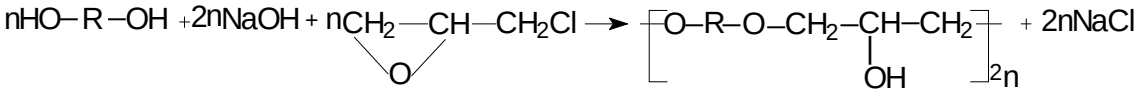
Химический анализ

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 (ε = 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 изопропаноле 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.

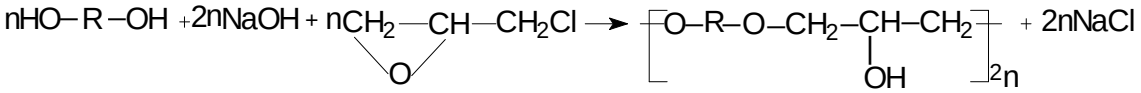
Повышению нуклеофильной реакционной способности гидроксильной группы будет способствовать вступление ОН-группы в водородную связь в качестве донора протонов вследствие смещения электронной плотности от водорода к кислороду.

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.

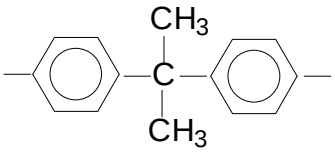
ЗНАЧЕНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ

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:



где R - остаток ДФП:



При проведении реакции в водной среде получаются низкомолекулярные олигомеры. Это объясняется плохой смешиваемостью эпихлоргидрина с водой, что затрудняет его доступ к бисфеноляту, находящемуся в воде. Кроме того, в воде образующиеся продукты выпадают сразу в виде вязкой смолы и рост цепи либо сильно замедляется, либо прекращается.

Синтез эпоксиполиэфира в чистом изопропиловом спирте приводит к получению нерастворимых, сшитых продуктов, что можно объяснить участием молекул спиртов в реакции. Такое явление наблюдалось при исследовании взаимодействия оксида этилена со спиртом; процесс принимал автокаталитический характер.

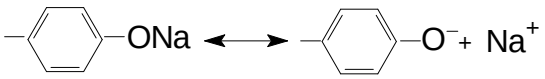
Сорокиным М.Ф. было показано, что при растворении едкой щелочи в спирте (например, этаноле) может произойти равновесная реакция:

$$OH^- + C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_5O^- + H_2O$$

В чистом этаноле (или при малом содержании в нем воды) равновесие сдвигается в сторону образования этоксидного иона. Известно также, что при сольволизе (алкоголизе) фенолята натрия в спирте образуются равновесные системы, содержащие как феноксидный, так и алкоксидный ионы. Следуя такому механизму можно предположить, что в исследуемой системе в присутствии щелочи изопропанол образует пропокси-ионы:

$$C_3H_7OH + NaOH \leftrightarrow C_3H_7ONa + H_2O$$

При действии воды равновесие смещается влево; в отсутствие избытка воды равновесие смещается вправо. Этим обеспечивается наличие в системе реакционноспособных пропокси-ионов наряду с феноксиионами:



$$C_3H_7ONa \leftrightarrow C_3H_7O^- + Na^+$$

Очевидно, и те и другие участвуют в реакциях и образуют олигомерные продукты с различными концевыми группами, что, видимо, и приводит к сшиванию.

Проведенные эксперименты показали, что определенные объемные соотношения воды и изопропилового спирта приводят к более высоким значениям приведенной вязкости синтезируемых ПГЭ. К таким же результатам пришли и другие авторы при изучении скорости побочных реакций в условиях, моделирующих глубокие стадии синтеза эпоксидных полимеров. Показано, что увеличение содержания спирта в смешанном растворителе толуол-бутанол приводит к резкому увеличению скорости побочных реакций гидролиза и сшивания. Согласно представлениям Гамета, добавление спирта уменьшает взаимодействие между молекулами воды и бисфенолов, следовательно, увеличивается взаимодействие молекул спирта и бисфенола, что приводит к повышению нуклеофильной реакционной способности диоксисоединения за счет образования водородных связей.

Очевидно, все изложенное выше, благоприятствует синтезу высокомолекулярных ПГЭ.

НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ НЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЩАВЕЛЕВОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Путилина М.С., Беспалова И.В., Салтыков С.Н.
Липецкий государственный технический университет, Липецк

Основным процессом электрохимического растворения нелегированных сталей является окисление железа феррита до Fe^{2+}-ионов Начальные стадии растворения определяются свойствами поверхности электрода, определяющимися в свою очередь металлографической структурой сплава, которая приводит к появлению центров возникновения процесса. Так как отдельные участки ферритной составляющей (в составе перлитной и ферритной фаз, на поверхности раздела фаз феррит/феррит и феррит/цементит) характеризуются различным уровнем энергии, то можно предположить, что активные центры начальных этапов растворения феррита разделены во времени и пространстве. Для исследования механизма электрохимического растворения сплава [1] представляет интерес определить значение тока, при котором происходит селективное растворение только одного из указанных участков феррита, что и представляет цель нашей работы применительно к нелегированным низкоуглеродистым сталям.

Объектом исследования была выбрана сталь Ст.3 с феррито-перлитной структурой, содержащая 0.2% углерода. Подготовка поверхности образцов заключалась в механической обработке (шлифовка и полировка до зеркального блеска). Электрохимические исследования проводили в растворе 0.1 М $H_2C_2O_4$ + 0.1 М $K_2C_2O_4$ (pH 2.65) в гальваностатическом режиме, значение тока и продолжительность поляризации подбирали экспериментально; Эксперименты осуществляли в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновым противоэлектродом. Кроме того, образцы подвергали также бестоковой обработке, заключающейся в выдержке в растворе без наложения тока. Выявление центров возникновения процесса растворения на поверхности электрода проводили с помощью микроскопических методов.

Выдержка в рабочем растворе без наложения внешнего тока показывает, что участки поверхности, подвергшиеся растворению, появляются уже через 1 мин. При этом видны отдельные очаги с высокой плотностью распределения по поверхности и металлографическая структура сплава не выявляется. Аналогичные результаты получены путем последовательного увеличения времени выдержки в растворе до 10 мин с интервалом в 2 мин. После такой обработки на поверхности сплава можно увидеть области различ-