

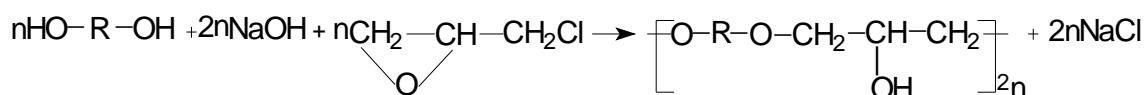
Значение реакционной среды в синтезе полигидроксиэфиров.

*Беев А.А., Беева Д.А., Микитаев А.К., Беева З.А.

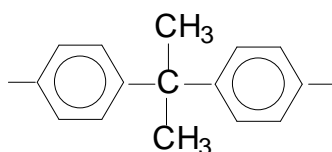
Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия,
Нальчик, Россия.

* e-mail: beevaues@front.ru

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



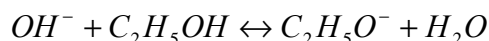
где R - остаток ДФП:



При проведении реакции в водной среде получают 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.

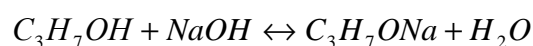
Синтез эпоксиполиэфира в чистом изопропиловом спирте приводит к получению нерастворимых, сшитых продуктов, что можно объяснить участием молекул спиртов в реакции. Такое явление наблюдалось при исследовании взаимодействия оксида этилена со спиртом; процесс принимал автокаталитический характер.

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

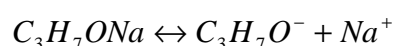
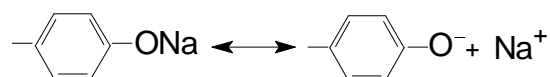


В чистом этаноле (или при малом содержании в нем воды) равновесие сдвигается в сторону образования этоксидного иона. Известно также, что при сольволизе (алкоголизе) фенолята натрия в спирте образуются равновесные системы, содержащие как феноксидный, так и алкоксидный ионы. Следуя

такому механизму можно предположить, что в исследуемой системе в присутствии щелочи изопропанол образует пропоксид-ионы:



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



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.