

Лекция 10 2.2. Мономеры для получения полиэфиров,

полиамидов

Полиэфиры - высокомолекулярные соединения, получаемые поликонденсацией многоосновных кислот или их ангидридов с многоатомными спиртами.

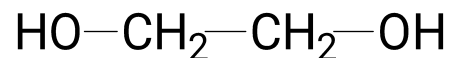
Полиамиды — синтетические полимеры, образующийся при реакции между двухосновной кислотой и диамином

2.2.1 Многоатомные спирты

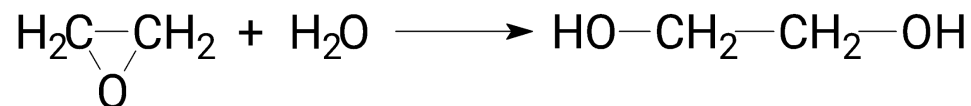
Гликоли (диолы, двухатомные спирты) - соединения жирного ряда, содержащие две гидроксильные группы.

Этиленгликоль, пропиленгликоль 1,2, диэтиленгликоль и другие полиэтиленгликоли, 1,4-бутандиол

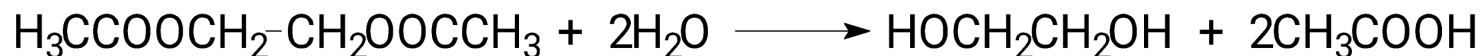
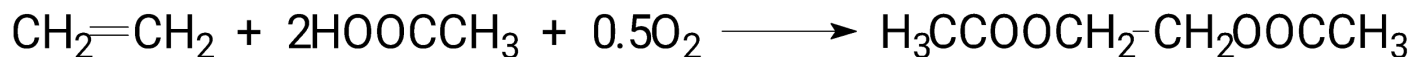
Этиленгликоль



Основным промышленным способом получения этиленгликоля является *гидратация этиленоксида*



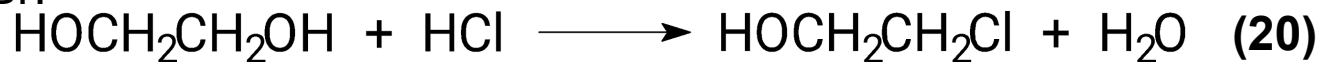
В промышленном масштабе разработан процесс *ацетоксилирования этилена* в диацетат гликоля в присутствии в качестве катализатора хлоридов палладия и лития, а также нитратов железа, никеля:



Химические свойства

Гликоли обладают всеми свойствами, характерными для спиртов. В реакцию могут вступать как одна, так и две гидроксильные группы.

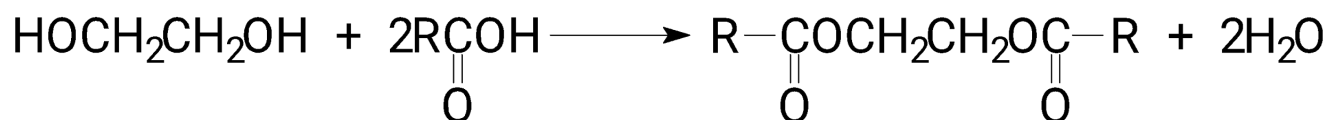
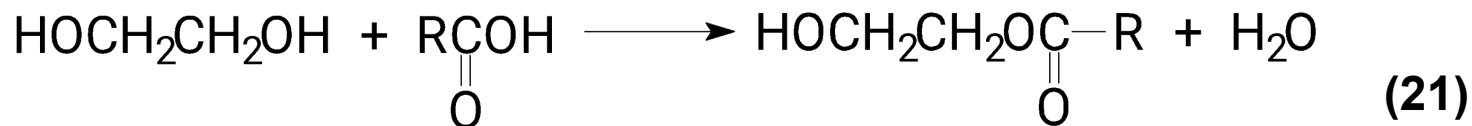
- Они легко образуют хлоргидрины и бромгидрины при действии HCl и HBr:



эт иленхлогидрин

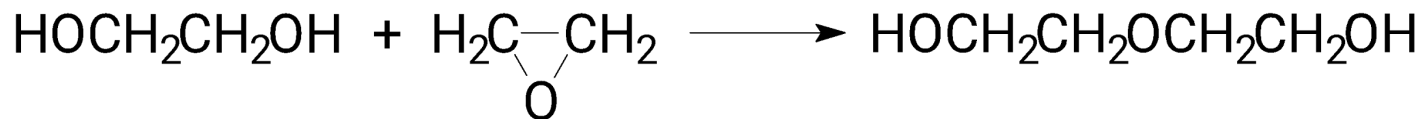
Второй гидроксил замещается на галоид труднее.

- При действии кислот гликоли дают два ряда сложных эфиров:

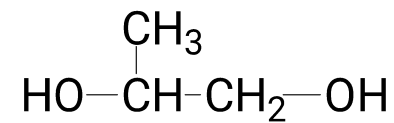


- Под действием щелочных металлов гликоли образуют алкоголяты

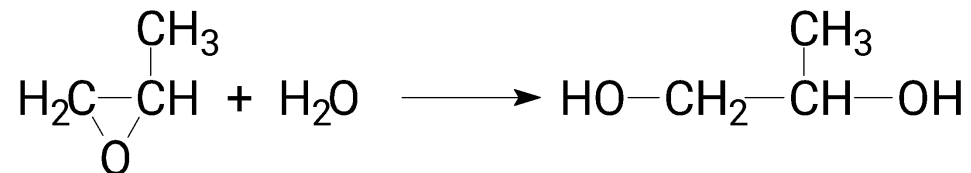
- Реакция гликолей с оксидами алкиленов (эпоксисоединениями) приводит к образованию гликолей, содержащих в молекулах простые эфирные группы. Например, взаимодействие этиленгликоля с оксидом этилена дает **диэтиленгликоль**:



**Пропандиол-1,2 (пропиленгликоль-1,2;
1,2-дигидроксипропан)**



Основным промышленным способом получения пропиленгликоля является *гидратация пропиленоксида*

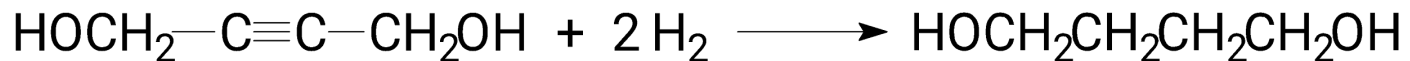


Бутандиол-1,4 (бутиленгликоль-1,4) $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$

Основным промышленным способом получения бутандиола-1,4 является синтез из ацетилена и формальдегида, в качестве катализатора ацетиленид меди, нанесенный на магнийсиликат. Основным продуктом реакции является бутин-2-диол-1,4, а в качестве побочного продукта образуется небольшое количество пропаргилового спирта (2-пропинол-1) – продукта конденсации ацетилена и одной молекулы формальдегида:



Гидрирования бутиндиола в бутандиол:

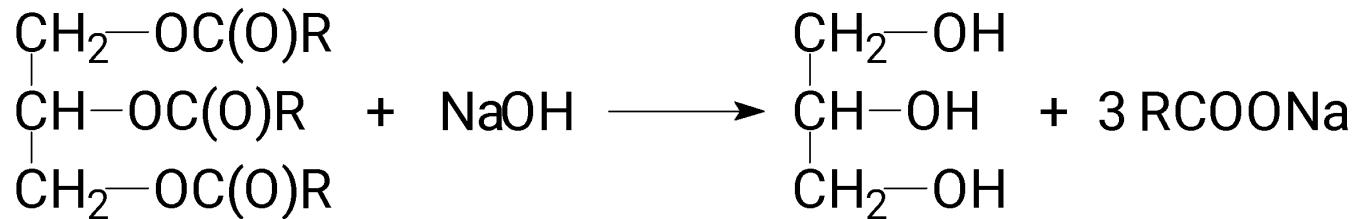


Глицерин (пропантриол -1,2,3)

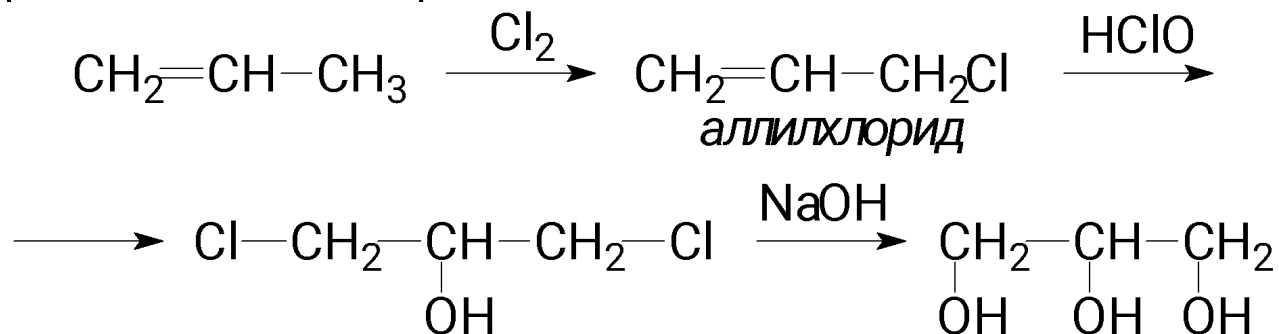
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$$

Существует несколько промышленных способов получения глицерина.

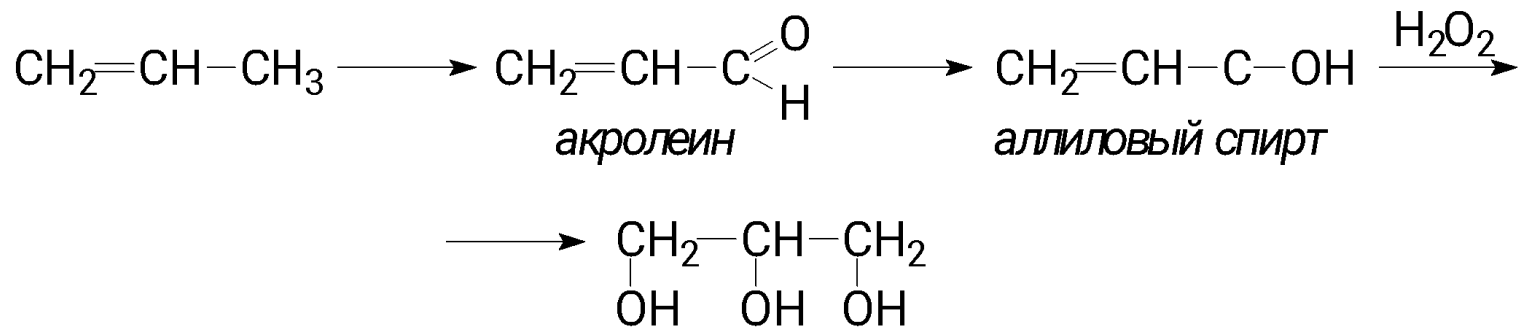
- Впервые он был синтезирован омылением жиров, которые представляют собой сложные эфиры глицерина и жирных кислот:



- Хлорированием пропилена получают аллилхлорид, при присоединении к которому хлорноватистой кислоты HClO образуются хлоргидрины. Последние при омылении NaOH превращаются в глицерин:



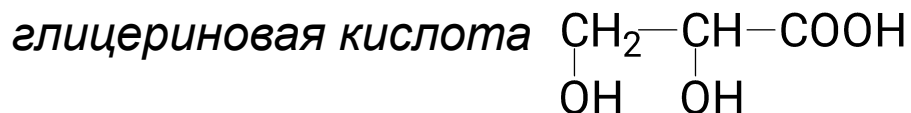
□ Окисление пропилена в акролеин, восстановление акролеина до аллилового спирта и превращение аллилового спирта в глицерин под действием гидропероксида водорода H_2O_2 :



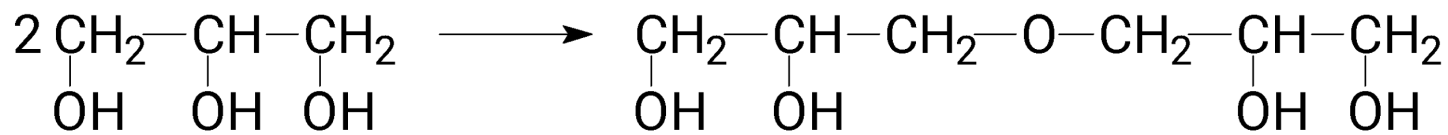
Химические свойства

Химические свойства глицерина определяются наличием в нем трех гидроксильных групп (двух первичных и одной вторичной). Первичные ОН-группы более реакционноспособны. По гидроксильным группам глицерин образуют моно-, ди- и трипроизводные.

- ❑ Под действием щелочных металлов могут быть получены глицераты - соль трехатомного спирта
- ❑ С галогенводородными кислотами образуются галогенгидрины (хлоргидрины, бромгидрины и др.), см **уравнение (20)**
- ❑ При окислении глицерина в зависимости от характера окислителя и условий окисления получают различные соединения:

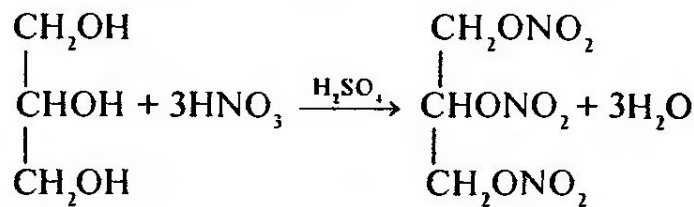


- ❑ В кислом растворе перманганат калия KMnO_4 или бихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ окисляют глицерин до CO_2 и H_2O .
- ❑ При действии на глицерин водоотнимающих средств или при нагревании его в присутствии щелочи или сильных кислот образуются полиглицерины (ди-, три- и т.д.):



диглицерин

- ❑ При действии органических кислот, их ангидридов и хлорангидридов получают сложные эфиры - моно-, ди- и триглицериды, **см. уравнение (21)**
- ❑ При действии на глицерин минеральных кислот также образуются сложные эфиры, например, с азотной кислотой - тринитрат глицерина, являющийся взрывчатым веществом.

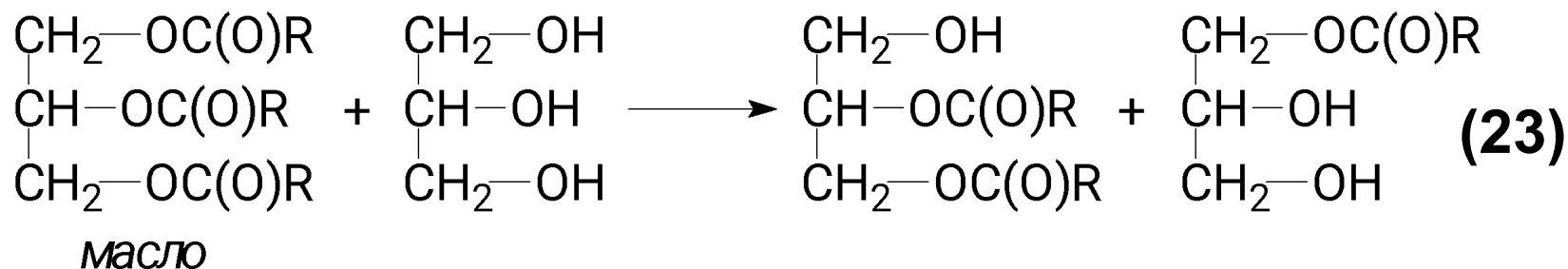


Глице-
рин

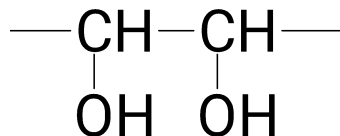
Глицерин-
тринитрат

(22)

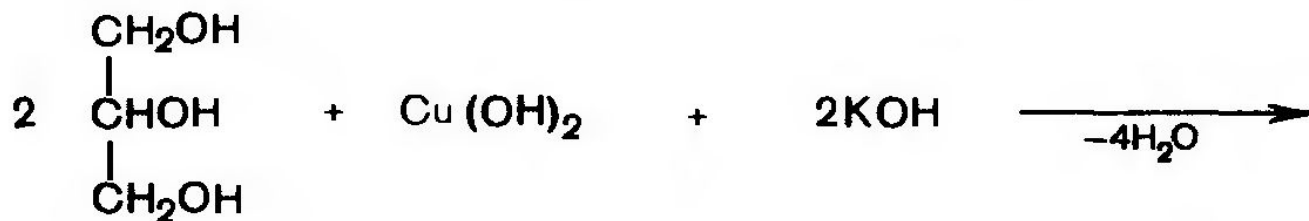
Глицерин широко используется в качестве мономера на первой стадии получения полиэфиров, модифицированных растительными маслами. Такие полиэфиры применяются как пленкообразующие вещества в составе лакокрасочных материалов. Участие глицерина в производстве полиэфиров заключается в переэтерификации им растительных масел при 240-250°C с образованием смеси моно- и диглицеридов:



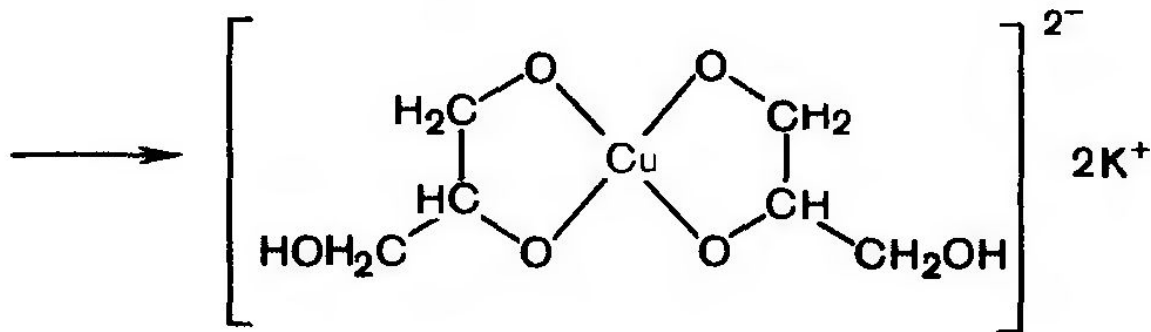
Для качественного обнаружения соединений, имеющих в молекуле диольный фрагмент



используют реакцию взаимодействия гидроксида меди (II) с многоатомными спиртами. Образуется комплексное соединение синего цвета (происходит растворение гидроксида)

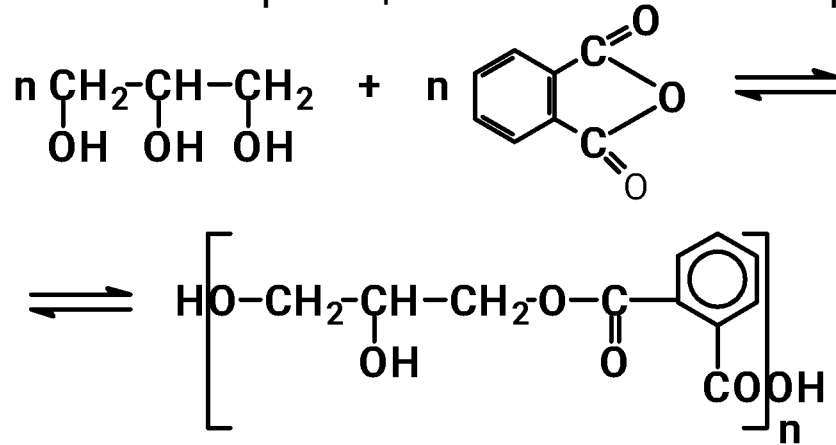


Глицерин



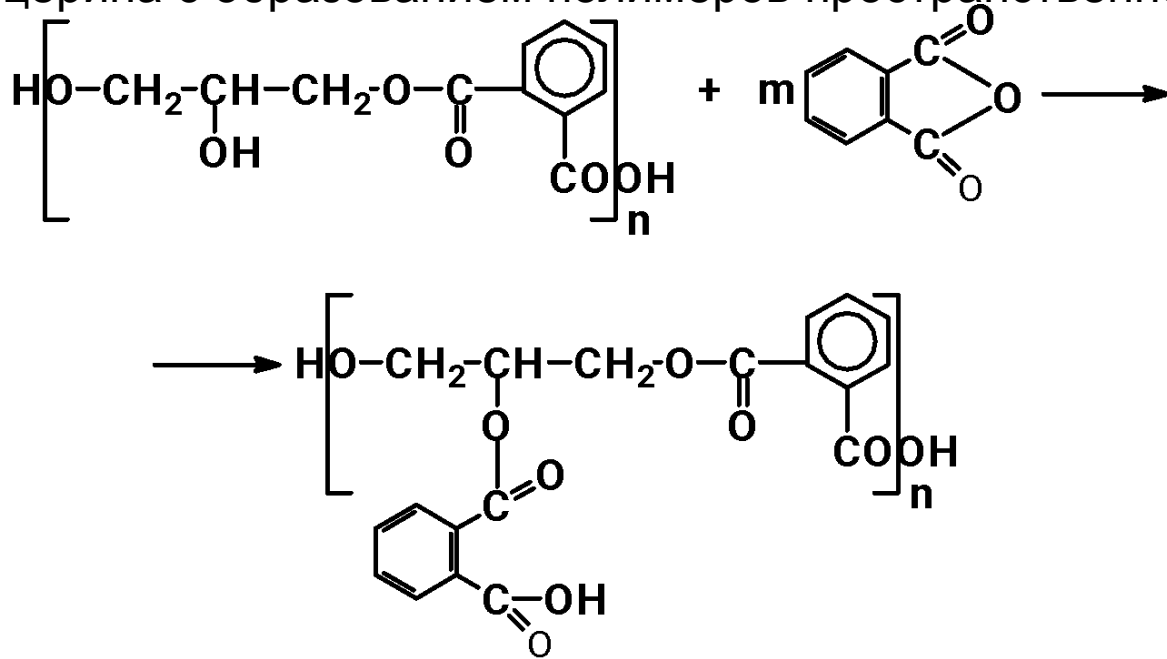
Глифталевые олигомеры

1). Взаимодействие более реакционноспособных первичных гидроксиллов

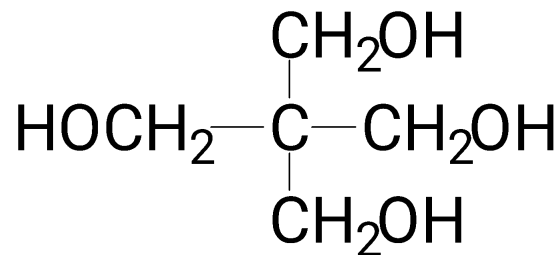


образуются линейные эфиры содержащие вторичные гидроксильные группы

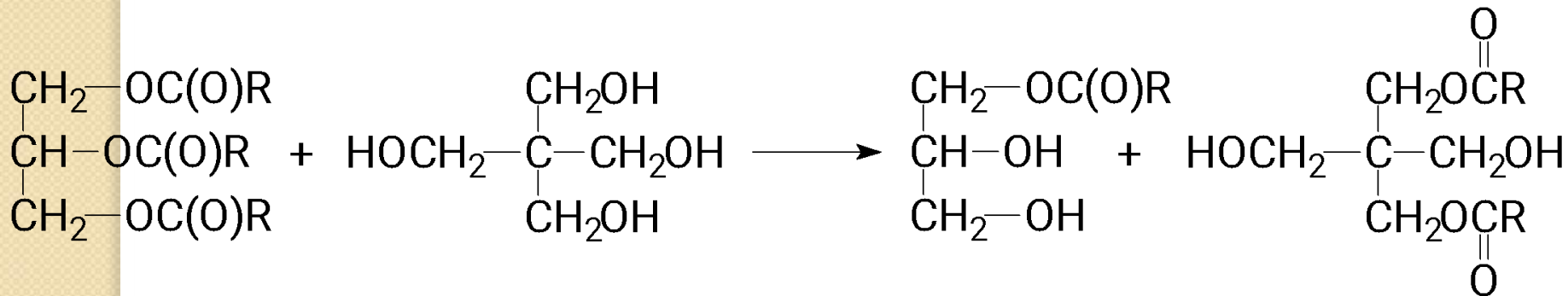
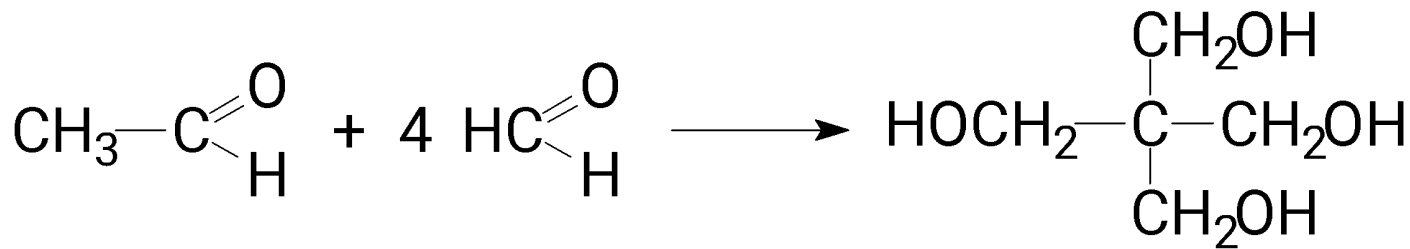
2). Вторая стадия протекает значительно медленнее первой. При более высоких температурах реагируют вторичные гидроксильные группы глицерина с образованием полимеров пространственного строения



**Пентаэритрит
(2,2-диметиллолпропандиол,
тетраметилолметан)**

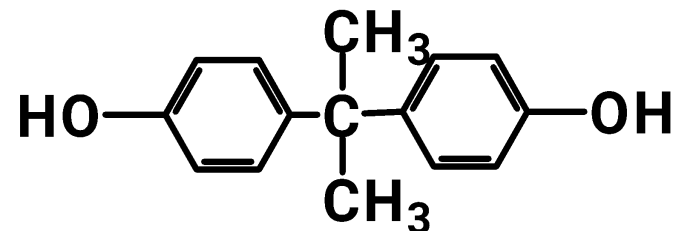


В промышленности пентаэритрит получают конденсацией ацетальдегида с формальдегидом в присутствии щелочи. При этом все три водородных атома ацетальдегида замещаются на метилольные группы, а карбонильная группа восстанавливается формальдегидом:

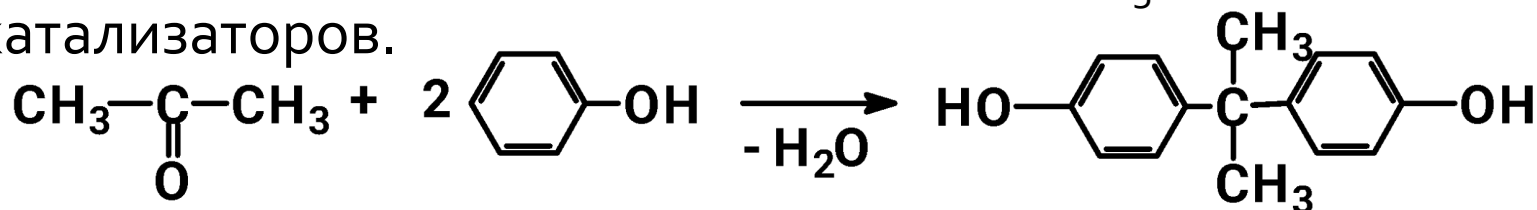


Дифенилолпропан

(4,4'-диоксидифенилпропан,
бисфенол А, диан

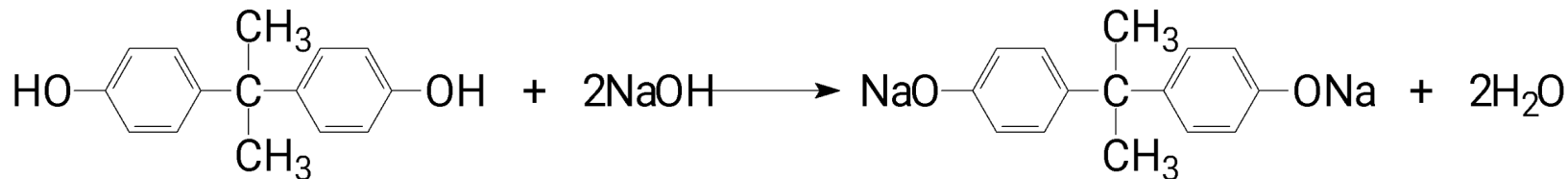


Получают взаимодействием фенола с ацетоном в присутствии соляной, серной кислоты, BF_3 и других катализаторов.

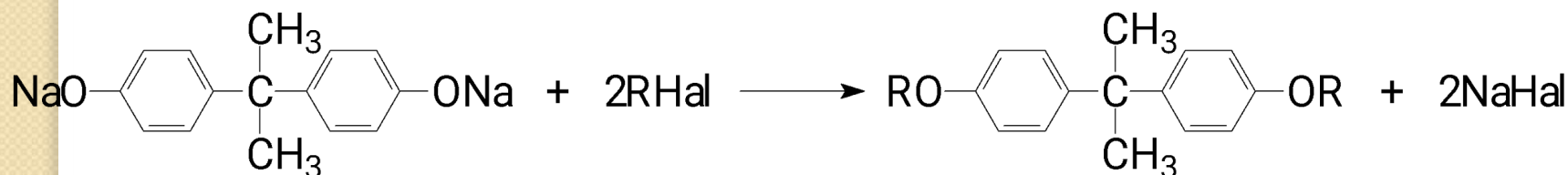


Химические свойства

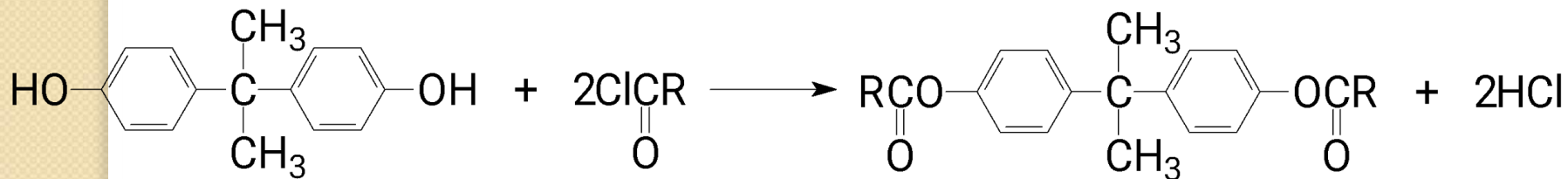
✓ Со щелочами легко образует соединения типа фенолятов:



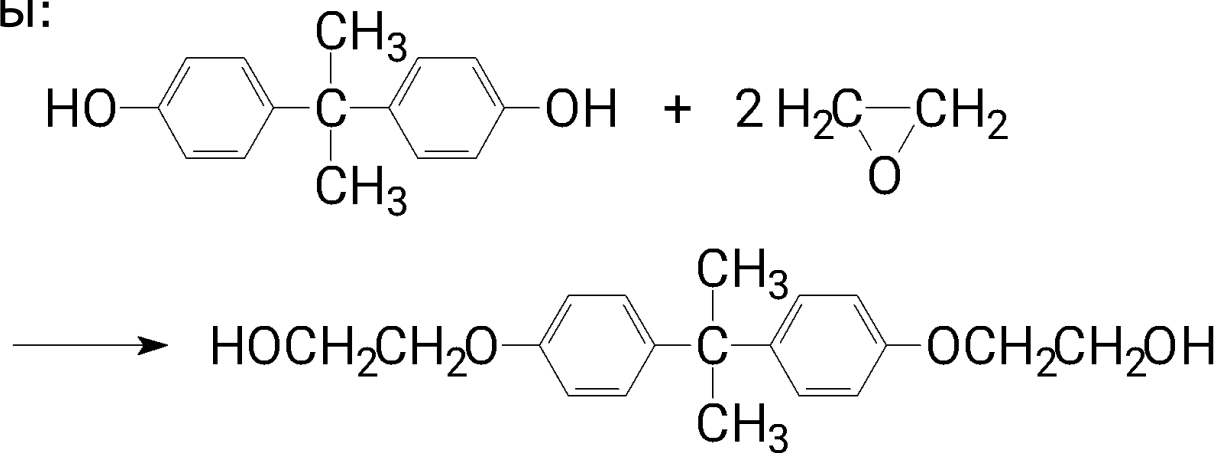
✓ Такие соединения под действием алкилгалогенидов образуют простые эфиры дифенилолпропана :



✓ Сложные эфиры дифенилолпропана получают под действием ангидридов или хлорангидридов органических кислот:



✓ Под действием оксидов олефинов, например, оксида этилена, на дифенилолпропан образуются гликолевые эфиры:



✓ Замещение атомов водорода в ароматических ядрах дифенилолпропана может быть осуществлено по действиям галогенов, алкилгалогенидов, сильных неорганических кислот (азотной) и т.д.

✓ Используется как мономер для получения эпоксидных смол, полиарилатов и поликарбонатов

Например, прямое фосгенирование дифенилолпропана, образуется поликарбонат

