьшается с ростом кислотности бисфенолов. Поэтому можно предположить, что в рассматриваемом случае реакционная способность существенно зависит от природы растворителя, чем видимо, объясняется более высокая молекулярная масса в среде изопропилового спирта.

При синтезе эпоксиолигомеров одноатомные спирты вводили с целью ускорения процесса, снижения содержания органического хлора и подавления побочных реакций, для улучшения массо- и теплообмена. Выявлено, что изопропиловый спирт менее реакционноспособен, чем первичные спирты, что будет способствовать уменьшению доли побочных реакций.

Проведено потенциометрическое титрование диолов в указанных средах, выявившее, что в изопропанолу наблюдается самая низкая константа диссоциации диолов, т.е., понижается кислотность и соответственно повышается реакционная способность.

Изложенное находит объяснение при рассмотрении реакций замещения, протекающие через раскрытие эпоксидного цикла в результате атаки нуклеофильным агентом одного из углеродных атомов кольца.

По своей природе гидроксильная группа является высокополярной, электронная плотность в ней смещена от водорода к атому кислорода. В фенолах отрицательный индукционный эффект ОН-группы перекрывается действием положительного эффекта сопряжения неподеленной пары электронов кислорода с р-орбиталями ароматического кольца. Это приводит к понижению основности и нуклеофильности ОН-группы и повышению ее кислотности.

Повышению нуклеофильной реакционной способности гидроксильной группы будет способствовать вступление ОН-группы в водородную связь в качестве донора протонов вследствие смещения электронной плотности от водорода к кислороду.

Из всего изложенного можно предположить, что в изопропиловом спирте происходит повышение реакционной способности бисфенолов по приведенному механизму, что и приводит к повышению скорости реакции получения эпоксиполиэфиров, к более высоким значениям приведенной вязкости.

ЗНАЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ

Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Беева З.А.
 Кабардино-Балкарская государственная
 сельскохозяйственная академия,
 Нальчик

Продолжены исследования процессов синтеза полигидроксиэфиров (ПГЭ) на основе дифенилолпропана (ДФП), протекающие по схеме:

