

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Т.Н. Волгина, Л.С. Сорока, А.А. Мананкова

**ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ПО ПРОМЫШЛЕННОЙ
ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

*Рекомендовано в качестве учебного пособия
Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета*

Издательство
Томского политехнического университета
2009

УДК 661.7(076.5)

ББК 35.61я7

В67

Волгина Т.Н.

В67 Лабораторный практикум по промышленной органической химии: учебное пособие / Т.Н. Волгина, Л.С. Сорока, А.А. Мананкова; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2009. – 100 с.

Лабораторный практикум представляет собой руководство для выполнения лабораторных работ по получению продуктов основного и тонкого органического синтезов.

Предназначено для студентов, обучающихся по специальности 240401 «Химическая технология органических веществ» дневной и заочной форм обучения.

УДК 661.7(076.5)

ББК 35.61я7

Рецензенты

Кандидат химических наук,
заместитель директора Института химии нефти СО РАН
А.В. Борило

Ведущий технолог ООО «ВОГТЕХПРОЕКТ»
Л.И. Костюченко

© ГОУ ВПО «Томский политехнический университет», 2009

© Волгина Т.Н., Сорока Л.С.,
Мананкова А.А., 2009

© Обложка. Издательство Томского
политехнического университета, 2009

Содержание

Введение.....	5
1. Сырьевая база промышленной органической химии.....	6
1.1. Углекимическое сырье	6
1.1.1. Технический анализ твердого топлива.....	8
1.1.1.1. Приготовление аналитической пробы.....	9
1.1.1.2. Определение содержания влаги в углях	9
Объемное определение содержания влаги	11
Весовое определение содержания влаги.....	12
Определение влаги путем высушивания навесок угля.....	14
1.1.1.3. Определение зольности	16
Определение зольности методом медленного озоления	17
Определение зольности методом ускоренного озоления...	18
1.1.1.4. Определение выходов продуктов полукоксования.....	19
1.2. Лесохимическое и растительное сырье	25
1.2.1. Получение целлюлозы из древесины	28
1.3. Нефтехимическое сырье	30
1.3.1. Жидкие продукты пиролиза	32
1.3.1.1. Определение состава фракции жидких продуктов пиролиза методом фракционной дистилляции	34
1.3.2. Нефтеполимерные смолы	36
1.3.2.1. Способы получения нефтеполимерных смол.....	39
Радикальная полимеризация	40
Каталитическая полимеризация.....	41
1.3.2.2. Применение нефтеполимерных смол.....	43
1.3.2.3. Получение нефтеполимерных смол каталитической полимеризацией	44
1.3.2.4. Исследование свойств нефтеполимерных смол	47

2. Пластические массы	52
2.1. Исследование пластических масс	59
3. Химические волокна	63
3.1. Получение медно-аммиачного волокна	67
3.2. Получение ацетатного волокна	68
4. Синтетические красители	69
4.1. Получение анилинового черного	77
4.2. Получение анилинового желтого	77
4.3. Получение мовеина	78
4.4. Получение аурина	78
5. Фармацевтические препараты	80
5.1. Получение нитросалициловой кислоты	82
6. Душистые и вкусовые вещества	84
6.1. Получение ацетальдегида	89
6.2. Получение этилового эфира бензойной кислоты	89
6.3. Получение эфирных масел	91
6.3.1. Способы получения эфирных масел	91
6.3.1.1. Получение эфирных масел экстракцией летучих растворителей	95
6.3.2. Применение эфирных масел	96
Литература	97
Приложение	98

Введение

Производство продуктов органического синтеза является одной из важнейших отраслей современной промышленности. Продукты химического и, главным образом, органического синтеза сопровождают современного человека каждый день, в любом месте, на протяжении всей жизни.

Производство органических продуктов в основном базируется на ископаемом органическом сырье: нефти, природном газе, каменном угле и сланцах. Однако в последние десятилетия все чаще возникает вопрос о надвигающемся энергетическом кризисе, связанный в первую очередь с нехваткой нефти и природного газа, ресурсы которых являются ограниченными. Энергетический шок возродил интерес ученых и промышленников к использованию альтернативного нефти сырья, и здесь первое место, бесспорно, принадлежит углю.

В связи с этим все большее значение приобретает такое направление в органической химии, как химия одноуглеродных соединений, когда для синтеза различных органических продуктов используются соединения, получаемые из твердых горючих ископаемых.

В мире ежегодно производятся сотни миллионов тонн продуктов основного (тяжелого) органического синтеза. Это – углеводороды (этилен, пропилен, бутилены, бутадиев, бензол, толуол, ксилолы, стирол и др.), галогенопроизводные (метилхлорид, метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод, этилхлорид, дихлорэтан, винилхлорид, хлорбензол и др.), спирты, фенолы, альдегиды и кетоны, простые и сложные эфиры, нитрилы и амины, сульфокислоты и т.д.

Кроме того, в мире производится множество разнообразных продуктов тонкого органического синтеза (красителей, лекарственных препаратов, душистых веществ, пестицидов, кинофотоматериалов, химических реактивов и др.).

В данном учебном пособии рассмотрены важнейшие виды и области применения химической продукции. А также показаны методы синтеза химических продуктов с заданным комплексом ценных свойств, имеющих ближайшую и более отдаленную перспективу.

1. Сырьевая база промышленной органической химии

Сырьевая база промышленности органического синтеза включает в себя сырье растительного и животного происхождения, твердые горючие ископаемые, нефть и природный газ.

1.1. Углекимическое сырье

В современном мировом топливно-энергетическом комплексе уголь используется в основном в качестве универсального энергоносителя и сырья для производства металлургического кокса и химических продуктов коксования. Промышленная переработка угля для получения жидких продуктов топливного и химического назначения осуществляется в весьма ограниченном масштабе. Однако в связи с постоянно меняющейся конъюнктурой мировых цен на нефть и продукты нефтепереработки, истощением ее запасов проблема получения жидких углеводородов из угля приобретает актуальное значение. Исследования в области химической технологии ожижения углей получили особенно широкое развитие в 70–80-е гг. прошлого столетия после резкого увеличения цен на нефть на мировом рынке. В настоящее время во многих странах (Китай, Япония и др.), не располагающих крупными месторождениями нефти и природного газа, в целях обеспечения энергетической независимости также интенсивно разрабатываются и испытываются в полупромышленных масштабах новые технологии получения из углей синтетических моторных топлив и сырья для органического синтеза.

Используя уголь в химической промышленности сегодня, получают продукцию свыше 200 наименований, в том числе смолы, лекарственные препараты, сельскохозяйственные удобрения, пластмассы, красители, газообразное и жидкое топливо. В ближайшей перспективе углю отводится роль только энергетического сырья, и все вновь разрабатываемые процессы переработки углей ориентируются в основном на производство различных видов топлива. Однако с исчерпанием основных мировых запасов нефти и газа уголь будет приобретать значение основного источника органического сырья для химической промышленности. В настоящее время существуют все технологические и экономические предпосылки для повышения качества добываемых в России углей, вовлечения в добычу и глубокую переработку низкосортных и некондиционных твердых топлив и утилизации твердых отходов угледобычи и углепереработки, что позволит получать дополнительно ценную углекимическую продукцию.

Ископаемые угли представляют собой горючие горные породы, образовавшиеся из накопившихся остатков разнообразных отмиравших растений, претерпевших в течение долгих геологических периодов различные превращения, сопровождаемые разложением и углефикацией их органического вещества.

Каменные угли различной природы являются наиболее распространенным видом ископаемых углей. Это неоднородные твердые вещества черного или черно-серого цвета, включающие четыре типа макроингредиентов, различающихся по блеску, внешнему виду и составу. Это блестящий витрен, полублестящий кларен, матовый дюрен и волнистый фюзен. Соотношение этих ингредиентов, составляющих органическую массу каменных углей, характеризуют их структуру, химический и минералогический состав и обуславливает их многообразие и различие свойств (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав петрографических компонентов одного и того угля

Показатели, %	Витрен	Кларен	Дюрен	Фюзен
Влажность	12,6	10,2	6,5	3,9
Зольность	1,2	1,5	3,6	10,0
Содержание на органическую массу:				
С	78,5	79,1	80,8	84,7
Н	5,15	5,2	5,1	3,9
О+N+S	16,35	15,7	14,1	11,4

В состав органической части каменных углей входят битумы, гуминовые кислоты и остаточный уголь. Молекулярная структура органической части угля представляет собой жесткий трехмерный полимер нерегулярного строения, содержащий подвижную фазу в виде разнообразных мономолекулярных соединений. Обе фазы построены из отдельных фрагментов, включающих ароматические, в том числе многоядерные и гидрированные системы с алифатическими заместителями и азотсодержащие гетероциклы, соединенные мостиковыми связями С–С, С–О–С, С–S–С и С–NH–С. Степень конденсированности фрагментов зависит от степени углефикации каменного угля. В составе каменных углей установлено также наличие различных функциональных групп: гидроксильной (спиртовые и фенольные), карбонильной, карбоксильной и серусодержащих групп –SR и –SH.

Важнейшими характеристиками каменных углей, от которых зависят возможность и эффективность их использования, являются зольность, влажность, сернистость, выход летучих веществ, механические свойства, а также спекаемость и коксуемость.

Значительная часть ископаемых углей подвергается высокотемпературной переработке, то есть является химическим сырьем. Целью такой переработки является получение из угля ценных вторичных продуктов, используемых в качестве топлива и полупродуктов основного органического синтеза.

Все методы переработки ископаемых углей основаны на гетерогенных, в большинстве случаев некаталитических, процессах, протекающих в многофазной системе при высоких температурах. В этих условиях материал угля претерпевает глубокие изменения, приводящие к образованию новых твердых, жидких и газообразных продуктов. По назначению и условиям процессы пирогенетической переработки твердого топлива подразделяются на три типа: пиролиз, газификация и гидрирование.

Пиролизом или сухой перегонкой называется процесс нагревания твердого топлива без доступа воздуха с целью получения из него твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения. В зависимости от условий процесса и природы вторичных продуктов различают низкотемпературный пиролиз или полукоксование и высокотемпературный пиролиз или коксование.

Полукоксованию подвергают различные виды твердого топлива, дающие при термической обработке большое количество жидких смолообразных продуктов. Выход этих продуктов существенно зависит от природы коксуемого сырья, в частности, от его состава и состояния (сухое, влажное). В соответствии с этим работа состоит из двух частей: определение влажности и зольности коксуемого твердого топлива и полукоксование твердого топлива с составлением материального баланса процесса.

1.1.1. Технический анализ твердого топлива

Потребность в дешевом сырье для получения химических продуктов и как следствие развитие методов комплексного использования сырья требуют постоянного контроля за техническими характеристиками используемых углей. Это также необходимо как при создании новых технологических процессов, так и при интенсификации уже используемых процессов переработки углей.

Технический анализ углей включает изучение химических и физических способов испытаний, применяемых для определения различных показателей качества и характеристик ископаемых углей и продуктов их обогащения, для проверки соответствия углей установленным нормам качества, а также для контроля технологических операций при добыче и переработке углей.

1.1.1.1. Приготовление аналитической пробы

Пробой угля (а также продуктов его обогащения) называют некоторое отобранное по определенным правилам от общей опробуемой массы небольшого количества угля, средний состав которого идентичен среднему составу всего угля.

Разделка лабораторных проб и приготовление из них аналитических проб состоит из операций просушивания лабораторной пробы, измельчения ее, контрольного просеивания и сокращения в объеме.

Исходные реактивы:

1. Лабораторная проба угля

Необходимые приборы:

1. Сито с отверстиями 0,2 мм
2. Ступка фарфоровая

Анализируемое вещество измельчают до размеров кусков 10–15 мм, тщательно перемешивают и отбирают пробу в несколько десятков граммов. Пробу растирают в фарфоровой ступке и просеивают через сито. Фракцию, не прошедшую через сито, вновь измельчают и просеивают. Из полученной аналитической пробы отбирают навески для анализа.

1.1.1.2. Определение содержания влаги в углях

Цель работы:

1. Познакомиться с технической характеристикой углей и ее влиянием на процессы переработки углей.
2. Ознакомиться с методами определения влаги в углях.
3. Провести определение содержания влаги в углях по одному из трех вариантов.
4. Обсудить результаты и сделать выводы.

Общая влажность угля складывается из внешней, образующей капли или пленку на поверхности, и внутренней, выделяемой в процессе коксования. Влага, является балластом, удорожает транспортировку угля, затрудняет подготовку его к коксованию, хранение и дозировку, а также повышает расход тепла на коксование и увеличивает время коксования.

Общее содержание влаги меняется в зависимости от степени углефикации ископаемого в следующем ряду:

Торф > Бурые угли > Антрациты > Каменные угли.

Большая влажность антрацитов связана с тем, что для них характерны более мелкие поры, в которых сорбция воды происходит эффективнее, чем в сравнительно крупнопористых каменных углях.

Влажность углей, используемых для термохимической переработки, не должна превышать 7 %.

При анализе аналитических и лабораторных проб угля определяют следующие виды влаги:

W_P – влага рабочая, %. Определяется по специальной лабораторной пробе на влагу, обработанной и доставленной в лабораторию с соответствующими предосторожностями, чтобы сохранить в пробе всю первоначальную влагу, содержащуюся в угле до самого момента ее определения. Измерение первоначального веса пробы не должно превышать 0,5 % веса пробы.

W_A – влага аналитическая, %. Определяется по аналитической пробе. Служит для пересчета показателей качества угля на рабочую, сухую и условную горючую массу угля;

W_L – влага лабораторная, %. Определяется по лабораторной пробе для общего анализа;

W_{BH} – влага внешняя или свободная, %. Определяется как разность по убыли в весе пробы при доведении ее подсушиванием до воздушно-сухого состояния;

W_{BC} – влага воздушно-сухого состояния, %. Представляет остающуюся в пробе влагу после просушивания ее до воздушно-сухого состояния (при температуре окружающего воздуха 20°C и относительной влажности воздуха 65 %). Её называют также влагой связанной или внутренней, также гигроскопичностью. Эту влагу определяют по аналитической пробе, доведенной до воздушно-сухого состояния в указанных условиях.

W_{II} – потеря веса пробы, %.

Взаимосвязь между влагой рабочей, лабораторной, внешней и воздушно-сухого состояния определяется следующими соотношениями:

а) в случае отсутствия потери веса пробы при доставке в лабораторию $W_P = W_{BH} + W_{BC} = W_L$

б) в случае потери веса пробы (до 0,5 %) при доставке ее в лабораторию: $W_P = W_{II} + (W_L \cdot (100 - W_{II})/100$

Содержание влаги в углях определяют прямыми и косвенными методами. Прямые методы заключаются в отгонке воды из навески угля в замкнутой системе, улавливании выделяющихся при этом паров воды и определении, путем непосредственного замера, веса или объема воды в навеске. Косвенными методами содержание влаги определяется по косвенным показателям, например по убыли в весе навески угля после высушивания ее в сушильном шкафу до постоянного веса, по реакциям, в которые вступает влага угля при тех или иных на нее воздействиях и т.д.

Объемное определение содержания влаги

Исходные реактивы:

1. Тoluол
2. Подготовленные пробы угля

Необходимые приборы:

1. Круглодонная колба
2. Делительная насадка
3. Обратный холодильник
4. Песчаная баня
5. Химический стакан (250 мл)
6. Электроплитка

Объемное определение влаги в угле определяют методом дистилляции в приборе, показанном на рисунке 1.

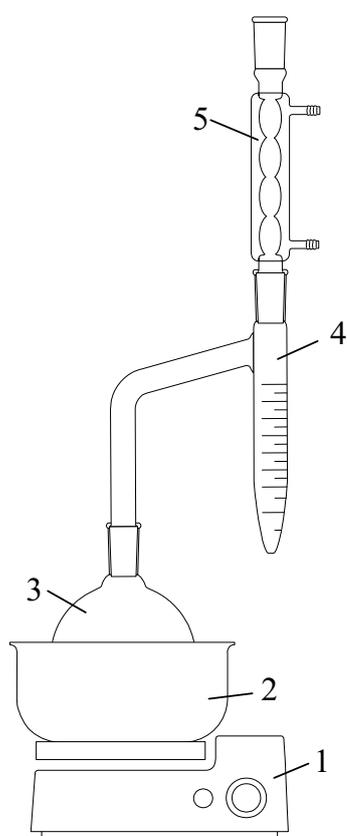


Рис. 1. Установка объемного определения влаги в угле:

- 1 – электроплитка;
- 2 – песчаная баня;
- 3 – круглодонная колба;
- 4 – приемник для воды;
- 5 – обратный холодильник

Сущность метода заключается в нагревании навески угля с толуолом, отгонке выделяющихся из угля паров воды вместе с парами толуола и замере сконденсировавшейся воды.

Предварительно производят калибровку прибора с толуолом путем перегонки точно измеренных объемов воды в количествах, соответствующих возможному содержанию влаги в подлежащих анализу навесках угля, и составляют график зависимости между количеством воды, взятой для перегонки, и количеством воды, полученном в приемнике для перегонки.

Во избежание прилипания капелек воды к стенкам колбы, холодильника и приемника их перед началом опыта тщательно обрабатывают хромовой смесью, промывают дистиллированной водой и высушивают.

Навеску 50 г лабораторной или аналитической пробы угля помещают в круглодонную колбу и наливают в нее 200 мл толуола, смывая приставшие к горлышку или стенкам колбы частицы угля. При содержании в угле рабочей влаги более 20 % можно уменьшить навеску до 25 г. Добавляют в колбу

кипелки для предотвращения бурного кипения жидкости при нагревании колбы. Соединяют колбу с приемником и холодильником.

В течение 15 – 20 мин постепенно на песчаной бане нагревают колбу до кипения, а потом поддерживают кипение таким образом, чтобы испаряющаяся вода, охлаждаясь, стекала из холодильника в приемник со скоростью до четырех капель конденсата в секунду. Перегонку ведут до тех пор, пока не прекратится увеличение объема воды в приемнике в течение 10– 15 минут. Смывают горячими парами толуола капли воды, оставшиеся на внутренней поверхности холодильника и верхней части приемника. Возобновляют на некоторое время (5 – 10 мин) нагрев жидкости в колбе, так как часть воды со смывом могла попасть обратно в колбу. Воду в приемнике дают отстояться и охладиться до комнатной температуры. Замеряют (по нижнему мениску) объем полученной воды в приемнике и вносят к нему поправку по составленному ранее графику.

Содержание влаги в аналитической пробе угля вычисляют по формуле:

$$W_A = \frac{V_{II} \cdot 100}{G}, \quad \%$$

где V_{II} – объем воды в приемнике, мл

G – навеска угля, г

Вычисления результатов анализа производятся с точностью до 0,01 %. Окончательные результаты округляют до десятых долей процента.

Весовое определение содержания влаги

Исходные реактивы	Необходимые приборы
1. Подготовленные пробы угля	1. Система подачи азота
2. Серная кислота или хлорнокислый магний	2. Поглотительная система для улавливания паров воды
	3. Сушильный шкаф

Весовое определение влаги в угле производят на установке, представлено на рисунке 2, путем отгонки воды из навески угля в токе азота при температуре 105–110°C, улавливания и определения количества испарившейся влаги. В качестве поглотителя влаги используют хлорнокислый магний или серную кислоту.

Установка состоит из системы для подачи азота, поглотительной системы для улавливания паров воды, выделяющихся при нагревании навески испытуемого угля, и сушильного шкафа.

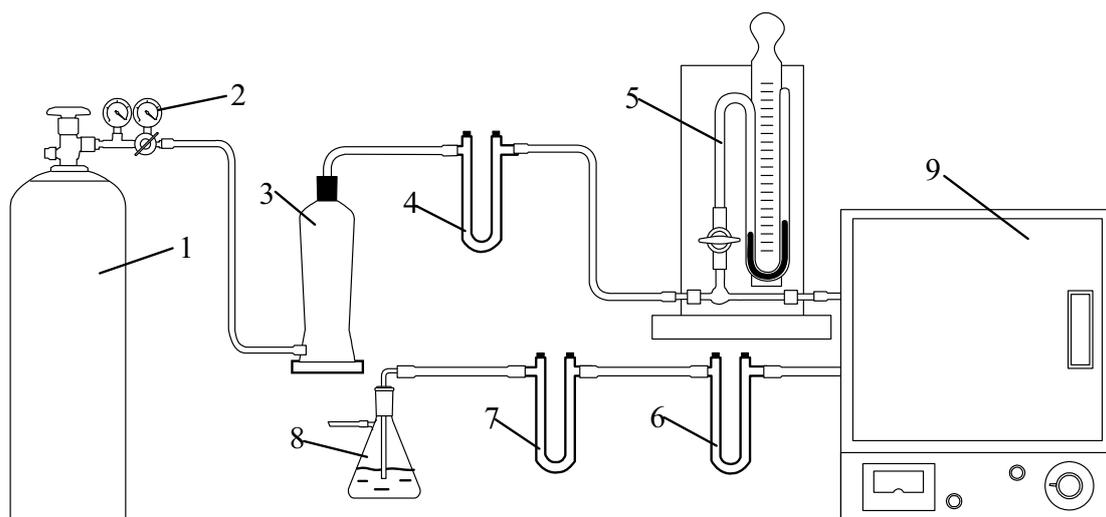


Рис. 2 Установка для весового определения содержания влаги

Система для подачи азота имеет баллон 1, заполненный азотом, содержащим не более 0,5 % кислорода, редуктор 2, осушительную колонку 3 и U-образную трубку 4, заполненные хлорнокислым магнием, реометр 5 для измерения расхода азота.

Поглотительная система состоит из основной и контрольной U-образных трубок 6, 7, заполненных хлорнокислым магнием, и склянки Дрекслея 8 с серной кислотой, не позволяющей влаге из воздуха попасть в систему. Если в качестве поглотителя влаги применяют серную кислоту, то вместо осушительной колонки используют склянку Дрекслея.

Сушильный шкаф 9 с электрическим или газовым обогревом имеет устойчивую температуру нагрева 105 – 110 °С. На задней стенке шкафа делают отверстия и подставку для помещения в шкаф пробирок с навесками угля.

Предварительно производят контрольный опыт без навески угля. К взвешенным U-образным трубкам для осушения азота и поглощения паров влаги из угля присоединяют при помощи эластичных резиновых трубок пробирки, которые затем помещают в нагретый до температуры 105 – 110 °С сушильный шкаф. Устанавливают скорость подачи азота в систему 100 – 120 мл/мин, проверяют систему на герметичность и продувают ее в течение 20 – 30 мин. Затем вынимают пробирки из шкафа, охлаждают в струе азота, отсоединяют от системы, закрывают пробками и через 15–20 мин взвешивают.

Изменение веса трубок поглотительной системы должно быть не более 0,0010 г. В противном случае устанавливают причины увеличения веса поглотителей и после устранения их контрольный опыт повторяют.

Определение содержания влаги проводят в следующем порядке. Навеску $1 \pm 0,01$ г аналитической пробы угля берут в пробирку, распре-

деляя их ровным слоем по длине пробирки. Закрывают пробирку пробками со вставленными в них трубками для входа и выхода азота. Подсоединяют трубки к системе подачи азота и к поглотительной системе. Помещают пробирку в сушильный шкаф нагретый до температуры 105 – 110°С. Пропускают через систему азот (100–120 мл/мин) в течение 1 ч при определении содержания влаги в каменных углях и в течение 2 ч при определении содержания влаги в бурых углях.

Не вынимая пробирку из сушильного шкафа, закрывают входную и выходную трубки, отсоединяют U-образную трубку поглотительной системы, оставляют пробирки на 15–20 мин в весовой комнате, а затем взвешивают. Проводят 20-минутные контрольные просушки навески угля, пока увеличение в весе поглотительной трубки не будет превышать 0,0010 г.

Можно не производить контрольного просушивания при сушке каменных углей в течение 1,5–2,0 ч и сушке бурых углей 2,5–3,0 ч.

Содержание влаги в аналитической пробе угля вычисляют по формуле:

$$W_A = \frac{G_1 - G_2}{G} \cdot 100, \quad \%$$

где G_1 – увеличение веса основной поглотительной трубки при нагревании навески угля, г;

G_2 – увеличение веса контрольной поглотительной трубки, г;

G – навеска угля, г.

Вычисление результатов анализа производят с точностью до 0,01 %. Окончательный результат округляют до десятых долей процента.

Определение влаги путем высушивания навесок угля

Исходные реактивы:

1. Подготовленные пробы угля
2. Серная кислота

Необходимые приборы:

1. Стекланные весовые стаканы с крышкой
2. Эксикатор
3. Аналитические весы
4. Сушильный шкаф

Сущность метода определения влаги заключается в высушивании навесок угля в сушильном шкафу при заданной температуре и вычислении содержания влаги в угле по убыли веса навески при высушивании.

Возьмите ложечкой две параллельные навески по $1 \pm 0,1$ г от аналитической пробы в предварительно взвешенные стекланные весовые стаканчики с плотно закрывающейся крышкой так, чтобы толщина слоя угля в стаканчиках не превышала 5 мм. Взвесьте стаканчики на аналитических весах. Если вес навески окажется меньше 0,9 г, то добавьте

угля из пробы, если же больше 1,1 г, то всю навеску высыпьте и возьмите ее вновь (удаление части навески не допускается, так как это ведет к потере ее представительности). Поставьте стаканчики с полуоткрытыми крышками в предварительно нагретый до температуры 105–110 С сушильный шкаф с открытыми вентиляционными заслонками. При этой же температуре высушивайте навески: каменные угли и антрациты в течение 30 мин, бурые угли и продукты мокрого обогащения – 60 мин.

Вынув стаканчики из шкафа, закройте крышки и охлаждайте сначала 2 – 3 мин на воздухе, а затем до комнатной температуры в эксикаторе над серной кислотой. Взвесьте стаканчики после охлаждения и запишите их вес с навеской. Вновь поставьте стаканчики с полуоткрытыми крышками в сушильный шкаф на 30 мин для контрольного подсушивания навесок, затем охладите и взвесьте их, так же как и первый раз.

Контрольные просушивания повторяют до тех пор, пока разница в весе между предыдущим и последующим взвешиванием не будет превышать 0,001 г.

Контрольные просушивания прекращают в том случае, если наблюдается некоторое увеличение веса навески (вследствие начинающегося окисления угля), и принимают за истинный предпоследний вес.

Рассчитывают содержание влаги в аналитической пробе по результатам анализа.

Для более грубого ускоренного определения влаги в аналитической пробе можно время первой сушки навески (140 ± 5 °С) сократить до 5 мин для каменных углей, антрацитов и продуктов их обогащения и 20 мин для бурых углей.

При вычислении результатов анализа с точностью до 0,01 % округляют последние получающиеся цифры: при меньшем значении цифры, чем 0,05 %, ее отбрасывают, а цифру, равную или более 0,05 %, считают за 0,1 %.

Пример расчета результатов анализа

Вес стаканчика, г	15,9448
Вес стаканчика с навеской угля, г	16,9780
Навеска угля, г	1,0332
Вес стаканчика с навеской после основной сушки, г	
16,9342	
То же, после контрольной сушки, г	16,9344
Убыль веса навески при сушке, г	0,0438
Содержание влаги по первому определению	

$$W_1^A = \frac{0,0438}{1,0332} \cdot 100 = 4,24, \%$$

Содержание влаги по второму определению

$$W_2^A = 4,46, \%$$

Расхождение между результатами двух определений

$$4,46 - 4,24 = 0,22 \%,$$

т. е. в допустимых пределах.

Содержание влаги в аналитической пробе угля

$$W^A = \frac{4,24 + 4,46}{2} = 4,35, \text{ округляем до } 4,4 \%.$$

1.1.1.3. Определение зольности

Цель работы:

1. Познакомиться с важной технической характеристикой углей и ее влияние на процессы переработки углей.
2. Ознакомиться с методами определения зольности в углях.
3. Провести определение зольности и в углях по одному из двух вариантов
4. Обсудить результаты и сделать выводы.

Золой называется негорючая часть угля, состоящая из минеральных веществ, содержащихся в ископаемых углях. Высокая зольность снижает теплоту сгорания угля и ухудшает качество получаемого кокса. Зольность каменных углей колеблется от 3 до 30 % и может быть снижена их обогащением. Угли, используемые для коксования, должны иметь зольность не выше 7–7,5 %.

Определение зольности углей производят прямыми и косвенными методами. Прямые методы определения зольности заключаются в озолении навески угля, помещаемой в фарфоровой лодочке или в небольшом противне в муфельную печь, и прокаливании зольного остатка. Выход зольного остатка в процентах к первоначальному весу навески принимают за зольность угля.

Точность определения зольности может изменяться в зависимости от конечной температуры, достигаемой в печи, от скорости нагрева и расположения навесок, от атмосферы, которая может быть создана в печи (например, прокаливание в токе кислорода или в токе инертных газов, предварительное смачивание навески концентрированной соляной или азотной кислотой и т. д.).

От изменения указанных факторов изменяются и условия определения зольности угля. Большое значение для условий определения имеет и требуемая точность анализа, в соответствии, с чем различают медленное и ускоренное озоление навески угля.

Примерами косвенных методов являются определения зольности, основанные на различной проницаемости угля и минеральных примесей

рентгеновскими лучами, радиоактивными изотопами и т. д. Эти методы дают менее точные по сравнению с прямыми методами результаты определений зольности угля. Но для их применения необходимо иметь дорогую и требующую квалифицированного обслуживания аппаратуру.

Для прямого озоления навески применяют муфельные печи с максимальной температурой нагрева 900 °С. При ускоренном определении зольности печь должна иметь вытяжную трубу диаметром 20 мм, расположенную в задней стенке печи.

Определение зольности методом медленного озоления

Исходные реактивы:

1. Подготовленные пробы угля

Необходимые приборы:

1. Фарфоровые лодочки
2. Муфельная печь
3. Аналитические весы

Аналитическую пробу перемешивают шпателем в открытой банке и на разной глубине из трех мест берут две навески угля по $1 \pm 0,1$ г в предварительно взвешенные лодочки. Разровняйте навески в лодочках, постукивая стеклянной палочкой о борта лодочки, и установите их в холодную или в предварительно подогретую (но не выше температуры 300°С) муфельную печь.

Лодочки устанавливайте в зоне полного нагрева печи, проверяя предварительно путем замера температуру в разных ее участках.

Закрывают дверцу печи, и в течение 1–1,5 ч доводят температуру в ней до 800–825 °С. При этой температуре прокаливают образовавшийся зольный остаток в закрытом муфеле 1–2 ч для достижения постоянства его веса. Закончив прокаливание, лодочки вынимают из муфеля, охлаждают 5 мин, на воздухе, а затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Не допускают появления при озолении пламени, так как в этом случае будет иметь место унос угля и золы и результаты анализа будут неверными.

Конец озоления ориентировочно определяйте по исчезновению в зольном остатке светлых пятен и приобретению им ровного темного накала. Отсутствие же пятен и ровный пепельный цвет золы после охлаждения свидетельствует также о том, что озоление проводилось правильно. После прокаливания зольные остатки охладите до комнатной температуры и взвесьте.

Определив вес зольных остатков, проводят повторное контрольное прокаливание их в течение 30 мин, соблюдая все условия, указанные выше. Контрольные прокаливания повторяют до тех пор, пока изменение веса при последнем прокаливании будет не более 0,001 г.

Рассчитывают зольность угля.

т. е. в допустимых пределах.

Зольность аналитической пробы угля

$$A^a = \frac{11,12 + 11,30}{2} = 11,21 \text{ \%}.$$

Для пересчета зольности угля на сухую массу принимаем влажность аналитической пробы $W^A = 4,35 \text{ \%}$.

$$A^c = A^a \cdot \frac{100}{100 - W^a} = 11,21 \cdot \frac{100}{100 - 4,35} = 11,59, \text{ округляем до } 11,6 \text{ \%}.$$

Зольность рабочего топлива при содержании влаги $W^P = 14,57 \text{ \%}$.

$$A^p = A^a \cdot \frac{100 - W^p}{100 - W^a} = 11,21 \cdot \frac{100 - 14,57}{100 - 4,35} = 10,01, \text{ округляем до } 10 \text{ \%}.$$

1.1.1.4. Определение выходов продуктов полукоксования

Цель работы:

1. Ознакомиться с методами переработки углей.
2. Изучить процесс низкотемпературного пиролиза (полукоксования) ископаемых углей.
3. Обсудить результаты и сделать выводы.

В зависимости от условий процесса нагревания твердого топлива без доступа воздуха с целью получения из него твердых, жидких и газообразных продуктов различного назначения и природы вторичных продуктов различают низкотемпературный пиролиз или полукоксование и высокотемпературный пиролиз или коксование.

Полукоксование, или низкотемпературное коксование, – процесс термического разложения твердого топлива для получения твердых, жидких и газообразных продуктов. Сырьем для полукоксования служат битуминозные каменные угли, бурый уголь, торф и горючие сланцы.

Полукоксование представляет собой сложный гетерогенный высокотемпературный процесс, при котором последовательно протекают реакции разложения, приводящие к образованию менее сложных соединений, и реакции уплотнения – полимеризации и поликонденсации продуктов разложения сырья.

Процесс полукоксования проводят без доступа воздуха при температуре 500 – 580 °С. При этом по мере подъема температуры в системе последовательно протекают процессы:

- до 120 С – подсушка топлива,
- при 100 – 200°С – удаление гигроскопической влаги и выделение оксида углерода (II) и оксида углерода (IV),
- при 300 – 350°С – выделение пирогенетической воды и начало выделения первичной смолы,

- при 350 – 500°C – выделение основной массы первичной смолы.

В интервале 550 – 600°C отгоняется большая часть летучих продуктов и образуется твердый остаток.

Продукты полукоксования – это полукокк, первичная смола, первичный газ и подсмольная вода. Полукокк – твердый, пористый, хрупкий материал, содержащий до 10% летучих веществ. Первичная смола состоит из жидких продуктов, в состав которых входят высшие алканы и алкены, нафтены, фенолы, азотистые органические основания, сернистые соединения. Первичный газ – это смесь газообразных продуктов, состоящая из водорода, метана, этилена и оксидов углерода.

К реакциям, протекающим в шихте при ее нагревании, в процессе полукоксования относят:

- реакции деструкции сложных молекул,
- реакции фенолизации,
- реакции карбонизации органической части угля,
- реакции отщепления атомов водорода, гидроксильных, карбоксильной и метоксильной групп.

Выход продуктов полукоксования зависит от температуры, степени измельчения коксуемого сырья, давления и скорости нагрева. Уменьшение частиц топлива и скорости нагрева приводит к повышению выхода смолы. Наоборот, при быстром нагреве и использовании крупнозернистого сырья увеличивается выход полукокса и газообразных продуктов. Обычно выход первичной смолы составляет 50–60 % от массы коксуемого топлива, а выход газа – около 80 л на 1 кг топлива.

Исходные реактивы:

1. Подготовленные пробы угля
2. Толуол
3. Ксилол

Необходимые приборы:

1. Установка для полукоксования
2. Прибор Дина-Старка
3. Измерительная газовая колба
4. Мерный цилиндр
5. Фарфоровая чашка

Установка для полукоксования углей (рис. 3) состоит из обогреваемой реторты и системы улавливания продуктов полукоксования.

Реторта для полукоксования представляет собой железный сварной цилиндр (1), снабженный крышкой (2) с уплотнительной асбестовой прокладкой 3, гильзой для термопары (4) и отводной трубкой (5). Крышка укрепляется на фланце реторты с помощью затяжных болтов. Реторта помещена в электропечь (6). Температура в реторте поддерживается на заданном уровне пирометрическим регулирующим милливольтметром (7) с помощью термопары (8).

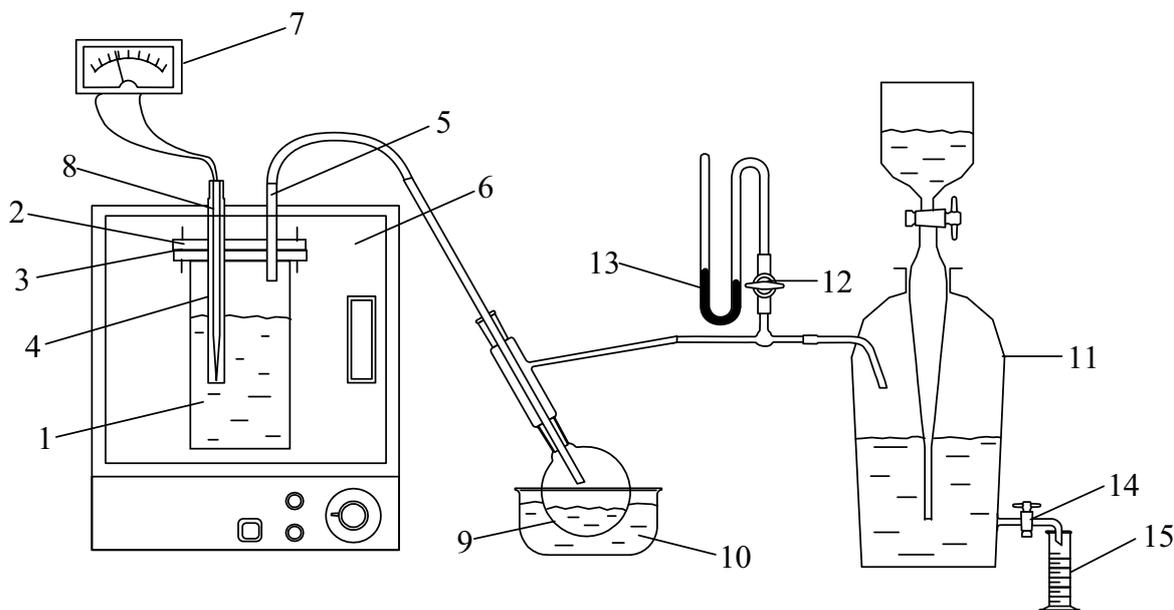


Рис. 3. Установка для полукоксования углей

Система улавливания продуктов полукоксования состоит из приемника жидких продуктов в виде колбы Вюрца (9), помещенной в охлаждающую баню (10). Колба соединена с газометром для сбора газообразных продуктов (11) и через кран (12) с манометром (13). С помощью сливного крана (14) регулируют скорость вытекания воды из газометра. Для измерения температуры газа в газометре служит термометр. Вода, вытекающая из газометра, собирается в мерном цилиндре (15).

Выполнение полукоксования твердого топлива состоит из следующих операций: 1) сборка аппаратуры и проверка ее на герметичность; 2) проведение процесса полукоксования; 3) определение количества и анализ продуктов полукоксования; 4) составление материального баланса и оформление результатов работы.

Сборка аппаратуры и проверка ее на герметичность

Установку собирают в соответствии с рис. 3. Подготовленную навеску измельченного угля около 20 г, взятую на технических весах с точностью до 0,01 г, загружают в реторту. При этом содержание влаги в угле должно составлять 10–20 %. При содержании влаги в измельченной пробе более 20 % производят дополнительную воздушную сушку. Пробу размещают так, чтобы она заняла не более половины объема ре-

торты. При этом частицы угля не должны попадать на фланец реторты и в отводную трубку. Реторту закрывают крышкой, затягивают болты и помещают реторту в электропечь (в муфельную печь). Приемник жидких продуктов (9) взвешивают на технических весах и помещают в баню (10), наполненную водой со льдом. Газометр (11) заполняют водой.

Собранную установку проверяют на герметичность. Для этого закрывают кран (12) и осторожно открывают верхний и нижний (14) крана газометра. Если установка герметична, вода из газометра перестает вытекать через несколько минут. При отсутствии герметичности следует проверить все соединения системы поглощения и, если это не даст результата, подтянуть болты крышки реторты (подвернуть крышку во втором варианте) или сменить асбестовую прокладку.

Проведение процесса полукоксования

После проверки установки на герметичность из реторты вытесняют воздух. Для этого открывают оба крана газометра (11) и включают обогрев электропечи, доводя температуру в реторте до 100 °С. При этом часть воды из газометра выливается в мерный цилиндр. После этого печь выключают и газометр вновь заполняют водой. Затем датчик пирометрического милливольтметра устанавливают на температуру 510–550°С, открывают оба крана газометра и кран (12) и включают обогрев электропечи. Нагрев ведут с такой скоростью, чтобы за первые 10–15 минут температура в реторте достигла 250–260°С и затем каждые 6–12 минут поднималась на 50°С до достижения заданной температуры. При этой температуре нагрев продолжают до прекращения выделения капель жидкости в приемнике (9), на что обычно требуется около 10 минут.

В процессе нагрева с помощью крана (14) газометра постоянно поддерживают в системе небольшое избыточное давление 50–100 Па, регулируя его сливом воды из газометра и контролируя по манометру (13).

По окончании процесса полукоксования прекращают нагрев электропечи, закрывают кран (12) и оба крана газометра. Замеряют объем газа в газометре по объему вытекшей из него в мерный цилиндр воды и отмечают атмосферное давление и температуру газа по термометру (15). Реторте дают охладиться до 100 С или несколько ниже, вынимают ее из печи и, зажав реторту в тиски, снимают с нее крышку.

Определение количества и анализ продуктов полукоксования. Продуктами полукоксования являются полукоксы, жидкие вещества, конденсирующиеся в приемнике (9), и газообразные продукты, собирающиеся

в газометре (11). Для составления материального баланса определяют их массу.

Определение массы полукокса. Образовавшийся полукокс выгружают из реторты с помощью штапеля или металлической лопатки в тарированную на технических весах фарфоровую чашку, дают охладиться до комнатной температуры в эксикаторе и взвешивают с точностью до 0,01 г.

Определение массы жидких продуктов. Приемник-колбу (9) отсоединяют от системы, тщательно вытирают снаружи, дают охладиться до комнатной температуры и взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г. Жидкие продукты состоят из первичной смолы и подсмольной воды.

Массу воды определяют азеотропной отгонкой ее с толуолом или ксилолом в приборе Дина-Старка (рис. 1).

Конденсат из приемника (9) количественно переносят в колбу прибора и добавляют в нее 50 мл толуола или ксилола. Остатки конденсата со стенок приемника смывают в ту же колбу небольшим количеством этого же растворителя.

Собрав прибор, включают электроплитку и начинают перегонку. Нагревание ведут с такой скоростью, чтобы в ловушку поступало 2–4 капли отгона в секунду. Перегонку прекращают, когда объем воды в ловушке перестанет увеличиваться, однако время перегонки не должно превышать одного часа. Перед концом перегонки интенсивность нагрева увеличивают, чтобы удалить из холодильника капли воды. По окончании перегонки отмечают объем воды в ловушке прибора.

Если вода в ловушке плохо отслаивается и растворитель мутнеет, под ловушку подставляют на 20 – 30 минут стакан с горячей водой и после расслаивания жидкости ловушку вновь охлаждают.

Определение массы и состава газообразных продуктов. Массу газообразных продуктов полукоксования определяют по объему газа, собранного в газометре, и экспериментально определенной плотности его. Объем газа, выделившегося при полукоксовании, определяют по объему воды, вытекшей из газометра и собранной в мерном цилиндре.

Определение плотности газа основано на взвешивании определенного объема его, заключенного в колбе емкостью 250–300 мл при данных температуре и давлении. Для определения плотности используют специальные измерительные колбы, снабженные двумя кранами – (1) и (2) (рис. 4).

Для набора газа в колбу газометр переносят в вытяжной шкаф и подсоединяют к нему с помощью резиновой трубки боковую трубку измерительной колбы. Оба крана колбы при этом должны быть открыты. Затем открывают краны газометра и заполняют колбу газом.

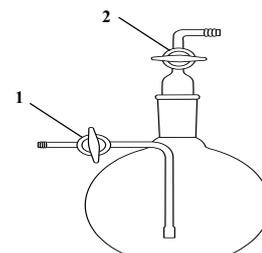


Рис.4. Колба для взвешивания

Для полного вытеснения воздуха из колбы через нее продувают 2,0–2,5 л газа. После заполнения колбы газом закрывают сначала боковой кран (1), а затем верхний кран (2) колбы, отсоединяют ее от газометра и выдержав около весов в течение 10 минут, взвешивают на аналитических весах. Аналогичным образом, но при открытых кранах (1) и (2), взвешивают колбу с воздухом. Эту операцию целесообразно проводить до взвешивания колбы с анализируемым газом.

Масса газообразных продуктов может быть также рассчитана с определенным приближением по разности между массой навески топлива для полукоксования и суммой масс полукокса, смолы и подсмольной воды.

Составление материального баланса и оформление результатов. По полученным результатам составляют материальный баланс процесса полукоксования и рассчитывают количественные показатели процесса: выход полукокса, первичной смолы, подсмольной воды и газообразных продуктов в расчете на единицу массы исходного топлива, а также расходный коэффициент сырья на единицу массы полукокса.

В материальный баланс процесса входят: масса коксуемого угля m_T (приход), масса полукокса $m_{ПК}$, масса смолы m_C , масса подсмольной воды m_B и масса газообразных продуктов m_G , разность их – потери $m_{П}$ (расход):

$$m_T = m_G + m_B + m_C + m_{ПК} + m_{П}$$

Массу подсмольной воды определяют по объему ее, собранному в ловушке Дина-Старка. Масса воды численно равна этому объему:

$$m_B = V_B$$

Массу смолы рассчитывают как разность

$$m_C = m_{ЖП} - m_B$$

где: $m_{ЖП}$ – масса жидких продуктов, собранных в приемнике, г

m_B – масса подсмольной воды, г.

Массу газообразных продуктов m_G рассчитывают по формуле:

$$m_G = V_G \cdot \rho_G$$

где: V_G – объем газа, собранного в газометре, мл;

ρ_{Γ} – плотность газа при той же температуре, г/см³.

По данным материального баланса рассчитывают выход полукокса, первичной смолы и подсмольной воды от навески угля:

$$\eta_{\text{ПК}} = \frac{m_{\text{ПК}}}{m_{\text{T}}}; \quad \eta_{\text{С}} = \frac{m_{\text{С}}}{m_{\text{T}}}; \quad \eta_{\text{В}} = \frac{m_{\text{В}}}{m_{\text{T}}},$$

и выход газообразных продуктов полукоксования в нм³ на тонну топлива:

$$\eta_{\Gamma} = \frac{V^{\circ}_{\Gamma}}{m_{\text{T}}}$$

где: V°_{Γ} – объем газообразных продуктов при нормальных условиях,
 m_{T} – навеска топлива, т.

Материальный баланс оформляют в виде таблицы.

Приход			Расход		
Наименование	Количество		Наименование	Количество	
	г	масс. долей		г	масс. до-
Топливо			Полукок Смола Подсмольная вода Газ Потери		
Итого		1,0	Итого		1,0

Объем собранного газа приводят к нормальным условиям по формуле:

$$V^{\circ}_{\Gamma} = \frac{V_{\Gamma} \cdot (P - p) \cdot 273}{1013 \cdot (273 + t)}$$

где: V°_{Γ} – объем газа, собранного в газометре при температуре t °С, м³;

P – барометрическое давление, гПа;

p – давление водяных паров при температуре t °С, гПа;

t – температура газа по термометру у газометра, °С;

1.2. Лесохимическое и растительное сырье

Основным составляющим (или скелетом) растений является целлюлоза, которая придает необходимую прочность и эластичность.

Волокна хлопка содержат до 98 % целлюлозы, волокна льна и конопля также в основном состоят из целлюлозы, в древесине она составляет около 50 %.

Целлюлоза является природным полимером линейной структуры, степень полимеризации которого составляет 2500–4000 (рис. 5).



Рис. 5. Целлюлоза

Макромолекулы целлюлозы построены из звеньев β -глюкозы. Обычно цепи молекул целлюлозы располагаются параллельно друг другу и образуют между собой связи за счет так называемых водородных мостиков.

В промышленности целлюлозу получают в основном из древесины путем удаления, прежде всего, лигнина и смолы.

С этой целью измельченную древесину (щепу) нагревают под давлением в огромных аппаратах объемом несколько сотен кубических метров, либо с раствором бисульфита кальция $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$ – сульфитная варка, либо с щелочным раствором NaOH и Na_2S – сульфатная варка. При этом лигнин переходит в раствор, а целлюлоза не растворяется. Ее очищают, отбеливают и обезвоживают. Растворы, которые образуются в больших количествах при варке древесины (щелоки) – обычно подвергают дальнейшей переработке.

По количеству лигнина, оставшегося после варки, судят о качестве полученной целлюлозы. Если осталось более 3 % – жёсткая, 2 % – мягкая. Выделенная из древесины целлюлоза представляет собой твердое волокнистое вещество, не растворяющееся ни в воде, ни в обычных ор-

ганических растворителях. В виде волокнистых материалов (хлопка, льна) целлюлоза используется для изготовления нитей, тканей, канатов. Выделенная из древесины целлюлоза идет на изготовление бумаги. Путем гидролиза целлюлозы и брожения образующейся при этом глюкозы получают этиловый спирт. Эфиры целлюлозы идут на изготовление нитролаков, киноплёнки, медицинского коллодия, искусственного волокна, взрывчатых веществ (рис. 6).



Рис. 6. Области применения целлюлозы

Промышленным методом целлюлозу получают путем варки на целлюлозных заводах входящих в промышленные комплексы. По типу применяемых реагентов различают следующие способы варки целлюлозы:

Сульфитный. Варочный раствор содержит сернистую кислоту и ее соль, например гидросульфит натрия. Этот метод применяется для получения целлюлозы из малосмолистых пород древесины: ели, пихты.

Натронный. Используется раствор гидроксида натрия. Натронным способом можно получать целлюлозу из лиственных пород древесины и однолетних растений.

Сульфатный. Наиболее распространенный метод на сегодняшний день. В качестве реагента используют раствор, содержащий гидроксид и сульфид натрия, и называемый белым щелоком. Свое название метод

получил от сульфата натрия, из которого на целлюлозных комбинатах получают сульфид для белого щелока.

Метод пригоден для получения целлюлозы из любого вида растительного сырья. Недостатком его является выделения большого количества дурно пахнущих сернистых соединений: метилмеркаптаны, диметилсульфиды и др. в результате побочных реакций.

Получаемая после варки техническая целлюлоза содержит различные примеси: лигнин, гемицеллюлозу. Если целлюлоза предназначена для химической переработки (например, для получения искусственных волокон), то она подвергается облагораживанию – обработке холодным или горячим раствором щелочи для удаления гемицеллюлоз.

Для удаления остаточного лигнина и придания целлюлозе белизны проводится ее отбелка. Традиционная хлорная отбелка включает в себя две ступени:

- обработка хлором – для разрушения макромолекул лигнина;
- обработка щелочью – для экстракции образовавшихся продуктов разрушения лигнина.

С 1970-х годов XX столетия в практику вошла также отбелка кислородом. В начале 1980-х годов появились сведения об образовании в процессе хлорной отбелки чрезвычайно опасных веществ – диоксинов. Это привело к необходимости замены хлора на другие реагенты. В настоящее время технологии отбелки подразделяются на:

- ECF (Elemental chlorine free) – без использования элементарного хлора, с заменой его на диоксид хлора.
- TCF (Total chlorine free) – полностью бесхлорная отбелка, где в качестве отбеливателя используются кислород, озон, пероксид водорода и др.

1.2.1. Получение целлюлозы из древесины

Исходные реактивы:

1. Осиновые опилки
2. Серная кислота
3. Гидроксид калия
4. Вода

Необходимые приборы:

1. Стакан фарфоровый
2. Стакан стеклянный
3. Фильтр Шотта
4. Весы
5. Фотоколориметр
6. Кюветы (с толщиной слоя 1 см)
7. Сушильный шкаф

Выделение целлюлозы проводят на лабораторной установке, приведенной на рисунке 7.

В электролизер *1* заливают раствор серной кислоты (30–50 % масс.), помещают древесный материал (0,5–1 г), свинцовые электроды *2*, соединенные с источником постоянного тока *5* и магнитную мешалку *3*. Включают источник питания *5* и устанавливают рабочее значение силы тока 5–10 А. Проводят электролиз в течение 30–60 мин.

По истечению заданного времени отключают все приборы, и отделяют древесный материал от раствора путем фильтрования через фильтр Шотта. Окисленную древесину несколько раз промывают концентрированной щелочью, затем высушивают и взвешивают.

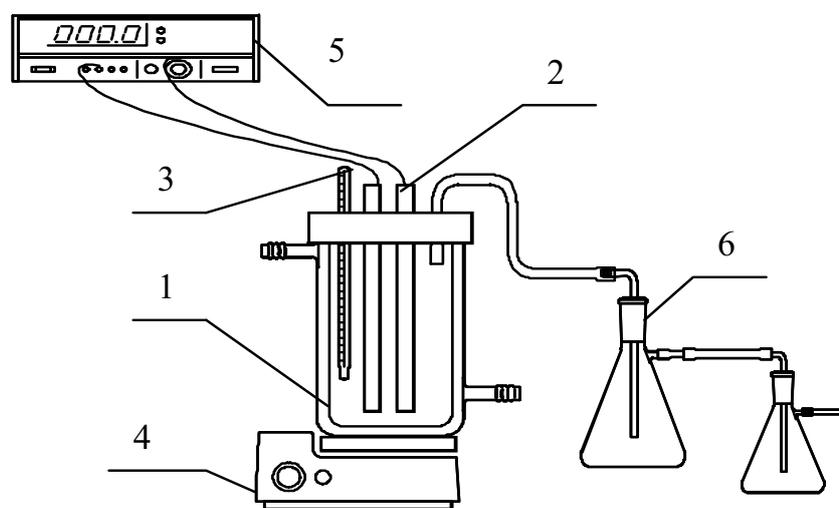


Рис. 7. Схема лабораторной установки получения целлюлозы: 1 – реактор; 2 – электроды; 3 – термометр; 4 – мешалка; 5 – источник постоянного электрического тока; 6 – абсорбер

Пример обработки экспериментальных данных

1. Условия проведения опыта:

концентрация серной кислоты	40 % (масс.)
концентрация гидроксида калия	20 %
масса опилок	1 г
температура процесса	50 °С
время процесса/сушки	60/60 мин
2. Описание хода работы и схемы установки (установка зарисовывается)

В электролизер 1 заливают 40 % раствор (масс.) серной кислоты, помещают осиновые опилки массой 1 г (m_o), свинцовые электроды 2, соединенные с источником постоянного тока 5 и магнитную мешалку 3. Включают источник питания 5 и устанавливают рабочее значение силы тока 5 А. Проводят электролиз в течение 60 мин. Окисленную древесину 5 раз промывают 20 % КОН, высушивают на верхней полке сушильного шкафа при температуре 80 °С в течение 60 мин. По достижению постоянной массы, полученную целлюлозу взвешивают ($m_{ц}=0,3$ г).

2. Определение выхода чистой целлюлозы ($x_{ц}$, %):

$$x_{ц} = (m_{ц} \cdot 100) / m_o, \text{ следовательно } x_{ц} = (0,3 \cdot 100) / 1 = 30$$

m_o – масс опилок, загруженных в реактор, г

$m_{ц}$ – масса, полученной целлюлозы, г

3. Обсуждение результатов опыта и формулировка выводов о выполненной работе.

1.3. Нефтехимическое сырье

Бурный научно-технический прогресс и высокие темпы развития различных отраслей науки и мирового хозяйства в XIX–XX вв. привели к резкому увеличению потребления различных полезных ископаемых, особое место, среди которых заняла нефть. Считают, что современный термин “нефть” произошел от слова “нафата”, что на языке народов Малой Азии означает просачиваться.

Нефть начали добывать на берегу Евфрата за 6–4 тыс. лет до нашей эры Древние египтяне использовали асфальт (окисленную нефть) для бальзамирования. Нефтяные битумы использовались для приготовления строительных растворов. Нефть входила в состав “греческого огня”. Использовалась она и в качестве лекарства. В средние века нефть использовалась для освещения в ряде городов на Ближнем Востоке, Южной Италии. В начале XIX века в России, а в середине XIX века в Америке из нефти путем возгонки был получен керосин. Он использовался в лампах. До середины XIX века нефть добывалась в небольших количествах из глубоких колодцев вблизи естественных выходов ее на поверхность. Изобретение парового, а затем дизельного и бензинового двигателя привело к бурному развитию нефтедобывающей промышленности.

С целью понижения затрат на переработку нефти, вызванных потерей легких компонентов и чрезмерным износом нефтепроводов и аппаратов переработки, добываемая нефть подвергается предварительной обработке. Для сокращения потерь легких компонентов осуществляют стабилизацию нефти, а также применяют специальные герметические

резервуары хранения нефти. Основное количество воды удаляют методом отстаивания, центрифугирования, деэмульгирования или электрическим. От твердых частиц нефть освобождают путем отстаивания в резервуарах на холоду или при подогреве. Окончательно их обезвоживают и обессоливают на специальных установках.

К *первичным* относят процессы разделения нефти на фракции, когда используются ее потенциальные возможности по ассортименту, количеству и качеству получаемых продуктов и полупродуктов – перегонка нефти.

Различают перегонку с однократным, многократным и постепенным испарением. При перегонке с *однократным испарением* нефть нагревают до определенной температуры и отбирают все фракции, перешедшие в паровую фазу. Перегонка нефти с *многократным испарением* производится с поэтапным нагреванием нефти, и отбором на каждом этапе фракций нефти с соответствующей температурой перехода в паровую фазу. Перегонку нефти с *постепенным испарением* в основном применяют в лабораторной практике для получения особо точного разделения большого количества фракций. Отличается от других методов перегонки нефти низкой производительностью.

Процесс первичной переработки нефти (прямой перегонки), с целью получения нефтяных фракций, различающихся по температуре кипения без термического распада, осуществляют в кубовых или трубчатых установках при атмосферном и повышенном давлениях или в вакууме. Так как нефть – это смесь углеводородов различного молекулярного веса, имеющих разные температуры кипения, то перегонкой её разделяют на отдельные нефтепродукты:

Продукт	бензин	лигроин	керосин	легкий газойль	тяжелый газойль	мазут
$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	90-200	150-230	180-300	230-350	350-430	>430

Ко *вторичным* относят процессы деструктивной переработки нефти и очистки нефтепродуктов, предназначенные для изменения ее химического состава путем термического и каталитического воздействия (рис. 8).



Рис. 8. Продукты переработки нефти

При помощи этих методов удастся получить нефтепродукты заданного качества и в больших количествах, чем при прямой перегонке нефти.

1.3.1. Жидкие продукты пиролиза

Неотъемлемой частью нефтеперерабатывающей промышленности является процесс пиролиза, в результате которого помимо целевых газообразных продуктов – этилена, пропилена, образуется большое количество побочных жидких продуктов. Получающиеся на этиленовых установках жидкие продукты пиролиза (ЖПП) содержат ценные диеновые, алкенилароматические и другие углеводороды.

Образующиеся жидкие продукты пиролиза подразделяют на пиро-конденсат (легкая смола пиролиза) и тяжелую смолу пиролиза. Пиро-конденсат выкипает до 200°C, а тяжелая смола свыше 200°C. Жидкие продукты пиролиза разделяют на узкие фракции, в которых концентрируются непредельные и ароматические углеводороды.

Разрабатываемые и реализованные в промышленности процессы предусматривают выделение из пиро-конденсата следующих фракций: C₅, бензол-толуол-ксилольной (БТК), C₉. Фракция углеводородов C₅ содержит значительное количество ценных диеновых мономеров: изопре-на, циклопентадиена, пипериленов. Фракция углеводородов C₉ содержит в своем составе ароматические и алкенилароматические углеводороды: стирол, α-метилстирол, инден, винилтолуолы, а также дициклопентадиен. В зависимости от вида сырья и условий пиролиза выходы отдельных фракций и их состав значительно изменяются.

Среди современных методов определения состава фракций жидких продуктов пиролиза выделяют 4 основные группы:

- Термические – перегонка (дистилляция), ректификация, термодиффузия;
- Абсорбционные – газовая хроматография, жидкостная хроматография;
- Спектральные – ИК- и УФ-спектрометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, массоспектрометрия;
- Аналитические.

Фракционная перегонка является наиболее быстрым методом разделения многокомпонентных жидких смесей на отличающиеся по составу части. При нагревании нефтепродукта в паровую фазу, прежде всего, переходят низкокипящие компоненты, обладающие высокой летучестью. По мере отгона низкокипящих компонентов остаток обогащается высококипящими компонентами. Жидкий остаток непрерывно подогревают, при этом в паровое пространство переходят все новые и новые компоненты с все возрастающими температурами кипения. Отходящие пары конденсируются в измерительной емкости или отбираются по интервалам температур кипения компонентов в виде отдельных нефтяных фракций. Данные разгонки представляют в виде таблицы или графика.

1.3.1.1. Определение состава фракции жидких продуктов пиролиза методом фракционной дистилляции

Исходные реактивы:

1. Фракция жидких продуктов пиролиза бензина

Необходимые приборы:

2. Колба круглодонная
3. Холодильник прямой
4. Насадка для перегонки
5. Аллонж
6. Термометр
7. Приемники
8. Стакан химический
9. Баня песчаная
10. Электроплитка
11. Весы

Фракционную перегонку проводят на лабораторной установке, приведенной на рисунке 9.

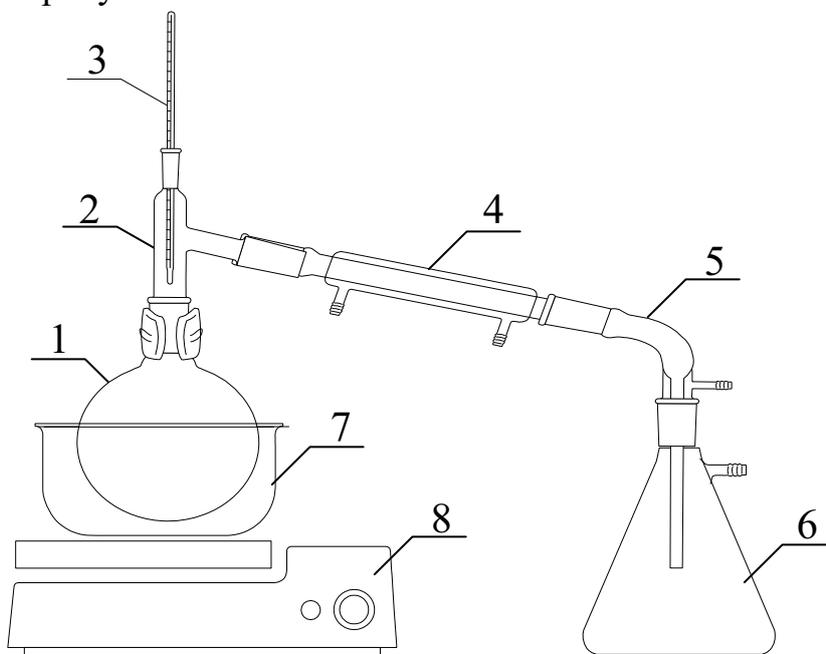


Рис. 9. Схема лабораторной установки фракционной перегонки:

1 – круглодонная колба; 2 – насадка для перегонки; 3 – термометр; 4 – прямой холодильник; 5 – аллонж; 6 – приемник; 7 – песчаная баня; 8 – электроплитка

Прежде чем приступить к перегонке, необходимо измерить массу колбы 1 и приемников 6, поставив на каждом из них номер. Затем в колбу 1, снабженную прямым холодильником 4 и термометром 3, помещают исследуемую фракцию жидких продуктов пиролиза и включают электроплиту 8. За начальную температуру кипения фракции принимают температуру, при которой упала первая капля. Далее через каждые 10°C отбирают конденсат и определяют его массу.

Пример обработки экспериментальных данных

1. Условия проведения опыта:

масса исследуемой фракции 69,7 г

2. Описание хода работы и схемы установки (установка зарисовывается)

Взвешивают колбу и приемники:

$M_{\text{колбы}} = 50,3 \text{ г}$ $M_{\text{приемника 1}} = 26,8 \text{ г}$ $M_{\text{приемника 2}} = 23,2 \text{ г}$

В колбу 1 загружают 69,7 г исследуемой фракции жидких продуктов пиролиза. Собирают установку для перегонки (согласно схеме на рис.1). Включают электроплитку 8. За начальную температуру кипения фракции принимают температуру, при которой упала первая капля: $T=93 \text{ }^\circ\text{C}$. Далее через каждые $10 \text{ }^\circ\text{C}$ отбирают в подготовленные приемники конденсат и определяют его массу. Все данные представляют в виде таблицы.

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$M_{\text{приемника}}, \text{ г}$	$M_{\text{приемника+конденсат}}, \text{ г}$	$M_{\text{конденсата}}, \text{ г}$	$M, \%$
93-113	26,8	26,84	0,04	0,06
113-123	23,2	23,50	0,30	0,44
123-133	26,8	29,85	3,05	4,45
133-143	23,2	38,80	5,60	8,17
143-153	26,8	37,70	10,90	15,89
153-163	23,2	42,30	19,10	27,85
163-173	26,8	42,75	14,58	21,26
173-183	23,2	32,20	7,63	11,12
183-193	26,8	27,85	3,79	5,53
Остаток	–	–	3,59	5,23

После окончания процесса перегонки определяют массу кубового остатка в колбе: $M_{\text{остатка}} + M_{\text{колбы}} = 54,94 \text{ г}$, $M_{\text{остатка}} = 3,59 \text{ г}$, $M_{\text{конденсата}} + \text{остатка} = 68,58 \text{ г}$. Определяют потери: 1,12 г (1,6 %) и составляют материальный баланс процесса..

3. Обсуждение результатов опыта и формулировка выводов о выполненной работе.

По полученным результатам фракционной перегонки строят график зависимости (рис. 10) $M, \% = f(T)$.

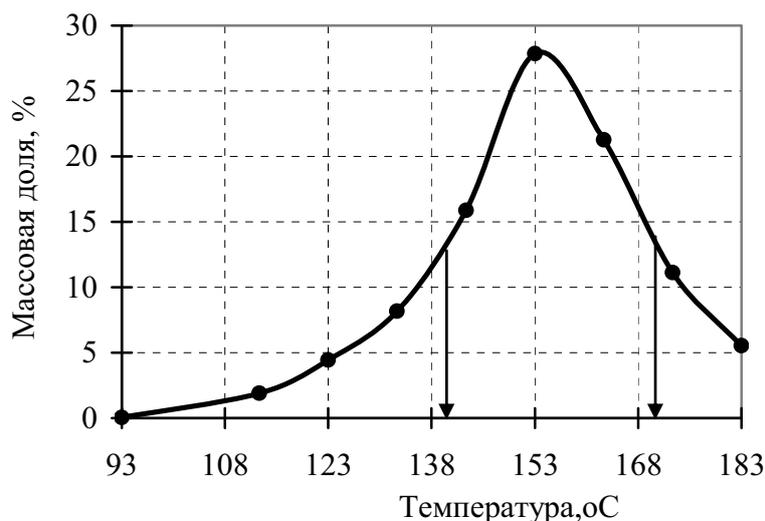


Рис. 10. Дифференциальная кривая

Выделяют температурный интервал кипения основных компонентов исследуемой фракции. Определяют состав, используя справочные данные по температурам кипения углеводородов. Полученный в результате дистилляции конденсат собирают в отдельную ёмкость и сушат хлористым кальцием.

1.3.2. Нефтеполимерные смолы

В современном мире остро стоит проблема дефицита углеводородного сырья, которое используется не только в качестве энергоносителя, но и является исходным реагентом для получения многочисленных веществ и материалов. В то же время на многих химических производствах промежуточные и побочные продукты не находят экономически эффективного применения и различными способами утилизируются. Очевидно, что разработка экономически выгодных технологий производства веществ и материалов, основанная на использовании побочных продуктов, является актуальной задачей, решение которой найдет широкое применение в народном хозяйстве.

Основным способом переработки жидких продуктов пиролиза является полимеризация непредельных соединений с получением нефтеполимерных смол (НПС) – низкомолекулярных полимерных продуктов, находящихся широкое применение. Экономически эффективным является как производство НПС, так и использование их в различных отраслях промышленности. В первом случае экономический эффект обусловлен наиболее квалифицированным использованием жидких продуктов пиролиза и получением прибыли от реализации НПС. Во втором случае применением НПС в качестве заменителей дорогостоящих и дефицит-

ных продуктов природного и синтетического происхождения: растительных масел (в лакокрасочной промышленности), канифоли (в производстве бумаги), инден-кумароновых смол (в резиновых смесях и производстве резинотехнических изделий) и др.

Широкое применение НПС обусловлено их ценными свойствами, такими как низкая температура размягчения (от 50 до 150°С), светостойкость, химическая стойкость, теплостойкость, водонепроницаемость, хорошая растворимость в органических растворителях, хорошая совместимость с синтетическими пленкообразователями и оксидированными маслами.

Исходным сырьем для синтеза НПС, обеспечивающим получение светлых смол, служат не все жидкие продукты пиролиза, а только их легкая часть с температурой кипения 30–200 °С (фракция C₅–C₉). При этом данную фракцию разделяют дополнительно на более узкие, являющиеся наиболее оптимальными с точки зрения способов получения НПС и их свойств.

Состояние производства НПС в России и за рубежом, анализ различных способов и промышленных схем их получения, а также экономической эффективности производства и применения НПС, позволяют считать перспективными следующие направления развития этой области:

- Совершенствование существующих производств НПС с целью улучшения их технико-экономических показателей;
- Создание установок по производству НПС небольшой мощности на предприятиях–потребителях НПС;
- Создание производств НПС в составе установок комплексной переработки жидких продуктов пиролиза на крупнотоннажных этиленовых производствах;
- Разработка и внедрение новых видов НПС, и, прежде всего, модифицированных, для более полного и качественного удовлетворения требований различных отраслей промышленности;
- Поиск новых видов нефтехимического сырья, в том числе выделение и использование для синтеза НПС индивидуальных непредельных углеводородов и их смесей;
- Преимущественное использование НПС в производстве лакокрасочных материалов для сокращения расхода пищевых растительных масел;
- Расширение областей применения НПС для сокращения расхода дефицитных продуктов нефтехимической и лесохимической промышленности: смол, используемых в защитных покрытиях, красках для высокой офсетной печати, шинной, резиновой и других отраслях народного хозяйства.

В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в ЖПП, получаемые НПС классифицируют следующим образом:

1. Ароматические смолы, получаемые сополимеризацией алкенилароматических углеводородов, а также дициклопентадиена, содержащихся во фракциях C_8-C_{10} ;
2. Алифатические смолы, синтезируемые сополимеризацией алифатических непредельных углеводородов, содержащихся во фракции C_5 ;
3. Соплимерные смолы, получаемые сополимеризацией непредельных мономеров (алкенилароматических и алифатических), содержащихся во фракциях C_8-C_{10} и C_5 .

Ароматические смолы, по сравнению с алифатическими, имеют более высокую плотность и показатель преломления. Они менее устойчивы к ультрафиолетовому облучению, чем алифатические смолы, но обладают лучшей теплостойкостью. Вырабатывают также циклоалифатические (нафтеновые) смолы, которые получают полимеризацией циклоолефинов или циклодиолефинов и гидрированием ароматических смол. Конечный продукт полимеризации представляет собой раствор углеводородных соолигомеров различной молекулярной массы в среде не вступивших в реакцию углеводородов, преимущественно предельного характера, и низкомолекулярных продуктов сополимеризации.

В зависимости от области применения к НПС предъявляются те или иные требования. Поскольку НПС используются, как правило, не самостоятельно, а в композиции с другими ингредиентами или в виде раствора, то наиболее важными их свойствами являются растворимость в определенных растворителях и совместимость с теми или иными компонентами. НПС хорошо растворяются в циклопарафинах, парафинах, ароматических углеводородах, сложных эфирах, хлорпарафинах и других растворителях. Как правило, они не растворяются или плохо растворяются в спиртах, кетонах, а также в гликолях и простых эфирах. НПС обладают хорошей совместимостью с природными и синтетическими смолами: алкидными, фенольными, полистиролом, каучуками, пластификаторами типа сложных эфиров.

НПС могут быть жидкими, каучукоподобными и твердыми. Жидкие НПС, как правило, являются промежуточными продуктами для получения твердых НПС. По внешнему виду НПС похожи на природные смолы, могут быть бесцветны или окрашены от бледно-желтого до темно-коричневого цвета. НПС термопластичны, характерным для них является поведение при нагревании – отсутствие резкого перехода из одного агрегатного состояния в другое. Вновь затвердевая при охлаждении, НПС практически не изменяют своих свойств. Особо следует отме-

тить следующие их свойства: способность к пленкообразованию, устойчивость к кислотам и щелочам, высокую водостойкость. Одни смолы обладают малой растяжимостью, высокой упругостью, другие более эластичны. Эти свойства являются очень важными для применения НПС.

Температура размягчения выпускаемых твердых НПС лежит в пределах 40–160°C. Температура размягчения НПС зависит как от химического и фракционного состава исходного сырья, так и от технологии их получения. НПС с наиболее высокой температурой размягчения получают из фракций продуктов пиролиза, выкипающих выше 140–150°C. Обычно, чем ниже температура полимеризации, тем выше степень полимеризации смолы, ее молекулярная масса и температура размягчения. Для определения этого показателя широко используются два метода: метод Кремера–Сарнова и метод кольца и шара.

Среднюю молекулярную массу НПС определяют криоскопическим методом, она лежит в пределах 400–2000 и зависит от состава исходного сырья и условий его полимеризации.

Общим требованием большинства отраслей промышленности к НПС является их малая токсичность – НПС должны относиться к IV классу опасности. Показателем, сужающим ряд возможных областей применения НПС, является их цвет. Особо жесткое требование к этому показателю предъявляют целлюлозно-бумажная и лакокрасочная отрасли промышленности. Знание совместимости НПС с конкретными ингредиентами и растворимости в тех или иных растворителях, а также данные по их токсичности и цвету позволяют оценить возможные области применения НПС.

1.3.2.1. Способы получения нефтеполимерных смол

Синтез НПС осуществляют полимеризацией непредельных углеводородов, содержащихся в исходном сырье. Образование полимеров из мономеров происходит за счет кратных связей или размыкания циклов и соединения исходных молекул мономера в макромолекулу. НПС получают радикальной или каталитической полимеризацией. При каталитической полимеризации протекает взаимодействие катализатора и мономера с образованием каталитического комплекса, который диссоциирует на ионы. В этом случае катализаторы не входят в состав полимера и поэтому не расходуются в процессе полимеризации. При радикальной полимеризации реакция инициируется свободными радикалами. Свободные радикалы могут образовываться под действием тепла (термическая полимеризация), при поглощении световой энергии (фотохимическая полимеризация), под влиянием ионизирующего излучения (радиа-

ционная полимеризация), а также под влиянием химических инициаторов, которые способны легко распадаться с образованием свободных радикалов (инициированная полимеризация).

Поскольку в качестве сырья для синтеза НПС, как правило, используются не отдельные мономеры, а их сложные смеси с неполимеризующимися углеводородами, то при получении смол обычно имеет место сополимеризация. Учитывая, что молекулярная масса НПС не превышает 2000, их синтез следует рассматривать как соолигомеризацию.

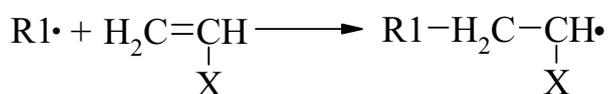
Технологии процессов термической и инициированной полимеризации достаточно просты и позволяют получать светлые НПС. Недостатками данных способов полимеризации является невысокий выход смол и повышенная продолжительность процесса. В случае применения термической полимеризации необходимо наличие высоких температур и давления, а в процессе инициированной полимеризации используют пожаро- и взрывоопасные соединения.

Сравнение различных способов получения НПС показывает, что каталитическая полимеризация обеспечивает наиболее высокий выход смолы. Отличительными особенностями данного метода являются: возможность широко варьировать условия полимеризации и соответственно синтезировать смолы, характеризующиеся различными температурами плавления и цветностью; высокая скорость процесса; доступность и невысокая стоимость катализаторов; простота оформления процесса (возможность создания непрерывной технологической схемы при подаче катализатора в виде комплексов). К недостаткам процесса относится необходимость принятия специальных мер для предотвращения коррозии оборудования.

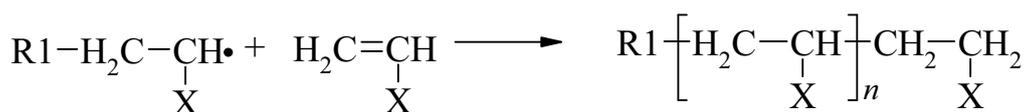
Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация является цепной реакцией, состоящей из трех последовательных стадий:

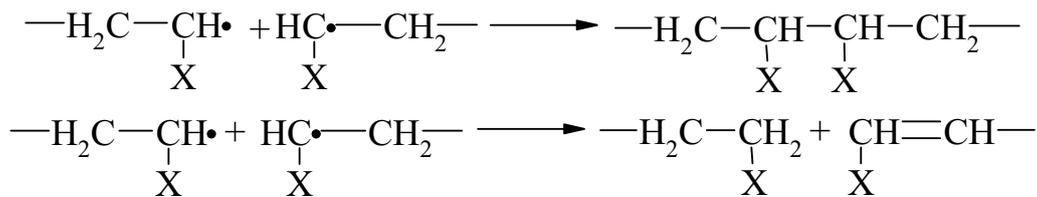
- Инициирование



- Рост цепи



- Обрыв цепи



Используемые в качестве инициаторов полимеризации вещества должны быть доступными соединениями, устойчивыми при комнатной и пониженных температурах, но разлагаться с образованием радикалов с заметной скоростью при температурах до 150 °С.

В качестве инициаторов можно использовать довольно ограниченный круг соединений, к которым относятся вещества с энергией диссоциации связей порядка 105–168 кДж/моль. Этому требованию удовлетворяют лишь несколько классов соединений, содержащих связи O–O, C–C, N–O. Однако из них только пероксиды нашли применение в качестве источника радикалов. Другие классы соединений или недостаточно доступны или мало стабильны.

В промышленных условиях для получения синтетических смол в качестве инициаторов используют пероксид бензоила (температура распада 70–80°С), динитрил азо-бис-изо-масляной кислоты (65–75°С), гидропероксид изопропилбензола (130–140°С).

Каталитическая полимеризация

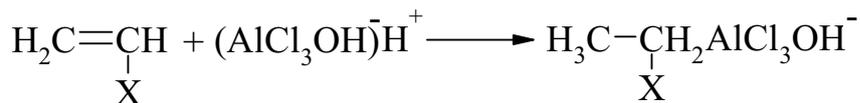
Синтез НПС каталитической полимеризацией включает следующие основные стадии: предварительную осушку сырья, полимеризацию и отстой продукта, нейтрализацию полимеризата и его промывку, отгонку от полимеризата жидких углеводородов.

В качестве катализаторов катионной полимеризации применяют различные вещества, обладающие электроноакцепторными свойствами. Среди этих катализаторов можно выделить основные группы H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, HBr, HF, алкилпроизводные металлов – катализаторы Циглера–Натта (R₃Al, R₂Zn); апротонные кислоты – катализаторы Фриделя–Крафтса (AlCl₃, BCl₃, SnCl₄, TiCl₄, FeCl₃).

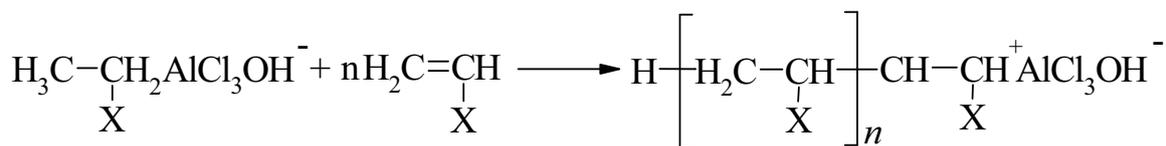
В присутствии воды, органической кислоты, углеводорода или других веществ, играющих роль сокатализатора, образуется активный каталитический комплекс, инициирующий реакцию:



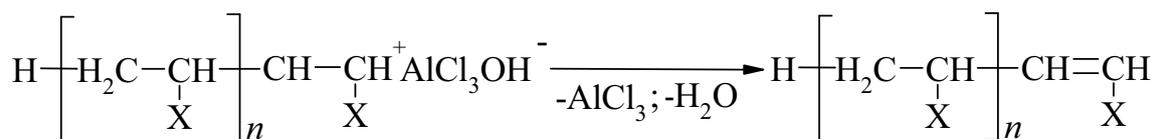
При взаимодействии этого комплекса с молекулой мономера образуется активный карбениевый центр:



Реакция роста цепи заключается в присоединении молекул мономера к образовавшемуся центру:



Обрыв цепи происходит согласно схеме:



На ход процесса полимеризации оказывает влияние природа катализатора, а также соотношение катализатора и сокатализатора.

В практике синтеза НПС в качестве катализатора наиболее широко используют хлорид алюминия (AlCl_3) и каталитические комплексы на его основе. Хлорид алюминия имеет некоторые преимущества по сравнению с другими катализаторами: он доступен и имеет невысокую стоимость, обеспечивает высокие выход целевого продукта и скорость полимеризации, позволяет использовать в качестве исходного сырья продукты пиролиза с широкими пределами кипения и получать тугоплавкие смолы. Однако сухой хлорид алюминия трудно дозировать и, взаимодействуя с влагой воздуха, он легко гидролизуется, в результате чего снижается его каталитическая активность и образуются комки. Кроме того, при увеличении концентрации хлорида алюминия ухудшается цвет НПС и снижается температура размягчения.

Катализаторы Циглера–Натта – ионнокоординационные каталитические системы. Такие системы состоят из соли или другого соединения переходного металла и сокатализатора, обычно органического соединения металла I–III группы. Основная роль сокатализатора заключается в алкилировании соединения переходного металла для создания связи металл–углерод, по которой и происходит внедрение молекулы мономера. Другими функциями сокатализатора могут быть восстановление переходного металла до валентного состояния, оптимального для его каталитического действия, а также комплексообразование сокатализатора или продукта его превращения в процессе алкилирования с соединением переходного металла.

В присутствии этих катализаторов полимеризация многих непредельных мономеров протекает при атмосферном давлении и комнатной температуре, и образуются стереорегулярные полимеры с более высокими механическими показателями и теплостойкостью, чем при использовании других катализаторов.

Соотношение компонентов и порядок их смешивания оказывают существенное влияние на активность, стереорегулирующее действие катализаторов Циглера–Натта, молекулярную массу и структуру образующихся полимеров.

1.3.2.2. Применение нефтеполимерных смол

Широкое применение НПС обусловлено их ценными свойствами, такими как низкая температура размягчения (от 50 до 150°C), светостойкость, химическая стойкость, теплостойкость, водонепроницаемость, хорошая растворимость в органических растворителях, хорошая совместимость с синтетическими пленкообразователями и оксидированными маслами.

В лакокрасочной и мебельной промышленности НПС применяются в качестве пленкообразователя, заменителя канифоли, клеев и растительных масел. Плёнкообразование нефтеполимерной смолы способствует формированию глянцевых, быстросохнущих покрытий с высокой твёрдостью, водостойкостью и химической стойкостью. Лакокрасочные композиции с использованием НПС обладают меньшей вязкостью, менее склонны к загустеванию при хранении.

В целлюлозно-бумажной промышленности – НПС – заменители канифоли, проклеивающих составов и клеевых дисперсий (обладают, превосходящими канифоль, водоотталкивающими свойствами). Клеевые дисперсии на основе НПС повышают механические показатели бумаги: прочность на излом, разрывную длину, сопротивление продавливанию.

В резинотехнической промышленности НПС идут как мягчители (пластификаторы) при производстве и особенно регенерации резины для улучшения пластозластических и прочностных свойств резины и вулканизатов.

В производстве печатных красок НПС используются для улучшения печатно-технологических свойств красок, повышения блеска и прочности оттиска к истиранию.

НПС также применяются в производстве антикоррозийных и защитных покрытий – для повышения текучести расплавов, повышения адгезионных свойств красок и мастик, придания водоотталкивающих свойств материалам.

НПС пропитывают ткани и бумагу, предназначенную для упаковки. Из смол изготавливают плитки для полов и облицовки стен, шлифовальные доски, замазки всякого рода, кислотоупорную облицовку. Также НПС применяют в текстильной промышленности для изготовления водонепроницаемых покрытий, в бетонах, в качестве связующего в приготовлении плит на основе волокнистых материалов.

Практическое значение приобрели композиции смол с асфальтами и пеками в соотношении 1:1 или 1:2, содержащие в качестве наполнителя песок. В Голландии смолы применяют для маркировки дорог. Исследована возможность применения НПС в композициях, применяемых для дорожных покрытий, и показана эффективность использования этих смол в данном направлении.

Широкие испытания НПС в строительстве показали возможность замены нефтеполимерными смолами других дорогостоящих и трудно синтезируемых смол.

Эмульсия из полимерной смолы представляет собой хороший связующий материал, который может быть использован при изготовлении древесноволокнистых плит, а также для проклейки бумаги.

НПС используются также в производстве искусственных кож, в качестве эффективных пластификаторов, полимербетонов (НПС повышают их прочность, морозостойкость, снижают водопроницаемость), гидроизоляторов (имеют хорошую адгезию к бетону).

1.3.2.3. Получение нефтеполимерных смол каталитической полимеризацией

Исходные реактивы:

1. Перегнанная и осушенная фракция жидких продуктов пиролиза
2. Катализаторы полимеризации
3. Дезактиватор

Необходимые приборы:

4. Колба 3-х горлая
5. Холодильник обратный
6. Мешалка стеклянная
7. Терморегулятор
8. Баня водяная
9. Электроплитка
10. Стакан химический
11. Пипетки

Синтез НПС проводят на лабораторной установке, приведенной на рисунке 11. В трехгорлую колбу 1, снабженную мешалкой 3, термометром 4, обратным холодильником 2 загружают подготовленную к полимеризации фракцию. Подготовку фракции к полимеризации осуществляют удалением присутствующих в ней высокомолекулярных соедине-

ний, продуктов окисления и различных антиоксидантов, вводимых в процессе перемещения жидких продуктов пиролиза по линиям технологических потоков дистилляцией и последующей осушкой хлористым кальцием, цеолитами. Включают мешалку 3 и при комнатной температуре добавляют расчетное количество катализатора.

В качестве катализаторов полимеризации подготовленной в предыдущей лабораторной работе используют $AlCl_3$, $TiCl_4$, систему Циглера -

Натта ($TiCl_4 + Al(C_2H_5)_2Cl$; $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$). Катализатор добавляют в количестве 1–2 % от массы сырья, в случае использования каталитической системы Циглера-Натта сначала загружают $TiCl_4$, затем алюминийорганическое соединение (мольное соотношение компонентов 1:1).

Полимеризацию проводят при температуре 60–80°C в течение 120–180 мин. По окончании процесса полимеризации смесь охлаждают до 30 °C и производят дезактивацию полимеризата оксидом пропилена или водным раствором NaOH.

Определяют количество пленкообразующих веществ. Взвешенный керамический тигель с навеской около 4 г раствора нефтеполимерной смолы помещают на 1 ч в термостат, нагретый до 180 °C. При нагревании, растворитель как более летучее вещество – испаряется.

По окончании процесса отгонки, тигель остужают до комнатной температуры и взвешивают. Проводят два параллельных измерения.

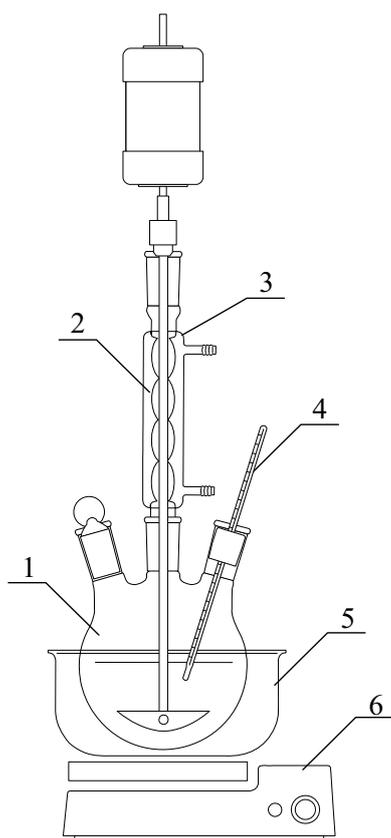


Рис. 11. Схема лабораторной установки проведения синтеза нефтеполимерных смол:

- 1 – 3-горлая колба;
- 2 – холодильник обратный;
- 3 – мешалка стеклянная;
- 4 – терморегулятор;
- 5 – баня водяная;
- 6 – электроплитка

Количество пленкообразующих веществ определяют по формуле:

$$W = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100\%,$$

где m_1 – масса пустого тигля, г;

m_2 – масса тигля с раствором смолы, г;

m_3 – масса тигля со смолой после нагревания, г.

Основные характеристики используемых катализаторов заносят в таблицу.

Вещество	Молекулярная масса, г/моль	Плотность, г/см ³	Температура кипения/плавления, °С
AlCl ₃	133,5	244	-/190
TiCl ₄	190	1,726	136,35/24,1
Al(C ₂ H ₅) ₂ Cl	120,5	0,195	80/-
Al(C ₂ H ₅) ₃	114	0,148	48/-
CH ₃ CH(O)CH ₂	58	0,859	35/-95

Пример обработки экспериментальных данных

1. Условия проведения опыта:

масса фракции 100 г
катализатор 2 % TiCl₄ + Al(C₂H₅)₃, 1:1 моль
температура 60 °С
продолжительность 120 мин
дезактиватор оксид пропилена

2. Описание хода работы и схемы установки (установка зарисовывается)

$m_{\text{фракции}} = 100$ г;
2 % TiCl₄ – 2 г; $V(\text{TiCl}_4) = 1,2$ мл
190 г/моль – 114 г/моль
2 г – x $x = 1,2$ г; $V(\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3) = 8,1$ мл

В колбу 1 загружают 100 г подготовленной фракции жидких продуктов пиролиза. Включают мешалку 3 и при комнатной температуре добавляют 2 % (1,2 мл) TiCl₄, затем 8,1 мл Al(C₂H₅)₃. Синтез нефтешлимерной смолы проводят при 60 °С в течение 120 мин. По окончании процесса полимеризации смесь охлаждают до 30 °С и производят дезактивацию полимеризата 4,9 мл оксидом пропилена. Для нейтрализации 1 моля TiCl₄ необходимо 4 моля C₃H₆O, 1 моля Al(C₂H₅)₃ – 3 моля C₃H₆O.

190 г/моль – 4·58 г/моль
2 г – x $x = 2,4$ г; $V(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 2,8$ мл
114 г/моль – 3·58 г/моль
1,2 г – x $x = 1,8$ г; $V(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 2,1$ мл
 $\Sigma V(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 4,9$ мл

Поднимают температуру до 60°C и ведут процесс дезактивации в течение 30 минут. Определяют количество пленкообразующих веществ.

$$m_1 = 16,2 \text{ г} \quad m_2 = 20,5 \text{ г} \quad m_3 = 18,3 \text{ г}$$

$$W = \frac{18,3 - 16,2}{20,5 - 16,2} \cdot 100\% = 48,8\%$$

3. Обсуждение результатов опыта и формулировка выводов о выполненной работе

1.3.2.4. Исследование свойств нефтеполимерных смол

Исходные реактивы:	Необходимые приборы:
1. Нефтеполимерная смола	1. Йодометрическая шкала
	2. Прибор «Кольцо и шар»
	3. Стеклопластиковая, жестяная, стальная пластинки
	4. Прибор «Изгиб»
	5. Скальпель (лезвие), скотч
	6. Толщиномер магнитный КОНСТАНТА М1
	7. Прибор У-1а

Определение цвета по йодометрической шкале

Этот метод принят в качестве основного для нормирования цвета растительных масел, олиф, растворителей, сиккативов растворов смол, непигментированных лакокрасочных материалов и полупродуктов. Цвет нефтеполимерных смол играет важную роль при оценке возможных областей их применения. Количественная оценка цвета производится визуально сравнением с эталонной шкалой. Для определения цвета йодометрическим методом готовят 50 %-ный раствор испытуемой смолы, цвет которого сравнивают с цветом эталонов стандартной шкалы.

Йодометрическая шкала представляет собой набор пробирок из бесцветного стекла (высотой 100 мм с внутренним диаметром 10 мм и с наружным – 12 и 13 мм), содержащих по 5 мл растворов йода различной концентрации в растворе йодида калия. Йодометрическая шкала включает номера ампул соответствующие количеству йода (в мг) в 100 мл 0,5 н раствора KI.

В чистую сухую пробирку наливают около 5 мл испытуемого материала (масла, олифы или др.) и подбирают наиболее соответствующую по цвету ампулу шкалы или же две ампулы, между которыми укладывается цвет испытуемого материала. Результат испытания цвета принимают равным номеру ампулы (или двух ампул), т. е. количеству миллиграммов йода, растворенному в 100 мл 0,5 н раствора KI.

Определение температуры размягчения

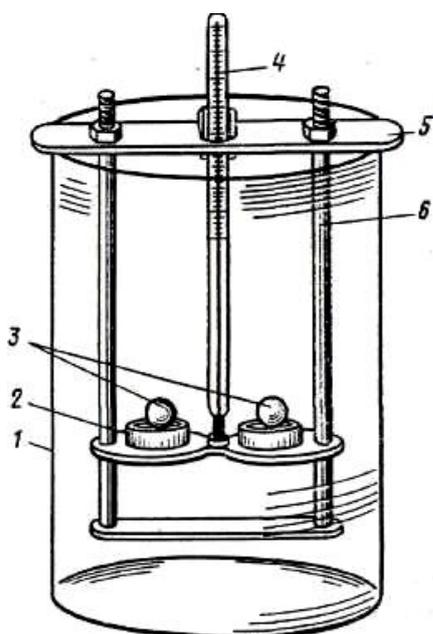


Рисунок 12. Прибор «Кольцо и шар»: 1 – стакан; 2 – латунные кольца; 3 – стальные шарики; 4 – термометр; 5 – крышка; 6 – штатив

Температурой размягчения называется температура, при которой смола или битум размягчается и переходит в капельно-текучее состояние в заданных условиях. Температуру размягчения битумов, асфальтов, пеков и синтетических смол определяют на лабораторном приборе, изображенном на рисунке 12. Прибор состоит из металлического штатива, на котором укреплены два кольца высотой 6,35 мм и внутренним диаметром 15,9 мм, двух стальных полированных шариков диаметром 9,53 мм и толстостенного стакана высотой 150 мм и наружным диаметром 120 мм. В кольца, нагретые до 50 °С, наливают с некоторым избытком предварительно расплавленную смолу или битум, после остывания срезают нагретым ножом избыток смолы; в центр каждого кольца со

смолой помещают шарик, слегка вдавливая его в смолу. Вставив кольца в отверстия пластинки прибора, помещают штатив в стакан и устанавливают весь прибор на треножник.

Спустя 15 мин собранный прибор нагревают на электропечи так, чтобы температура повышалась на $5 \pm 0,5^\circ\text{C}$ в 1 минуту. Температуру, при которой смола, провисая под давлением шарика, касается поверхности нижней пластинки, принимают за температуру размягчения.

Приготовление образцов покрытий для испытаний. Для проверки цвета и внешнего вида пленки, ее адгезии, эластичности, прочности при ударе и некоторых других показателей, полученная смола должна быть нанесена на соответствующие подложки, высушена и превращена в пленки, т.е. лакокрасочные покрытия на подложках.

Подготовка поверхности подложки. Стеклоянные пластинки промывают в теплой мыльной воде, затем в чистой воде, а затем сушат. Стальные и жестяные пластинки подвергают механической или ручной очистке для устранения ржавчины, затем промывают и сушат в сушильном шкафу.

Методы нанесения продукта на подложку. При подготовке образцов покрытий для испытаний применяют пять методов нанесения материалов: кистью, краскораспылителем, наливом, окунанием и аппликато-

ром. При нанесении методом налива пластинку с равномерно налитым по поверхности продуктом для стекания избытка ставят под углом 45 градусов на срок, указанный в ТУ.

Определение времени высыхания

Высыхание – процесс отверждения жидкого лакокрасочного материала, превращение его в пленку. Продолжительность высыхания определяется временем, за которое испытуемый материал, нанесенный на пластинку слоем определенной толщины, приобретает степень высыхания при заданных условиях сушки. Степень высыхания характеризует состояние поверхности слоя материала, нанесенного на пластинку.

В стандарте предусмотрено 7 степеней высыхания. Высыхание «от пыли» соответствует степени 1, а практическое и полное высыхание – степеням 2 и 3. Для проведения испытаний применяют стеклянные пластинки или стальные и из черной жести.

Для определения времени высыхания до степени 1 пластинку со слоем нанесенного лакокрасочного материала естественной сушки выдерживают в горизонтальном положении в помещении при $20\pm 2^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $65\pm 5\%$, предохраняя от попадания прямых солнечных лучей и от пыли. Периодически дышат на слой материала, держа пластинку на расстоянии около 10 см от рта до момента появления матового пятна от конденсации влаги. Временем высыхания «от пыли» считают время от начала высыхания до появления матового пятна.

Определение внешнего вида пленки

Внешний вид пленок определяют после их высыхания. Для определения внешнего вида применяют два метода: по эталону и описательный. По первому методу наносят и высушивают в одинаковых условиях испытуемый и эталонный продукт и сравнивают внешний вид образовавшихся пленок на подложках. Этот метод на практике не оправдал себя и постепенно вытесняется описательным методом, т.е. сформулированными требованиями к внешнему виду пленки. Например, пленка должна быть глянцевой (или матовой), однородной, без расслаивания, морщин, оспин и посторонних включений. В проходящем свете на стекле пленка не должна иметь вкраплений.

Определение толщины покрытия

Для измерения толщины лакокрасочных покрытий на подложках из ферромагнитного материала (стальных, жестяных) применяется прибор – толщиномер магнитный КОНСТАНТА М1. Прибор представляет собой пружинный динамометр, снабженный шкалой и калибровочной планкой.

Движок может перемещаться относительно опорного корпуса со шкалой. Принцип действия прибора основан на измерении силы притяжения

магнита к ферромагнитному основанию. Величина силы притяжения магнита обратно пропорциональна толщине покрытия. Толщина покрытия считывается на шкале, расположенной на опорном корпусе, по положению указателя калибровочной планки, фиксируемой на движке винтом.

Для измерения толщины необходимо:

- Плотно прижать прибор опорным корпусом к покрытию изделия (магнит должен примагнититься к изделию);
- Медленно перемещать движок относительно шкалы упорного корпуса до момента отрыва магнита от покрытия. Момент отрыва фиксируется по удару оторвавшегося магнита по корпусу;
- Считать показания прибора на шкале по положению указателя калибровочной планки.

Испытания покрытий на изгиб

Изгиб покрытия косвенно характеризует его эластичность, т. е. свойство, обратное хрупкости. Сущность метода заключается в определении минимального диаметра стержня, при изгибании на котором окрашенной металлической пластинки не происходит разрушения лакокрасочного покрытия.

Испытания проводят с помощью прибора «Изгиб», представляющий собой станину с углублением в верхней части для установки металлических испытательных стержней цилиндрической формы и испытательной пластины шириной и диаметром кромки 1 мм. Испытуемый лакокрасочный материал наносят на алюминиевые пластинки шириной 20–30 мм и длиной 80–100 мм. Пластинку накладывают на стержень наибольшего диаметра (20 мм) покрытием наружу и плотно прижимая ее к стержню, плавно изгибают в течение 1–2 с на 180° вокруг стержня, затем покрытие в месте изгиба рассматривается на наличие трещин и отслаивания. Если дефекты отсутствуют, то производят изгибание пластинки каждый раз в другом месте последовательно от стержня большего диаметра к меньшему до тех пор, пока не будут обнаружены указанные выше дефекты. За результат испытания принимают минимальный диаметр стержня в мм, при изгибании образца на котором испытываемая пленка осталась неповрежденной.

Определение адгезии

Адгезия – способность лакокрасочных покрытий к прилипанию или прочному сцеплению с окрашиваемой поверхностью.

От величины адгезии зависят механические и защитные свойства покрытий. Для определения адгезии существуют три стандартных метода: метод решетчатых надрезов, метод параллельных надрезов с применением липкой ленты и количественный метод отслаивания.

Метод решетчатых надрезов (МРН). Для определения адгезии на подготовленном к испытанию покрытии при помощи бритвы или скальпеля делают по линейке на расстоянии 1–2 мм друг от друга не менее пяти параллельных и пяти перпендикулярных им надрезов до подложки. При этом образуется решетка из квадратов одинакового размера: 1x1 мм – для покрытий толщиной менее 60 мкм. Адгезию считают нормальной, если после получения решетки, покрытие не крошится и не отслаивается.

Метод параллельных надрезов (МПН) с применением липкой ленты. Этот метод позволяет более точно оценивать адгезию. На испытуемом покрытии скальпелем или лезвием делают не менее пяти параллельных надрезов до подложки на расстоянии 1 мм друг от друга. Перпендикулярно надрезам накладывают полоску липкой ленты размером 10x100 мм, один конец которой оставляют неприклеенным. Быстро отрывают ленту от покрытия и оценивают адгезию: баллом 1, если края надрезов гладкие, баллом 2 – при незначительном отслаивании покрытия (не более 0,5 мм) баллом 3 при отслаивании покрытия целыми полосами.

Определение прочности пленки при ударе

Сущность метода заключается в определении при помощи прибора У-1а максимальной высоты в сантиметрах, с которой свободно падает на окрашенную металлическую пластинку груз в 1 кг, не вызывая при этом механического разрушения лакокрасочной пленки.

Испытуемый лакокрасочный материал наносят в соответствии с указаниями стандарта или ТУ на металлические пластинки размером 80x100 или 70x150 мм. Пластинку с высохшим покрытием помещают на краску вверх на наковальню прибора У-1а под боек. С помощью стопорного винта груз устанавливают на заданной высоте (по шкале отсчета), нажимают на кнопку, освобождая груз, который свободно падает на боек, шарик которого (диаметром 8 мм) передает удар пластинке с покрытием, лежащей на наковальне.

После этого груз поднимают, вынимают пластинку и рассматривают состояние пленки в месте удара в лупу с четырехкратным увеличением. Если на поверхности покрытия отсутствуют разрушения (трещины, отслаивание, вмятины), испытание продолжают, постепенно увеличивая на 1–10 см высоту сбрасывания груза (до 50 см). Обычно в стандарте или технических условиях на продукт указана норма прочности пленки при ударе и при испытании груз сразу устанавливают на заданную высоту.

Прочность пленки при ударе выражают максимальной высотой (в сантиметрах), с которой свободно падает груз в 1 кг, не вызывая деформации металлической пластинки с нанесенным на нее лакокрасочным покрытием.

2. Пластические массы

Пластические массы (пластмассы, пластики), полимерные материалы, формуемые в изделия в пластическом или вязкотекучем состоянии обычно при повышенной температуре и под давлением. В обычных условиях находятся в твердом стеклообразном или кристаллическом состоянии. Помимо полимера могут содержать твердые или газообразные наполнители и различные модифицирующие добавки, улучшающие технологические и эксплуатационные свойства, снижающие стоимость и изменяющие внешний вид изделий (рис. 13).

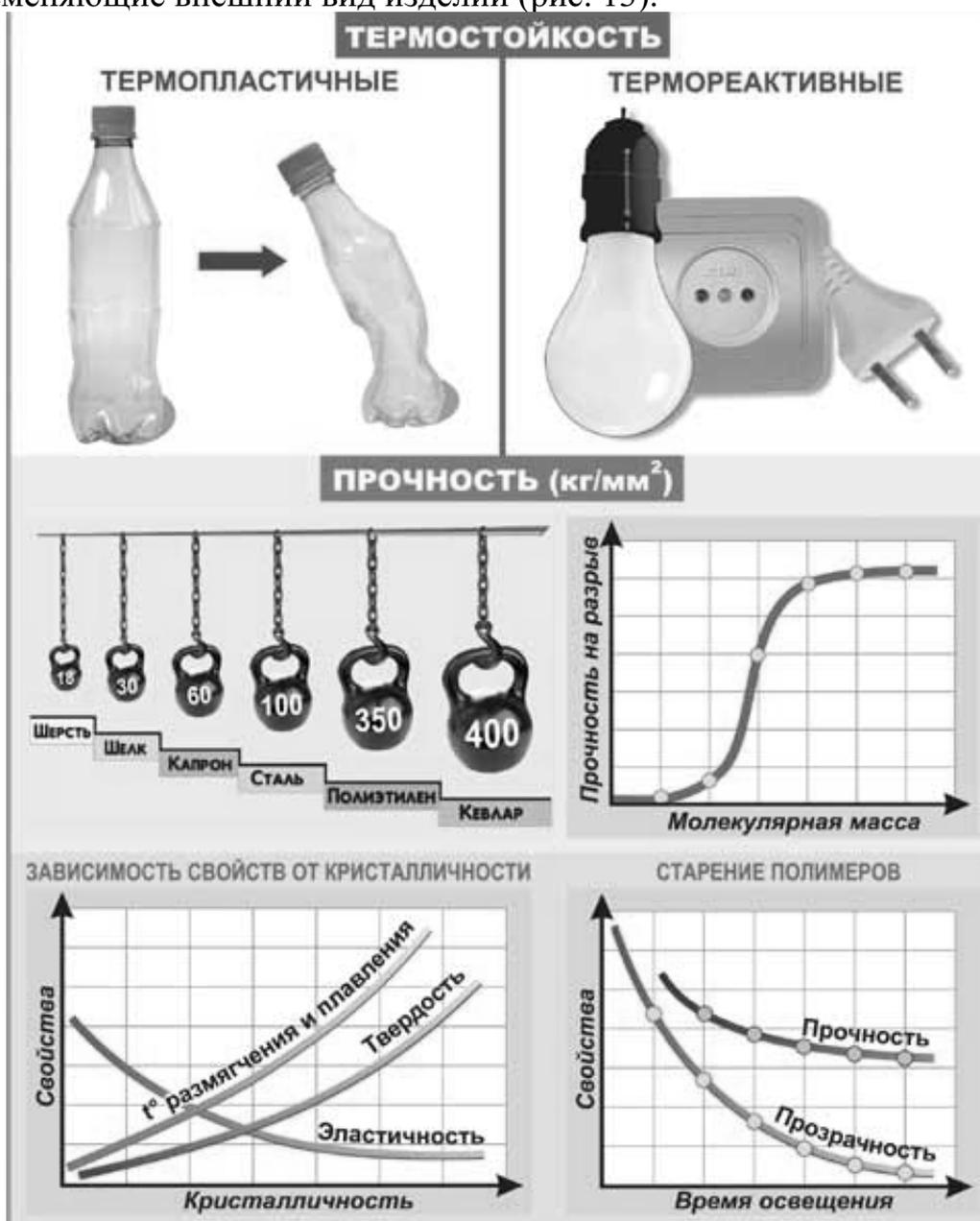


Рис. 13. Свойства полимеров

В зависимости от природы твердого наполнителя различают асбобластики, боропластики, графитопласты, металлополимеры, органопластики, стеклопластики, углепластики.

Пластические массы, содержащие твердые наполнители в виде дисперсных частиц различной формы (например, сферической, игольчатой, волокнистой, пластинчатой, чешуйчатой) и размеров, распределенных в полимерной матрице (связующем), называют дисперснонаполненными. Пластические массы, содержащие наполнители волокнистого типа в виде ткани, бумаги, жгута, ленты, нити и др., образующие прочную непрерывную фазу в полимерной матрице, называют армированными.

В пластических массах могут также сочетаться твердые дисперсные и непрерывные наполнители одинаковой или различной природы (так называемые гибридные, или комбинированные, наполнители). Содержание твердого наполнителя в дисперснонаполненных пластических массах обычно изменяется в пределах 30–70 % по объему, в армированных – от 50 до 80 %.

Пластические массы, содержащие в качестве наполнителя газ или полые органические либо неорганические частицы, относят к пенопластам, которые также могут быть дисперснонаполненными или армированными (рис. 14).

Модифицирующие добавки вводят в пластические массы в небольших количествах для регулирования состава, структуры и свойств полимерной фазы или границы раздела фаз полимер – наполнитель. Для регулирования вязкости на стадиях получения и переработки пластических масс используют инертные или активные растворители, разбавители и загустители, для снижения температур стеклования, текучести и хрупкости – пластификаторы, для повышения химической, термо- и светостойкости – антиоксиданты, термо- и светостабилизаторы, для снижения горючести – антипирены, для окрашивания – пигменты или красители, для снижения электризуемости – антистатики, для улучшения смачивания наполнителя и повышения адгезионного взаимодействия полимер – наполнитель используют ПАВ и аппретирующие средства. По типу полимерного компонента и характеру физических и химических превращений, протекающих в нем при получении и переработке и определяющих способ и условия последних, пластические массы подразделяют на два принципиально различных класса – термопласты и реактопласты.



Рис. 14. Виды пластмасс

Термопласты (ТП) – пластические массы на основе линейных или разветвленных полимеров, сополимеров и их смесей, обратимо переходящих при нагревании в пластическое или вязкотекучее состояние. Наиболее распространены ТП на основе гибкоцепных (главным образом карбоцепных) полимеров, сополимеров и их смесей – полиолефинов (полиэтилена, полипропилена, поли-4-метил-1-пентена), поливинилхлорида, полистирола, полиметилметакрилата, поливинилацетата, производимых в больших объемах и имеющих сравнительно низкую стои-

мость. Они обладают низкими температурами плавления и размягчения, тепло- и термостойкостью.

Особое место среди пластических масс на основе карбоцепных полимеров занимают фторопласты, для которых характерны высокие температуры плавления и уникальные химическую стойкость и термостойкость. В меньших масштабах используют ТП на основе гетероцепных полимеров, сополимеров и их смесей, например гибкоцепных алифатических и жесткоцепных ароматических простых и сложных полиэфиров, полиамидов, полиимидов и полиуретанов.

По фазовому состоянию несодержащие наполнителей (ненаполненные) ТП могут быть одно- и двухфазными аморфными, аморфнокристаллическими и жидкокристаллическими. К однофазным аморфным ТП относятся полистирол, полиметакрилаты, полифениленоксиды, которые эксплуатируются в стеклообразном состоянии и обладают высокой хрупкостью. По свойствам им близки стеклообразные аморфнокристаллические ТП, имеющие низкую степень кристалличности (менее 25 %), например поливинилхлорид, поликарбонаты, полиэтилентерефталат, и двухфазные аморфные ТП на основе смесей полимеров и привитых сополимеров, например ударопрочный полистирол, АБС-пластики, состоящие из непрерывной стеклообразной и тонкодиспергированной эластичной фаз. Деформационную теплостойкость таких ТП определяет температура стеклования, лежащая в интервале 90 – 220 °С.

Кристаллические ТП, имеющие высокую степень кристалличности (более 40–50 %) и низкую температуру стеклования, например полиолефины, фторопласты, полиформальдегид, алифатические полиамиды, обычно эксплуатируют при температурах выше температур стеклования, когда аморфные области находятся в эластичном состоянии. Их деформационную теплостойкость определяет температура плавления, лежащая в интервале 110–360 °С.

ТП на основе термотропных жидкокристаллических полимеров, например некоторых ароматических сложных эфиров и их сополимеров, состоят из изотропной и анизотропной фаз. Анизотропная фаза характеризуется самопроизвольной ориентацией выпрямленных макромолекул или их участков и оказывает так называемый эффект самоармирования. Их теплостойкость определяет температура плавления жидкокристаллической фазы, лежащая в пределах 200–250 °С.

Производят ТП в виде гранул или порошков. Для наполнения с целью снижения стоимости, повышения стабильности формы изделий и улучшения эксплуатационных свойств чаще всего используют коротковолокнистые наполнители органической или неорганической природы и минеральные порошки. Эти наполнители, а также модифицирующие

добавки вводят чаще всего при переработке – гранулировании ТП, реже на стадии синтеза полимера. При использовании непрерывных волокнистых наполнителей их пропитывают раствором или расплавом полимера. Применяют также методы пленочной, волоконной или порошковой технологии, в которых наполнитель сочетают с ТП, находящимся в форме пленки, волокна или порошка соответственно; на стадии формования изделий из таких пластмасс ТП расплавляются и наполнитель пропитывается ими.

В качестве газонаполненных ТП наиболее распространены пенополистирол и пенополивинилхлорид.

Ненаполненные и дисперснонаполненные ТП формируют в изделия и полуфабрикаты (например, прутки, профили, листы) литьем под давлением и экструзией, реже прессованием или спеканием. Изделия из листовых заготовок ТП, в том числе армированных непрерывными наполнителями, изготавливают штамповкой, вакуумным и пневмоформованием. Изделия и полуфабрикаты из ТП можно подвергать механической обработке (например, вырубке, резке), сварке, склеиванию и вторичной переработке. Для регулирования структуры ТП и остаточных напряжений в изделиях из них используют дополнительную термообработку (отжиг или закалку). Для снижения ползучести (особенно при повышенных температурах) ТП подвергают также химическому или радиационному сшиванию, приводящему к образованию пространственной сетки.

Реактопласты – пластмассы на основе жидких или твердых, способных при нагревании переходить в вязкотекучее состояние, реакционноспособных олигомеров (смола), превращающихся в процессе отверждения при повышенной температуре и(или) в присутствии отвердителей в густосетчатые стеклообразные полимеры, необратимо теряющие способность переходить в вязкотекучее состояние. По типу реакционноспособных олигомеров реактопласты подразделяют на фенопласты (на основе фенолоформальдегидных смол), аминопласты (на основе мочевино- и меламино-формальдегидных смол), эпоксиласты (на основе эпоксидных смол), эфиропласты (на основе олигомеров акриловых), имидопласты (на основе олигоимидов или смесей имидообразующих мономеров) и др. Молекулярная масса олигомеров, тип и количество реакционноспособных групп в них, а также природа и количество отвердителя определяют свойства реактопластов на стадиях их получения, переработки в изделия, а также эксплуатационные свойства изделий. Для регулирования технологических свойств реактопластов наиболее широко используют разбавители, загустители и смазки, а для модификации свойств в отвержденном состоянии – пластификаторы и эласти-

фицирующие добавки (например, жидкие каучуки, простые олигоэфир), которые вводят в олигомер.

Основные преимущества реактопластов по сравнению с термопластами – более широкие возможности регулирования вязкости, смачивающей и пропитывающей способности связующего; недостатки обусловлены экзотермическими эффектами, объемными усадками и выделением летучих веществ, при отверждении и связанными с этим дефектностью и нестабильностью формы изделий и их хрупкостью. Процессы формования изделий из реактопластов обычно более длительны и трудоемки, чем из термопластов. На предельных стадиях отверждения реактопласты не способны к повторному формованию и сварке. Соединение деталей из реактопластов производят склеиванием и механическими методами. При низких степенях отверждения реактопласты способны к так называемой химической сварке и при формовке одной детали к другой.

Пластические массы находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Непрерывно возрастает потребление пластических масс в строительстве. Это обусловлено не только уникальными физико-механическими свойствами полимеров, но также и их ценными архитектурно-строительными характеристиками. Основные преимущества пластических масс – лёгкость и сравнительно большая удельная прочность. Благодаря этому может быть существенно уменьшена масса строительных конструкций. Наиболее широко пластические массы (главным образом рулонные и плиточные материалы) используют для покрытия полов и других отделочных работ, герметизации, гидро- и теплоизоляции зданий, в производстве труб и санитарно-технического оборудования. Их применяют и в виде стеновых панелей, перегородок, элементов кровельных покрытий (в том числе светопрозрачных), оконных переплётов, дверей, пневматических строительных конструкций, домиков для туристов, летних павильонов.

Пластические массы занимают одно из ведущих мест среди конструкционных материалов машиностроения. Целесообразность их использования в машиностроение определяется, прежде всего, возможностью удешевления продукции. При этом улучшаются также важнейшие технико-экономические параметры машин – уменьшается масса, повышаются долговечность, надёжность и др. Из пластических масс изготавливают зубчатые и червячные колёса, шкивы, подшипники, ролики, направляющие станков, трубы, болты, гайки, широкий ассортимент технологической оснастки и др.

Основные достоинства пластических масс, обуславливающие их широкое применение в авиастроении, – лёгкость, возможность изменять

технические свойства в большом диапазоне. Наибольший прогресс в использовании полимеров достигнут при создании лёгких самолётов и вертолётов. Тенденция ко всё более широкому их применению характерна также для производства ракет и космических аппаратов, в которых масса деталей из пластических масс может составлять 50 % от общей массы аппарата. С использованием реактопластов изготавливают реактивные двигатели, силовые агрегаты самолётов (оперение, крылья, фюзеляж и др.), корпуса ракет, колёса, стойки шасси, несущие винты вертолётов, элементы тепловой защиты, подвесные топливные баки и др. Термопласты применяют в производстве элементов остекления, антенных обтекателей, при декоративной отделке интерьеров самолётов и др., пено- и сотопласты – как заполнители высоконагруженных трёхслойных конструкций.

Области применения пластических масс в судостроении очень разнообразны, а перспективы использования практически неограничены. Их применяют для изготовления корпусов судов и корпусных конструкций (главным образом стеклопластики), в производстве деталей судовых механизмов, приборов, для отделки помещений, их тепло-, звуко- и гидроизоляции.

В автомобилестроении особенно большую перспективу имеет применение пластических масс для изготовления кабин, кузовов и их крупногабаритных деталей, т. к. на долю кузова приходится около половины массы автомобиля и около 40 % его стоимости. Кузова из пластических масс более надёжны и долговечны, чем металлические, а их ремонт дешевле и проще. Однако пластические массы не получили ещё большого распространения в производстве крупногабаритных деталей автомобиля, главным образом из-за недостаточной жёсткости. Наиболее широко пластические массы применяют для внутренней отделки салона автомобиля. Из них изготавливают также детали двигателя, трансмиссии, шасси. Огромное значение, которое пластические массы играют в электротехнике, определяется тем, что они являются основой или обязательным компонентом всех элементов изоляции электрических машин, аппаратов и кабельных изделий. Пластические массы часто применяют и для защиты изоляции от механических воздействий и агрессивных сред, для изготовления конструкционных материалов и др.

Широкий спектр применения пластические массы находят в странах с развитым сельским хозяйством. Их используют при строительстве культивационных сооружений, для мульчирования почвы, дражирования семян, упаковки и хранения сельскохозяйственной продукции и т.д. В мелиорации и сельском хозяйстве водоснабжении полимерные плёнки служат экранами, предотвращающими потерю воды на фильтрацию

из оросительных каналов и водоёмов; из пластических масс изготавливают трубы различного назначения, используют их в строительстве водохозяйственных сооружений и др.

В медицинской промышленности применение пластических масс позволяет осуществлять серийный выпуск инструментов, специальной посуды и различных видов упаковки для лекарств. В хирургии используют пластмассовые клапаны сердца, протезы конечностей, ортопедические вкладки, тьюторы, стоматологические протезы, хрусталики глаза и др.

2.1. Исследование пластических масс

Исходные реактивы:

1. Образцы пластмасс
2. Вода
3. Щелочь
4. Кислота
5. Органический растворитель

Необходимые приборы:

1. Электроплитка
2. Песчаная баня
3. Фарфоровые тигли
4. Ножницы
5. Пробирка
6. Спиртовка
7. Щипцы
8. Цилиндр
9. Термометр

Работа состоит из нескольких этапов:

Определение плотности. Взвесить образцы пластмассы, не содержащие пузырей, определить их объем по вытеснению воды или путем непосредственного измерения и вычислите плотность (в г/см³), пользуясь формулой:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \text{где: } m - \text{масса образца, г; } V - \text{объем образца, см}^3.$$

В случае смесей различных типов пластмасс или пластмасс с добавками (наполнителями), полученные значения могут колебаться в некоторых пределах.

Проба на плавление. Сначала выясните, плавится ли исследуемая пластмасса вообще. Для этого внесите ее в струю горячего воздуха, нагретого горелкой. В зависимости от того, что будет происходить с пластмассой, Вы сможете отнести ее к термо- или реактопластам.

Температура размягчения и текучести. Вставьте пробы пластмассы – лучше всего полоски длиной 5–10 см и шириной 1 см – в фарфоровый тигель, заполненный сухим песком. Вставьте термометр в песок и постепенно нагрейте тигель. Когда полоски согнутся, по показаниям термометра заметьте температуру размягчения. Аналогично можно оп-

ределить и температуру текучести, т. е. тот интервал температуры, в котором пластмассы приобретают текучесть.

Проба на сгорание. Возьмите тигельными щипцами образец пластмассы и поместите его ненадолго в верхнюю часть высокотемпературной зоны пламени горелки. Выньте пластмассу из пламени и посмотрите, будет ли она гореть дальше. При этом обратите внимание на цвет пламени; заметьте, образуется ли копоть или дым, потрескивает ли огонь, плавится ли пластмасса с образованием капель. Ошибки в определении типа полимера могут возникать из-за того, что Вы исследуете не чистую смолу, а с добавками — пластификаторами и наполнителями. К сожалению, свойства этих добавок иногда оказываются заметнее свойств чистого полимера.

Исследование продуктов разложения. В маленьких пробирках нагрейте измельченные пробы различных пластмасс и обратите внимание на запах, цвет и реакцию на лакмусовую бумагу образующихся продуктов разложения. (Нюхать осторожно! Некоторые пластмассы, например политетрафторэтилен, образуют ядовитые продукты разложения).

Химическая стойкость. Пробы пластмасс погрузите в разбавленные и концентрированные растворы кислот и щелочей на холоду или при нагревании, обработайте органическими растворителями и таким образом испытайте их на химическую стойкость. Для изучения набухания вырежьте прямоугольный кусочек пластмассы и острым скальпелем сделайте тонкий срез. Полученную тонкую пленку раздвойте. Половину этой пленки погрузите в пробирку с соответствующей жидкостью. Исследуйте набухание в различных жидкостях: в воде, кислотах, щелочах, бензоле, толуоле и др. Пробирки оставьте на 5 дней. Чтобы жидкость меньше испарялась, заткните пробирки кусочками ваты.

Используя таблицу 2 установите наименование исследуемого образца. Приведите его структурную формулу, опишите кратко методы получения и области применения.

Таблица 2

Свойства некоторых пластических масс

Химическое наименование	Плотность, г/см ³	Проба на плавление	t разм./ t текуч., °С	Проба на сгорание	Свойства продуктов разложения				
					Поведение в пламени	Окраска пламени	Цвет	Реакция	
								рН>7	рН<7
Поливинилхлорид	1,3–1,38	+	75–77/ 140–180	Зеленоватое	Белые пары	–	+	НСI	
Полистирол	1,05–1,09	+	80–100/ < 160	Желтое, светящееся; коптящее	Пары, тяжелее воздуха	–	+	Сладковатый цветочный	
Полиамид	1,13	+	203/ <203	Голубоватое с желтой каймой	Коричневый	+	–	Паленых волос	
Полиэтилен	0,92–0,96	+	105–130/ 120–160	Голубоватое, потом желтое	Белый	–	–	Парафин	
Полиметакрилат	1,18	+	130–150/ 175–190	Желтое, слабо коптящее	Бесцветный	+ на-чало	+ ко-нец	Фруктовый, сладковатый	
Поливинилацетат	1,16–1,18	+	40–180/ –	Голубое с желтой верхушкой, коптящее	Белый	–	+	Уксуса	
Полиэфир	–	+	Разлагается, темнеет	Светящееся, коптящее	Бело-коричневый	–	–	Сладковатый	
Полиуретан	–	+	Разлаг., темнеет	Светящееся	Бело-коричневый	+	–	Резкий, неприятный	
Фенопласты	1,25–1,7	–	–	Желтое	Различный	+	+	Фенола, формальдегида	
Аминопласты	–	–	–	Желтоватое	Белый	+	–	Запах рыбы, аммиака	

Пример обработки экспериментальных данных

Определение плотности. В цилиндр наливаем 20 мл воды, и помещаем туда взвешенный кусочек пластмассы массой 1,31 г. Объем воды в цилиндре увеличился на 1 мл, следовательно, плотность исследуемого пластмасса составит: $1,31 / 1 = 1,31 \text{ г/см}^3$.

Проба на плавление. При внесении в струю горячего воздуха образец плавится.

Температура размягчения: установить не удалось.

Температура текучести: 150 °С.

Проба на сгорание: горит с трудом, цвет пламени – зеленый.

Исследование продуктов разложения: при нагревании образца в пробирке образуются клубы белого дыма, реакция на лакмус продуктов разложения кислая, запах продуктов разложения раздражает слизистую носа.

Химическая стойкость: не растворим в воде, кислоте и спирте, ограниченно растворим в бензоле, растворим в циклогексаноне.

Полученные характеристики исследуемого образца сведем в таблицу.

Свойства пластмасс

Плотность, г/см ³	Проба на плавление	t разм./ t текуч. °С	Проба на сгорание		Свойства продуктов разложения			
			Поведение в пламени	Окраска пламени	Цвет	Реакция		Запах
						pH<7	pH>7	
1,31	+	н.уст./ 150	горит с трудом	зеленоватая	белый	+		кислый

Сопоставив экспериментальные данные с литературными, делаем вывод о том, что образец является поливинилхлоридом (ПВХ).

3. Химические волокна

Волокна, формируемые из органических природных или синтетических полимеров, объединены под общим названием *химические волокна*. В зависимости от типа исходного сырья химические волокна делят (рис. 15):

- синтетические (из синтетических полимеров);
- искусственные или полусинтетические (из природных полимеров).

Иногда к химическим волокнам относят также волокна, полученные из неорганических соединений (металлические, стеклянные, базальтовые, кварцевые).



Рис. 15. Классификация полимеров и полимерных материалов

Химическая природа волокон определяет их устойчивость, способность к окрашиванию и набуханию. В свою очередь, способность к набуханию влияет на электрические свойства и на прочность во влажном состоянии. Теплоизолирующие свойства определяются общим строением волокон и состоянием поверхности. В самом деле, волокна с гладкой поверхностью прилегают друг к другу плотнее, чем извитые волокна типа шерсти, которые могут закручиваться в клубок или завиваться спиралью. Следовательно, в тканях из нитей с гладкой поверхностью, не может содержаться много воздуха, то есть они будут менее теплыми.

Часто даже по внешнему виду ткани можно сказать, из какого волокна она изготовлена. На рисунке 16 видно, что поверхность различных волокон выглядит по-разному. Причем снаружи под микроскопом синтетические волокна очень похожи на «полусинтетические», но на срезе они выглядят иначе.

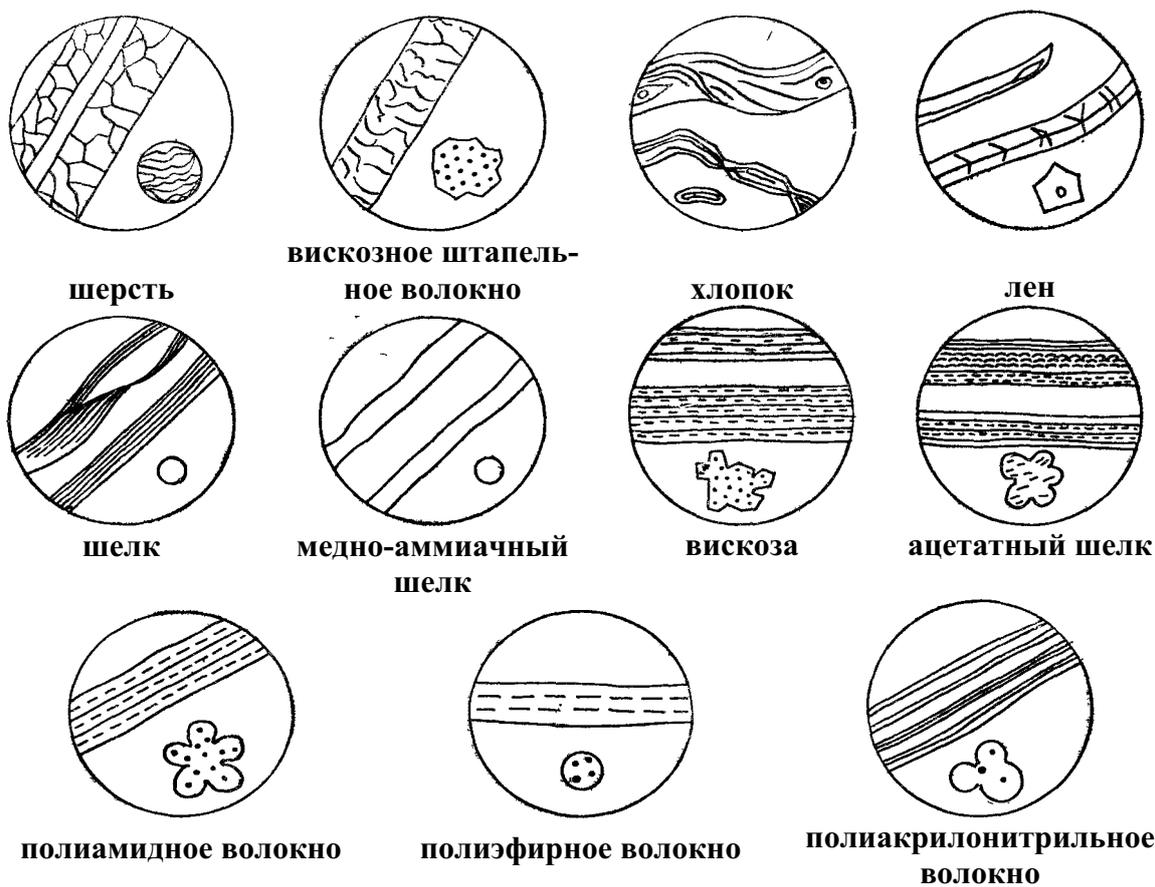


Рис. 16. Поверхность и поперечное сечение синтетических волокон под микроскопом

Химические волокна имеют в основном текстильное назначение и должны характеризоваться очень большим отношением длины к диаметру (не менее 10000), а также высокой прочностью (до 10 ГПа), большим относительным удлинением (до 500–600 %), эластичностью, быстрым исчезновением деформаций.

На предприятиях химических волокон вырабатываются: комплексные нити, которые могут быть подразделены на две большие группы – *текстильные и технические*, состоят из двух или более одиночных тонких волокон большой длины, соединенных между собой скручиванием или склеиванием; *штапельное волокно*, представляющее собой короткие отрезки одиночных (элементарных) тонких волокон; *монопить* (моноволокно) – одиночная нить большой длины.

Огромное значение химических волокон очевидно. В самом деле, если затраты труда на изготовление синтетического полиамидного шелка принять за 100 %, то для искусственного вискозного шелка они составят 60 %, для шерсти 450 %, а для натурального шелка еще больше – 25000 %. Шерсть на овце за 3 месяца отрастает в среднем на 30 мм. А на заводе химического волокна прядильная машина за 1 минуту вытягивает до 5000 м нити.

К синтетическим волокнам относятся: полиамидные, полиакрилонитрильные, полиэфирные, перхлорвиниловые, полиолефиновые волокна.

Полиамидные волокна, во многих отношениях превосходящие по качеству все природные и искусственные волокна, завоевывают все большее и большее признание. К наиболее распространенным полиамидным волокнам, выпускаемым промышленностью, относятся капрон, нейлон и энант.

Капрон – волокно, получаемое из поликапроамида, образующегося при полимеризации капролактама (лактама аминокaproновой кислоты). Капролактамы перед полимеризацией расплавляют. Для предотвращения окисления лактама процесс полимеризации протекает при 15–16 кгс/см² при температуре около 2600°C, проводят в атмосфере азота. Образовавшийся в результате полимеризации капролактама полимер застывает в белую роговидную массу, которую затем измельчают и обрабатывают водой при повышенной температуре для измельчения не прореагировавшего мономера и образовавшихся димеров и тримеров.

Для формирования волокна капрона высушенный полимер загружают в закрытые стальные аппараты, снабженные решетками, на которых он расплавляется при 260–2700°C в атмосфере азота. Отфильтрованный под давлением сплав поступает в фильеры. Образующиеся после выхода из фильеры волокна охлаждают в шахте и наматывают на

бобины. Сразу с бобин пучок волокон направляют на вытяжку, крутку, промывку и сушку.

Волокно капрон по внешнему виду напоминает натуральный шелк; по прочности оно значительно превосходит его, но несколько менее гигроскопично. Это волокно находит широкое применение для изготовления высокопрочного корда, тканей, чулочных и трикотажных изделий, канатов, сетей и др.

Волокно *нейлон* (анид) получается из полиамида – продукта поликонденсации так называемой соли гексаметилендиаминадипинат (АГ). Полиамид, полученный в результате поликонденсации соли АГ, в расплавленном виде продавливают через щелочное отверстие в ванну с холодной водой. Застывшую смолу сушат, измельчают, плавят и из расплава формируют волокно.

Полиамидное волокно – энант, отличается эластичностью, светостойкостью и прочностью. Энант получается поликонденсацией ω -аминоэнантовой кислоты. Технологические процессы получения волокон капрон и энант схожи между собой.

Наибольшее значение из полиэфирных волокон имеет волокно *лавсан*, выпускаемое в различных странах под названием «терилен», «дакрон» и др. Лавсан – синтетическое волокно, получаемое из полиэтилентерефталата. Исходным сырьем для производства полиэтилентерефталата служит диметилтерефталат (диметиловый эфир терефталевой кислоты) или терефталевая кислота. Крупнейшие зарубежные фирмы применяют в качестве исходного мономера не диметилтерефталат, а терефталевую кислоту высокой степени очистки, что дает возможность исключить из технологического процесса громоздкую стадию переэтерификации и, в связи с этим, значительно удешевить стоимость всего технологического процесса. Полученный полиэфир выливают из реактора в виде ленты в осадительную ванну с водой или барабан, где он затвердевает. Затем его измельчают, сушат и формируют на машинах, аналогичных применяемым в производстве капрона. Волокно лавсан очень прочно, упруго, тепло- и светостойко, устойчиво к атмосферным воздействиям, к действию химических веществ и истиранию. Будучи похоже по внешнему виду и ряду свойств на шерсть, оно превосходит ее по носкости и значительно меньше мнется. Волокно лавсан добавляют к шерсти для изготовления не мнущихся высококачественных тканей и трикотажа. Лавсан применяется также для транспортерных лент, ремней, парусов, занавесей и др.

3.1. Получение медно-аммиачного волокна

Исходные реактивы:

1. Дистиллированная вода
2. Сульфат меди (порошок)
3. Гидроксида натрия
4. Аммиак
5. Целлюлоза

Необходимые приборы:

1. Колба
2. Бюретка
3. Мерный стакан
4. Пинцет
5. Штатив
6. Рамка из стеклянной трубки
7. Фильтра
8. Осадительная ванна

Получение волокна проводят с использованием специального лабораторного оборудования (рис. 17). В химический стакан наливают 20 мл дистиллированной воды и добавляют измельченный в тонкий порошок

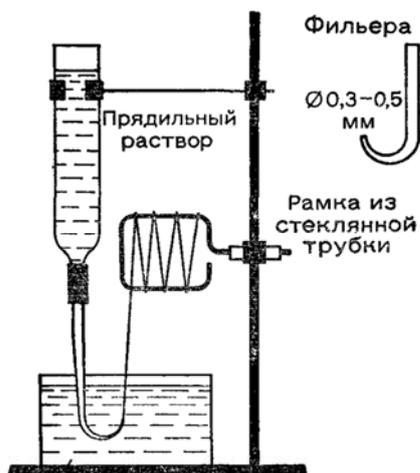


Рис. 17. Лабораторная установка для изготовления медно-аммиачного волокна

сульфат меди до тех пор, пока он, не смотря на перемешивание, не перестанет растворяться. 10 мл полученного насыщенного раствора разбавляют 100 мл воды. Затем из бюретки по каплям при перемешивании добавляют 30 % раствор гидроксида натрия до щелочной реакции (проверяют по лакмусовой бумаге).

Затем, оставшиеся 10 мл сульфата меди без разбавления смешивают с 10 мл 25 % водного раствора аммиака. К полученному раствору добавляют 30 % раствор гидроксида натрия столько, сколько добавили раствора сульфата меди к первой порции. Обычно щелочи расходуеться 0,2 – 0,3 мл. Полученный раствор

имеет синюю окраску.

Далее в растворе растворяют 1 г ваты и оставляют полученный довольно вязкий раствор на 10 минут. Если, по истечении времени, целлюлоза растворилась не полностью, то раствор фильтруют через стекловату.

Кусочком резинового шланга соединяют фильеру с сосудом, в котором должен находиться прядильный раствор (рис. 17). Под фильерой ставят кристаллизатор – широкую плоскую чашу – и заполняют его 20–30 % раствором щелочи. Кристаллизатор послужит осадительной ванной.

В сосуд, соединенный с фильтрой, наливают прядильный раствор и ждут, пока из отверстия не выйдет первая капля. После этого опускают фильеру в осадительную ванну и пинцетом медленно вытягивают из фильеры образующуюся нить.

Полученную нить нужно выдержать еще 2 мин в осадительной ванне. Затем промыть в стакане с чистой водой и для удаления меди обработать 2 % серной кислотой до обесцвечивания. После вновь промыть водой и высушить.

3.2. Получение ацетатного волокна

Исходные реактивы:

1. Дистиллированная вода
2. Ацетат целлюлозы (фотопленка)
3. Ацетон

Необходимые приборы:

1. Стакан
2. Шприц
3. Штатив
4. Рамка из стеклянной трубки
5. Электроплитка

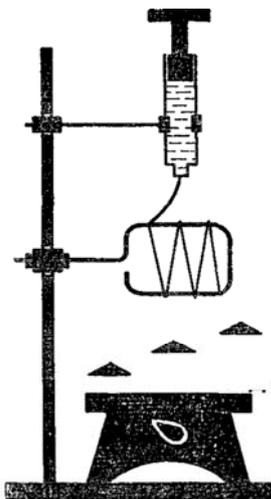


Рис. 18. Лабораторная установка для изготовления ацетатного волокна

Берут фотопленку и удаляют с нее бромосеребряный желатиновый слой. При выдерживании пленки в горячей воде он набухает и легко снимается. После этого проверяют растворимость пленки в ацетоне. Смешивают ацетат целлюлозы с таким количеством ацетона, чтобы получилась густая каша. Полученную массу очень медленно выдавливают из шприца без иглы, осторожно наматывают полученную нить на рамку из изогнутой стеклянной палочки и высушивают.

Сушку можно ускорить при обработке умеренно подогретым воздухом. Для этого можно использовать, например, электрическую плитку с закрытым нагревательным элементом, как показано на рисунке 18. (Ни в коем случае не применять источник открытого огня!).

Обработка экспериментальных данных включает описание схемы установки и метод получения, а также описывают внешний вид, свойства и применение полученного волокна.

4. Синтетические красители

Красители синтетические – вещества для окраски различных материалов, получаемые методом органического синтеза, которые представляют собой главным образом окрашенные соединения, некоторые же являются бесцветными соединениями.

Красители - это цветные органические соединения, применяемые для окраски текстильных материалов, кожи, мехов, бумаги, пластмасс, резин, древесины и прочего.

К ним относятся также бесцветные соединения, из которых окрашенные вещества образуются после нанесения на материал, например красители для холодного крашения, а также отбеливатели оптические.

Природные красители - ализарин, индиго и другие - добывались с глубокой древности из растений, реже из животных организмов.

Первые *синтетические красители* получены в 1856 независимо польским химиком Я. Натансоном (фуксин) и английским химиком У. Г. Перкином (мовеин), а в 1857 г. начато промышленное производство мовеина.

Термин «краситель» был введен в 1908 г. А.Е. Порай – взамен ранее применявшихся терминов «краска» и «пигмент». Красители (в узком смысле этого слова) преобразуют поглощенную световую энергию в тепловую и передают ее в окружающую среду в виде тепла, в результате чего в спектре отраженного света появляются пробелы, обуславливающие при воздействии отраженных лучей на зрительный аппарат человека ощущение цвета (табл. 3).

Таблица 3

Характеристика поглощаемых лучей

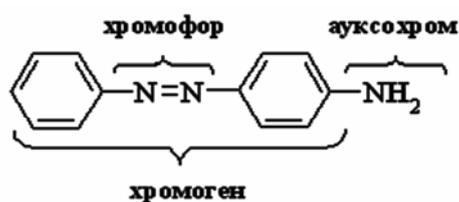
Цвет поглощаемых лучей (основной)	Длина волны, нм	Видимый цвет тела (дополнительный)
Фиолетовый	390–435	желто-зеленый
Синий	435–480	желтый
Голубой	480–490	оранжевый
Сине-зеленый	490–500	красный
Зеленый	500–560	пурпурный
Желто-зеленый	560–580	фиолетовый
Желтый	580–595	синий
Оранжевый	595–605	голубой
Красный	605–730	сине-зеленый
Пурпурный	730–780	зеленый

Совместное действие электромагнитных излучений в интервале от 400 до 760 нм вызывает ощущение белого света, а раздельное действие узких пучков излучений или совокупности излучений, оставшихся после изъятия (поглощения) некоторых из них – окрашенного.

Окраска возникает при поглощении веществом света в интервале длин волн $\lambda = 400-800$ нм (рис. 19). Этим длинам волн отвечает энергия 71–36 ккал/моль. Поглощаемая энергия расходуется на возбуждение внешних электронов: эти электроны переходят на более высокую (обычно разрыхляющую) орбиталь. Возбужденная молекула может далее путем перераспределения энергии диссоциировать или вернуться в основное состояние с излучением (флуоресценция или фосфоресценция) или без излучения.

Для появления окраски необходимо также присутствие в соединении достаточно длинной открытой или замкнутой системы сопряженных кратных связей и связанных с ней электронодонорных и (или) электроноакцепторных заместителей.

Молекула красителя состоит из хромогенной и ауксохромной групп. Хромогенная группа представляет собой несколько радикалов, соединённых с хромофорной группой (это всегда ненасыщенные соединения).



хромофор: $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}$, $>\text{C}=\text{O}$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{CH}=\text{CH}$

ауксохром: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $\text{R}-\text{SH}$

Рис. 20. Структура молекулы красителя

Для усиления окраски и появления способности окрашивать волокно в молекулу хромогена вводят ауксохромную группу (рис. 20), которая не только влияет на окраску, но и в следствие своего кислого или основного характера повышает сродство красителя к волокну.

Первый в мире патент на получение синтетического красителя из каменноугольной смолы был выдан восемнадцатилетнему Вильяму-Генри Перкину. За сходство с окраской цветка мальвы Перкин назвал этот краситель мовеином.

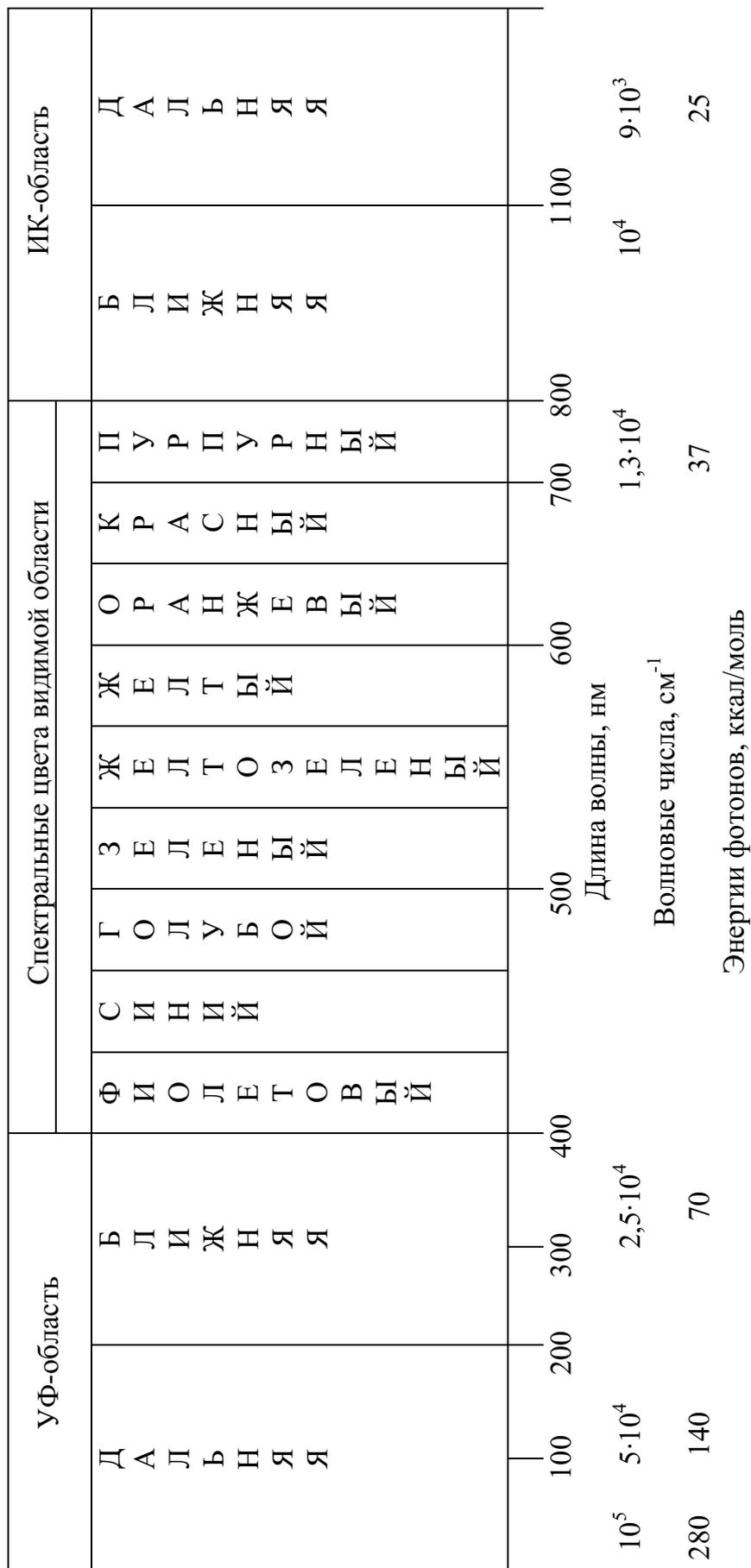
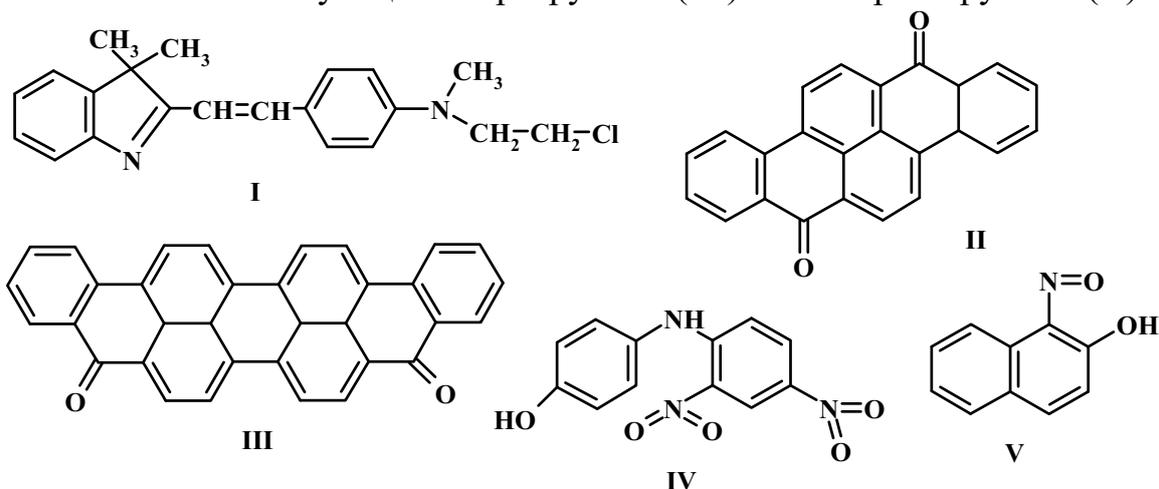


Рис. 19. Область электронных спектров

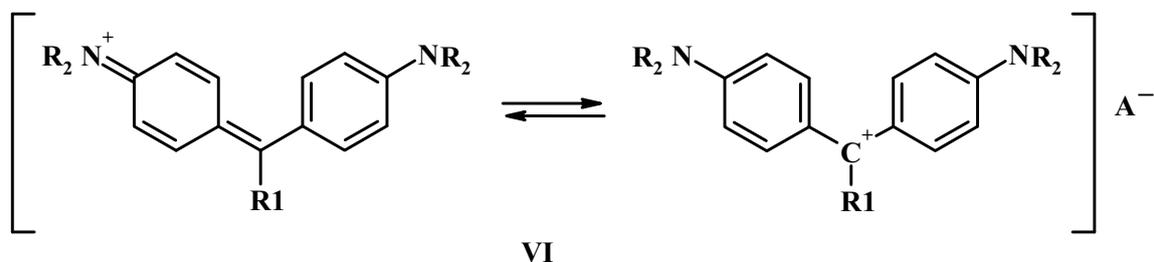
Синтетические красители, производство которых было начато в 1857 г, практически полностью вытеснили из промышленной практики природные красители, при этом наиболее ценные природные красители, такие как ализарин и индиго, стали объектами промышленного производства.

Уполиметиновых красителей (метиловые красители) хромофорная система состоит из цепи свободных или замещенных метиновых групп с электронодонорным и электроноакцепторным заместителями на концах, причем заместители и часть метиновых групп могут входить в состав ароматич. или гетероциклич. остатков, например краситель катионный розовый 2С (I). Хромофорная система антроновых красителей построена из шести и более конденсир. ароматич. колец с двумя сопряженными электроноакцепторными заместителями (карбонильные группы); таковы дибензопиренхинон (II), антантрон, пирантрон, виолантрон (III), изодибензантрон, образующие отдельные группы полициклических кубовых красителей.

Для хромофорных систем нитро- и нитрозокрасителей характерно наличие ароматического ядра с каким-либо электронодонорным заместителем и соответствующей нитрогруппой (IV) или нитрозогруппой (V).



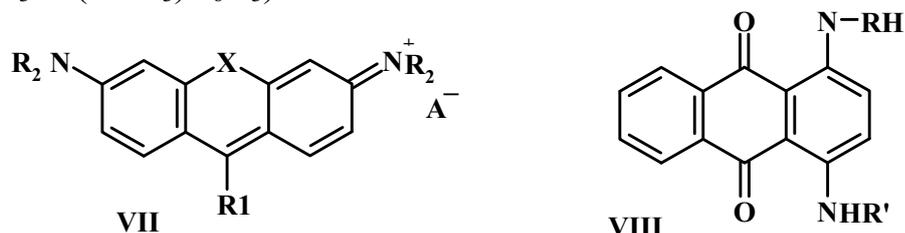
Хромофорная система арилметановых красителей – мезомерный катион:



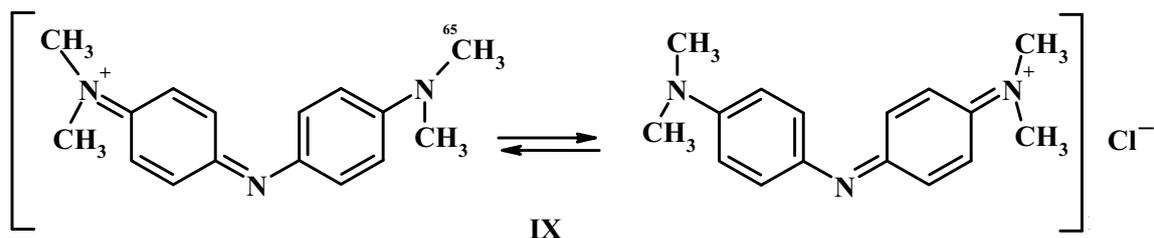
Противоион A^- (например, SO_3^- или COO^-) может быть также ковалентно связан с молекулой красителя. Если R' – неароматический ос-

таток, красители называют диарилметановыми, например аурамин (VI; R=CH₃, R'=NH₂), если ароматический – триарилметановыми, например малахитовый зеленый (R=CH₃, R'=C₆H₅). Отдельные группы арилметановых – ксантеновые красители (например, VII; X=O) и акридиновые красители (VII; X = NH); особую подгруппу последних составляют хи-накридиновые пигменты.

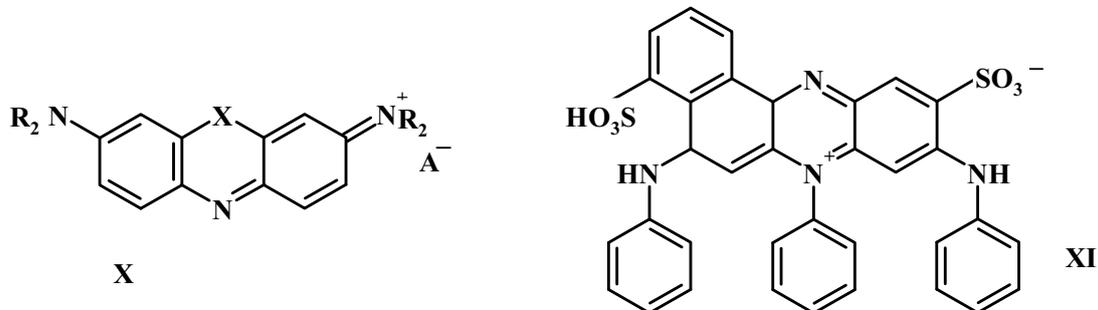
Хромофорная система антрахиноновых красителей – ядро антрахинона, содержащее в бензольных кольцах не менее одного электронодонорного заместителя, например катионный синий 4К (VIII; R=CH₃, R'=(CH₂)₂N(C₂H₅)₂CH₃), кислотный зеленый антрахиноновый (VIII; R=R'=4-CH₃-2-(HSO₃)C₆H₃).



Хромофорная система хинонимовых красителей – мезомерный катион, например, как в зеленом Биндшедлера (IX).

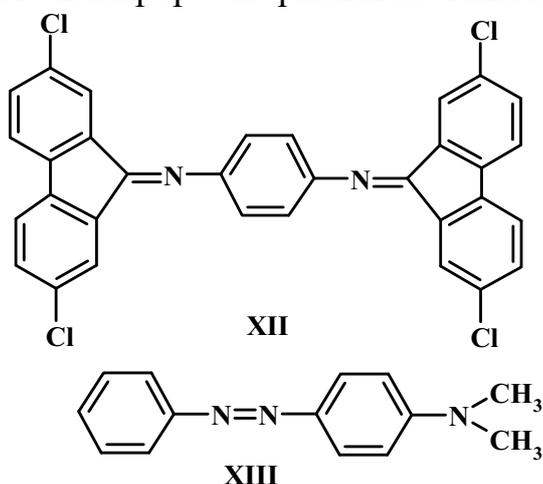


В отдельных группах хинониминовых красителей ароматические остатки в орто, орто'-положениях к центральному атому N связаны гетероатомами – это оксазиновые красители (X, X=O), тиазиновые (X; X=S) и диазиновые красители (X; X=NH; см. Азиновые красители). Противоион A⁻ может образовывать с молекулой красителя ковалентную связь, как в кислотном темно-голубом (XI).

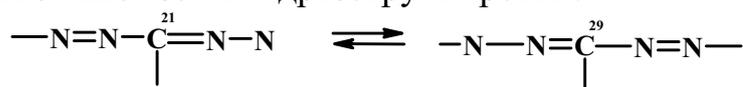


К диазиновым красителям относятся синиеиндулины, продукты окисления анилина, пигменты глубоко-черный и анилиновый черный.

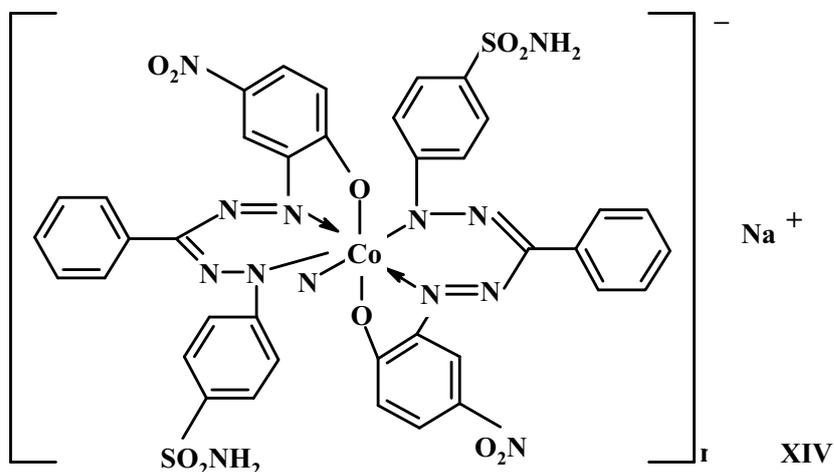
Хромофорные системы азометиновых красителей и самого многочисленного по числу представителей класса – азокрасителей – содержат одну или несколько соответствующих азометиновых групп $=C=N-$ и азогрупп $-N=N-$, например оранжевый дисазометиновый краситель (XII) и моноазокраситель жирорастворимый желтый Ж (XIII).



В молекулах формазановых красителей хромофорная система включает сопряженные азо- и гидразогруппировки:

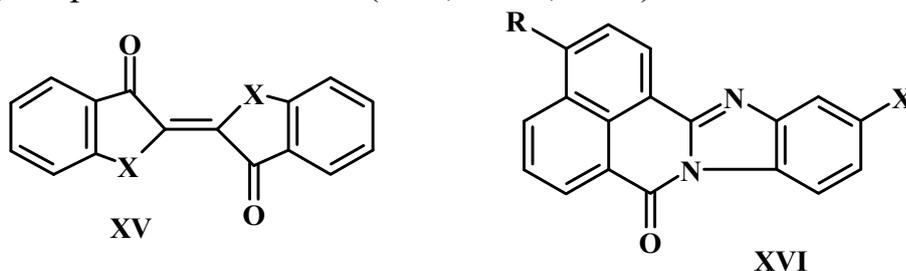


Эти красители применяют главным образом в виде комплексов с металлами, например XIV – оливковый краситель.



В хромофорной системе индигоидных красителей имеется один или два гетероциклических остатка, в большинстве случаев индола или бензотиофена. Она отличается отчетливо выраженной способностью к внутримолекулярной поляризации (ионизации), обуславливающей достаточно глубокий цвет при сравнительно малой цепи сопряжения, напр. синий у индиго (XV; $X=NH$), синевато-красный у

тиоинднго красного С (XV; X=S). Имеются красители, хромофорные системы которых состоят из гетероциклов, конденсированных с ядром антрахинона или антрона – антрахиноназольные, нафтоакридоновые, нафтохиноксалиновые, антрапиридоновые, бензоперимидиновые, пирозолантроновые и многие другие. Хромофорные системы *периноновых красителей* включают периариленовые остатки, конденсированные с гетероциклами, например дисперсный желтый 43 ПЭ (XVI; X=H, R=C₆H₅CO), капрозол желтый 43 (XVI; X=Cl, R=H).



Хромофорная система *макрогетероциклических красителей*, из которых наиболее важны фталоцианиновые, построена из ароматических или гетероциклических остатков, связанных в единый макрогетероцикл мостиками из атомов С или гетероатомов. В основном красители этого класса применяют в виде комплексов с металлами.

На мировом рынке выпускается более 5000 различных красителей, основная часть их предназначена для расцветки волокнистых материалов. Необходимость большого числа красителей определяется не только разнообразием цветов и оттенков, а и различием в свойствах окрашиваемых материалов, методах нанесения окраски, условиях службы окрашиваемых изделий, значительной разницей в стоимости красителей, что стимулирует в ряде случаев практику применения менее прочных, но дешевых красителей.

По техническим свойствам и областям применения красители делятся на: прямые, сернистые, водорастворимые производные сернистых красителей, кубовые, водорастворимые производные кубовых красителей, протравные красители для хлопка, компоненты, образующие красители на волокне, красители для полушерсти, кислотные, красители для кожи и меха, оптически отбеливающие препараты, пигменты и лаки.

В пределах каждой группы красители различаются по цветам получаемых окрасок на желтые, золотисто-желтые, красно-фиолетовые, синие, коричневые, серые, сине-черные, черные.

Анилин, основной структурный компонент анилиновых красителей. На его основе можно получать органические соединения, обладающие яркой и разнообразной окраской, и пригодные для окрашивания.

После того, как Рунге обнаружил анилин в каменноугольной смоле, он синтезировал первый краситель из каменноугольной смолы – розоловую кислоту. В 1856 г. Перкин синтезировал яркий фиолетовый краситель – мвеин, а в 1857 г. Верген синтезировал фуксин.

В конце XIX века, следуя запросам промышленности, стремительно развивалась органическая химия, были созданы анилиновый черный, голубой, желтый, оранжевый и другие красители.

Анилинокрасочная промышленность позволила отказаться от дефицитного и дорогого природного сырья (индиго, марена, кошениль, пурпур). Первоначально анилиновые красители использовались в основном в текстильной промышленности, и в 1913 г. их потребление составило 11,9 тыс. т. Производство было сосредоточено преимущественно в Германии и России. Со временем понятие «анилиновые красители» стало употребляться неправильно, его распространили на органические синтетические красители вообще.

Анилиновые красители широко использовались в промышленном производстве с 1860-х гг., несмотря на то, что многие из них непрочны, разрушаются от воздействия света и воды. Исключением является очень стойкий краситель — анилиновый черный.

Анилиновый черный (азиновый краситель) – это популярный краситель хиноидного строения, представляющий собой смесь веществ, строение которых не установлено. При крашении и печатании тканей (хлопчатобумажных и вискозных штапельных) анилиновый черный образуется непосредственно на волокне: смесь солянокислого анилина, окислителя (NaClO_3 или $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и катализатора, например $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, CuS , VOCl_3 или $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, наносят на ткань (плюсованием или печатанием), обрабатывают паром (98–102 °С) и дополнительно окисляют $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Окисление проводят при pH 3,5–4,0. Глубокая черная окраска, не достигаемая при использовании других классов красителей, устойчива к воздействию окислителей, восстановителей, кислот, света, к мокрым обработкам. При окислении анилина в растворе получают пигмент глубоко-черный. В виде порошка его применяют для крашения пластмасс, изготовления копировальной бумаги, краски для лент пишущих машин, лакокрасочных материалов.

Мовеин (от французского mauve – мальва), красновато-фиолетовый диазиновый краситель. Получается окислением технической смеси анилина и изомерных толуидинов действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Выпускался в виде сернокислой соли под различными торговыми названиями, например розолин, анилиновый фиолетовый. Применялся для крашения шелка и шерсти в яркий красно-фиолетовый цвет. Окраски недостаточно свето-

прочны. Мовеин – первый промышленный синтетический краситель, положивший начало развитию анилиноокрасочной промышленности.

4.1. Получение анилинового черного

Исходные реактивы:

1. Дистиллированная вода
2. Соляная кислота (конц.)
3. Бихромат калия
4. Анилин

Необходимые приборы:

1. Колба коническая
2. Термостойкий стакан
3. Фильтр Шота
4. Электроплитка
5. Сушильный шкаф

В пробирке к 0,5 мл анилина приливают равный объем концентрированной соляной кислоты, смесь взболтывают и медленно добавляют 7 мл воды. Затем приливают к смеси еще 4 мл концентрированного раствора бихромата калия и оставляют реакционную массу на 5–10 мин (при этом появляется черная окраска). Выливают раствор в химический стакан на 100 мл, нагревают его до кипения и через одну минуту охлаждают. Образовавшийся краситель (анилиновый черный) отфильтровывают, краситель на фильтре промывают водой и высушивают в сушильном шкафу.

4.2. Получение анилинового желтого

Исходные реактивы:

1. Дистиллированная вода
2. Нитрит натрия
3. Этиловый спирт
4. Анилин
5. Соляная кислота (конц.)

Необходимые приборы:

1. Колба Эрленмейера
2. Пробирки
3. Цилиндр
4. Термостойкий стакан
5. Фильтр Шота
6. Электроплитка
7. Сушильный шкаф

В первой пробирке растворяют 2 г нитрита натрия в 10 мл воды, а во второй – 0,5 мл анилина в 5 мл этилового спирта. Оба раствора помещают в баню для охлаждения. (Нитрит натрия предварительно можно получить из нитрата натрия при сильном нагревании его в пробирке). Затем в колбе Эрленмейера вместимостью 250 мл при эффективном охлаждении (лучше всего ледяной водой или снегом) смешивают 0,5 мл анилина с 2 мл концентрированной соляной кислоты, при этом образуется кристаллический белый гидрохлорид анилина:

К осадку при перемешивании добавляют воду до полного его растворения (около 10 мл). При непрерывном охлаждении и одновременном перемешивании медленно приливают в колбу Эрленмейера водный раствор нитрита натрия, выдерживают 2 – 3 мин и добавляют раствор

анилина в спирте. В результате образуется осадок желтого цвета (краситель анилиновый желтый), который отфильтровывают и высушивают в сушильном шкафу.

4.3. Получение мовеина

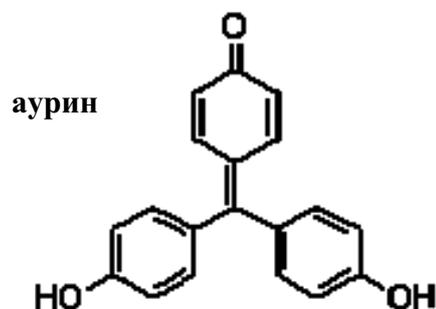
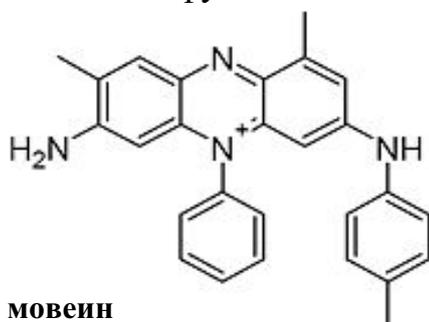
Исходные реактивы:

1. Дистиллированная вода
2. Бихромат калия
3. Серная кислота (конц.)
4. Анилин

Необходимые приборы:

1. Фарфоровая ступка
2. Цилиндр
3. Термостойкий стакан
4. Фильтр Шота
5. Электроплитка
6. Сушильный шкаф

Бихромата калия растирают в ступке, добавляют к нему несколько капель воды – до консистенции каши, приливают 2,5 мл концентрированной серной кислоты и полученную смесь взбалтывают. (При необходимости ее можно недолго погреть на слабом пламени спиртовки). Далее к 1 мл сырого анилина добавляют только что приготовленную хромовую кислоту и осторожно нагревают. Через некоторое время смесь приобретает фиолетовую окраску. После охлаждения извлекают осадок, добавляя 10 – 15 мл воды. Образовавшийся краситель (мовеин) отфильтровывают, промывают на фильтре водой и высушивают в сушильном шкафу.



4.4. Получение аурина

Исходные реактивы:

1. Дистиллированная вода
2. Щавелевая кислота
3. Серная кислота (конц.)
4. Бензол
5. Фенол

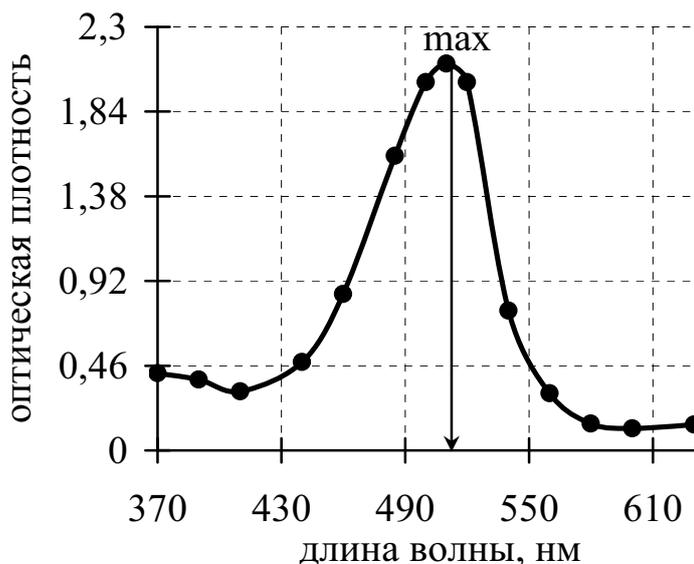
Необходимые приборы:

1. Цилиндр
2. Пробирка
3. Термостойкий стакан
4. Фильтр Шота
5. Спиртовка
6. Сушильный шкаф

В пробирку помещают 10 мг щавелевой кислоты и несколько капель серной кислоты. Затем пробирку осторожно нагревают. Смесь постепенно приобретает жёлтую окраску. Реакционную массу охлаждают и заливают водой. Образовавшийся порошок (краситель аурин) отфильтровывают и высушивают в сушильном шкафу.

Пример обработки экспериментальных данных

1. Снимают и строят спектр поглощения водного раствора красителя в диапазоне длин волн от 400 до 800 нм.



1. Из графика зависимости оптической плотности (E) от длины волны (λ) определяют максимум поглощения.
2. По таблице 3 и рисунку 13 устанавливают основной и дополнительный цвета.
3. Записывают структурную формулу красителя с указанием хромофорных и ауксохромных групп.
4. Обсуждают результаты работы и делают выводы.

5. Фармацевтические препараты

Применение химических веществ в качестве лекарственных средств осуществлялось уже в античной и средневековой медицине (Гиппократ, Гален, Авиценна). Возникновение фармацевтической химии обычно связывают с именем Парацельса, который способствовал внедрению химических препаратов в медицину и последующими открытиями лечебного действия многих химических соединений и элементов, а также с работами М. В. Ломоносова и его школы по способам получения и методам исследования качества лекарственных средств.

Подлинное развитие систематических исследований лекарственных веществ в связи с их химической природой началось с изолирования чистых действующих веществ. В 1816 г Зетюрнер извлек из опиума морфин, и с тех пор до настоящего времени продолжается изолирование активных веществ из природного лекарственного сырья.

Расцвет синтетической органической химии во второй половине 19 в, естественно, привел к изучению физиологических свойств большого числа веществ, не встречающихся в природе. Большим стимулом к поискам синтетических лекарственных веществ явилось так же выяснение роли микроорганизмов в возникновении заболеваний.

К этапным периодам развития фармацевтической химии следует отнести 90-е гг. 19 в. (получение аспирина, барбитуратов), 1935–1937 (применение сульфаниламидов), 1940–1942 (открытие пенициллина), 1950 (психотропные препараты группы фенотиазина), 1955–1960 (полусинтетические пенициллины и позже цефалоспорины), 1958 (β-адреноблокаторы) и 80-е гг. (антибактериальные препараты группы фторхинолонов).

Предпосылками для поиска лекарственных средств обычно служат данные о биологической активности вещества, схожести его структуры с биогенными физиологически активными веществами. Иногда лекарственные средства удается получать модификацией биогенных соединений (например, стероидных гормонов животных) или благодаря исследованию веществ, чуждых человеческому организму (например, производные фенотиазина и бензодиазепаина).

Лекарственные средства подразделяют на фармакотерапевтические группы по их влиянию на функции отдельных систем организма (например, лекарственные средства, влияющие на центральную и периферическую нервную систему, сердечно-сосудистую, выделительную систему организма и т.п.). В пределах каждой фармакотерапевтической группы лекарственные средства классифицируют по основному фармакологическому эффекту (например, средства для наркоза, противовос-

палительные, слабительные и т. п.) или по фармакотерапевтическому принципу (например, противоаритмические, антидепрессанты и т. п.).

Лекарственные средства, влияющие на передачу нервного возбуждения в разных отделах нервной системы, классифицируют главным образом по характеру влияния на рецепторные системы. В некоторых случаях классификацию проводят на основании локализации в отдельных органах (например, сердечные гликозиды, маточные средства и др.) или механизма действия препаратов (например, антагонисты кальциевых каналов, ингибиторы моноаминоксидазы), по принадлежности к определенным классам веществ биогенной природы (например, гормональные, ферментные средства, витамины и др.), а также по содержанию в них активных элементов (например, препараты Li, Na, Fe, I и др.).

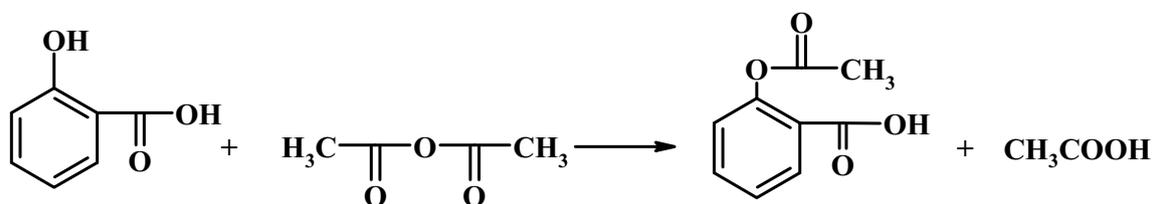
В подгруппах лекарственные средства классифицируют по химическому строению (например, производные барбитуровой кислоты), по принципу действия (например, антикоагулянты прямого и непрямого действия), по источникам получения (например, препараты ландыша, наперстянки).

Противомикробные и противопаразитарные разделяют преимущественно по спектру действия (например, противотуберкулезные, противолепрозные), по химическому строению (например, сульфаниламидные препараты), по особенностям применения (например, антисептические, дезинфицирующие средства).

По источникам получения лекарственные средства подразделяют на синтетические (полученные в результате химического синтеза) и природные (полученные из лекарственного сырья растительного и животного происхождения или из минералов).

Синтетические вещества получают путем органического синтеза или применяют методы микробиологического синтеза, используя достижения генетической инженерии.

Одними из важнейших лекарственными препаратами является ацетилсалициловая кислота и ее производные. Это вещество получают взаимодействием салициловой кислоты с уксусным ангидридом:



Ацетилсалициловая кислота уже более 100 лет широко применяется как лекарственное средство – жаропонижающее, обезболивающее и противовоспалительное. Существует более 50 названий – торговых

марок препаратов, основным действующим началом которых является это вещество. Это необычное лекарственное средство можно назвать рекордсменом среди лекарств.

Ацетилсалициловая кислота – это первое синтетическое лекарственное вещество. Человек испокон веков использовал лечебные растения, затем научился выделять из экстрактов растений лекарственные вещества в чистом виде, но первым лекарством, полного аналога которому не существует в природе, стала ацетилсалициловая кислота.

В природе есть похожее вещество – салициловая кислота. Это соединение содержится в коре ивы, и его целебные свойства были известны с древности. Отвар коры ивы как жаропонижающее, обезболивающее и противовоспалительное средство рекомендовал применять еще Гиппократ.

В 1828 г немецкий химик Бюхнер из коры ивы выделил вещество, которое назвал салицин (от латинского названия ивы – *Salix*). Чуть позже из салицина была получена чистая салициловая кислота, и доказано, что она обладает лечебными свойствами. Салицин, выделенный из ивовой коры – отхода от производства корзин, использовали в качестве лекарственного средства, однако он производился в очень небольших количествах, и был дорог. В 1860 г немецкий химик А. Кольбе разработал метод синтеза салициловой кислоты взаимодействием фенолята натрия с углекислым газом, и вскоре в Германии появился завод по производству этого вещества.

5.1. Получение нитросалициловой кислоты

Исходные реактивы:

1. Дистиллированная вода
2. Салициловая кислота
3. Серная кислота (конц.)
4. Нитрат натрия
5. Этиловый спирт

Необходимые приборы:

6. трехгорлая колба
7. прямой холодильник
8. Мешалка
9. капельная воронка
10. термометр
11. электроплитка

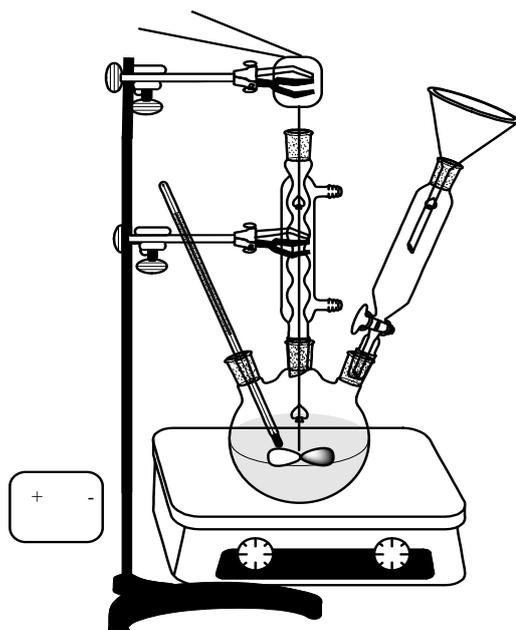


Рис. 21. Лабораторная установка получения нитросалициловой кислоты

В трехгорлую колбу (рис. 21), снабженную мешалкой и термометром, помещают 5 г салициловой кислоты, 25 г нитрата натрия, 25 г воды.

Из капельной воронки в течение 30 минут по каплям добавляют 6,25 мл серной кислоты. Температура реакции не должна превышать 50°C.

После окончания реакции отфильтровывают осадок желтоватого цвета. Маточник разбавляют водой и образовавшийся осадок так же отфильтровывают.

Объединяют оба осадка и проводят перекристаллизацию из воды, а затем из смеси воды и этанола.

Очищенную кислоту высушивают до постоянной массы и определяют выход.

6. Душистые и вкусовые вещества

Душистые вещества, органические соединения с характерным запахом, применяемые в производстве парфюмерных и косметических изделий, мыла, синтетических моющих средств, пищевых и других продуктов. В бытовой химии их иногда называют одорантами.

Душистые вещества широко распространены в природе: содержатся в эфирных маслах, душистых смолах и других сложных смесях органических веществ, выделяемых из продуктов растительного и животного происхождения.

Со времени зарождения искусства парфюмерии и вплоть до 19 в. природные продукты служили единственным источником душистых веществ. В 19 в. в результате изучения химического состава эфирных масел и ароматических веществ удалось установить строение ряда душистых веществ и некоторые из них синтезировать (первым синтетическим аналогом природных душистых веществ был ванилин).

В последующие годы были разработаны и освоены методы синтеза не только почти всех душистых веществ, добывавшихся ранее из природного сырья (например, ментола с запахом перечной мяты, цитраля с запахом лимона, множество веществ с запахами амбры, мускуса), но и душистые вещества не найденных в природе – фолионы с запахом листьев фиалки, жасминальдегида с запахом жасмина, гидроксцитронеллала с запахом листьев липы и ландыша и др.

Создание синтетических душистых веществ позволяет удовлетворять возрастающие потребности в этих продуктах, расширять их ассортимент, сохранять растения и животных (известно, например, что для получения 1 кг розового масла необходимо переработать до 3 т лепестков розы, а для выработки 1 кг мускуса уничтожить около 30 тыс. самцов кабарги).

Современное промышленное производство душистых веществ базируется главным образом на химическом и лесохимическом сырье; некоторые душистые вещества получают из эфирных масел.

Целесообразность применения того или иного душистого вещества определяется не только запахом, но и другими его свойствами – химической устойчивостью, летучестью, растворимостью, токсичностью; чрезвычайно важное значение имеет наличие технологически удобных и экономичных методов получения душистых веществ.

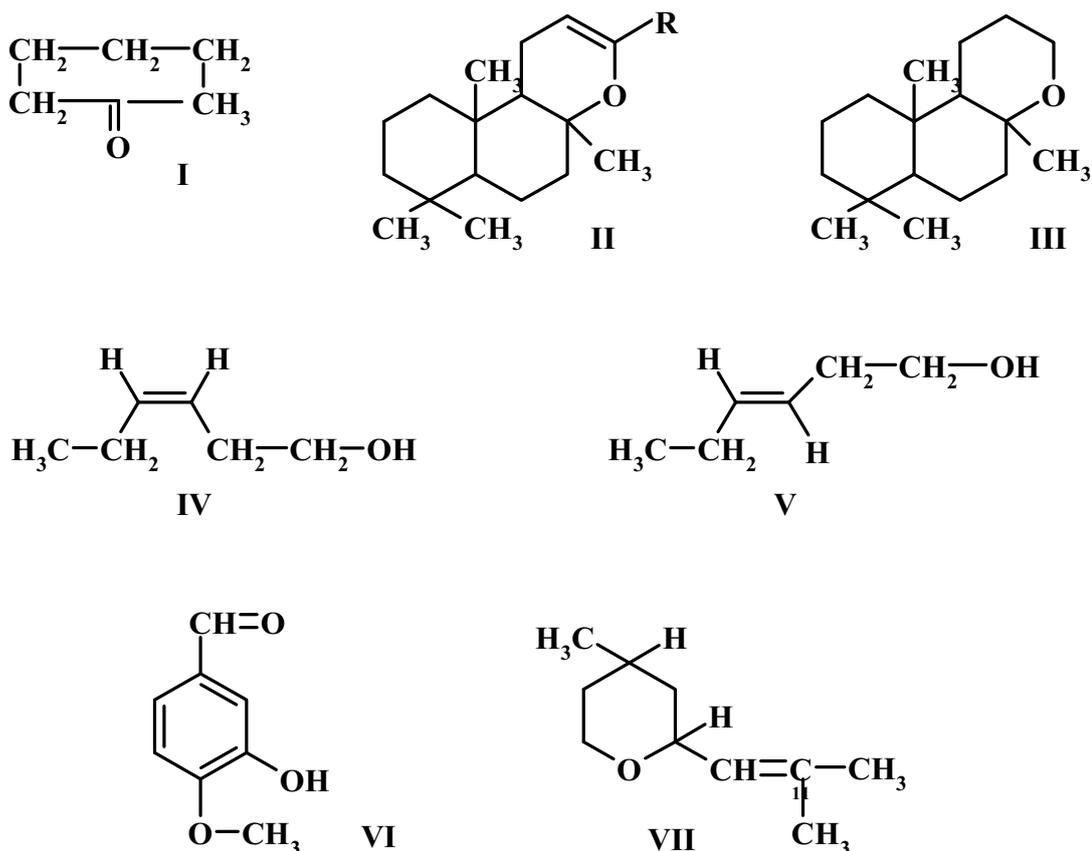
Многие душистые вещества относятся к альдегидам, кетонам, спиртам и некоторым другим группам органических соединений. К ценным душистым веществам среди насыщенных алифатических альдегидов относится, например, деканаль. Среди терпеновых – цитраль,

среди ароматических – ванилин, среди жирно-ароматических – коричный альдегид. Из кетонов наибольшее значение имеют алициклические, содержащие кетогруппу в цикле (ветинон, жасмон) или в боковой цепи (иононы), и жирноароматические (например, *n*-метоксиацетофенон, мускус-кетон), из спиртов – главным образом одноатомные терпеновые (гераниол, линалоол и др.) и ароматические (бензиловый и коричный спирты).

Самая обширная группа душистых веществ – сложные эфиры. Эфиры низших жирных кислот и насыщенных жирных спиртов обладают фруктовым запахом (так называемые фруктовые эссенции, например, изоамилацетат), эфиры алифатических кислот и терпеновых или ароматических спиртов – цветочным (например, бензилацетат, линалилацетат, терпинилацетат), эфиры бензойной, салициловой и других ароматических кислот – главным образом сладким бальзамическим (их часто применяют и как фиксаторы запаха).

Обширный экспериментальный материал о связи между запахом соединения и строением их молекулы (тип, число и положение функциональных групп, величина, разветвленность, пространственная структура, наличие кратных связей и др.) пока недостаточен для того, чтобы на основании этих данных можно было предсказать запах вещества. Тем не менее, для отдельных групп соединений выявлены некоторые частные закономерности. Так, накопление в одной молекуле нескольких одинаковых функциональных групп (а в случае соединения алифатического ряда – разных) приводит обычно к ослаблению запаха или даже к полному его исчезновению (например, при переходе от одноатомных спиртов к многоатомным). Запах альдегидов изостроения обычно более сильный и приятный, чем у их изомеров нормального строения. На примере макроциклических кетонов формулы I показано, что их запах зависит от числа атомов С в цикле: кетоны C_{10} – C_{12} имеют камфорный запах, C_{13} – кедровый, C_{14} – C_{18} – мускусный (последний сохраняется, если при одинаковой величине цикла одна или две CH_2 -группы замещаются на атом О, N или S), а при дальнейшем увеличении числа атомов С запах постепенно исчезает. Лишены запаха и алифатические соединения, содержащие более 17–18 атомов С.

Сходство структур соединений не всегда обуславливает сходство их запахов. Так, соединение II ($R=H$) обладает запахом амбры, соединение III – сильным фруктовым, а аналог II, в котором $R=CH_3$, вообще лишен запаха.



Различаются по запаху цис- и транс-изомеры анетола (цис-изомер IV обладает запахом свежей зелени, транс-изомер V – запахом хризантемы). В отличие от ванилина, изованилин VI почти не имеет запаха.

С другой стороны, вещества, различающиеся по химическому строению, могут иметь сходный запах. Например, «розоводный» запах характерен для розатона $C_6H_5CH(CCl_3)COCH_3$, 3-метил-1-фенил-3-пентанола $C_6H_5CH_2CH_2C(CH_3)(C_2H_5)OH$, гераниола и его цис-изомера – нерола, розеноксида VII. На запах влияет степень разбавления душистого вещества. Так, некоторые душистые вещества имеют в чистом виде неприятный запах (например, цибет, индол). Смешивание различных душистых веществ в определенных соотношениях может приводить как к появлению нового запаха, так и к его уничтожению.

Вкусовые вещества – это вещества, улучшающие вкус и аромат пищевых продуктов. Вкусовые вещества добавляют к пище в весьма незначительных количествах для придания ей специфического пряного привкуса и устойчивого аромата. Эти свойства пряностей связаны с наличием в их составе специфических химических веществ – эфирных масел, гликозидов и алкалоидов.

Классическими представителями пряностей являются все виды перца (черный, красный, душистый, белый), корица, гвоздика, лавровый лист, ваниль, имбирь, кардамон, мускатный орех и многие другие.

Большинство пряных растений (их насчитывается около 200) произрастают в жарких странах. Улучшая вкусовые свойства продуктов питания, пряности повышают воздействие пищи на обонятельные, вкусовые и пищеварительные органы, способствуя лучшему ее усвоению. Многие виды пряностей обладают антиокислительными и бактерицидными свойствами, что позволяет использовать их в консервной и хлебопекарной промышленности.

К группе вкусовых веществ относят:

- ароматизаторы и вещества, усиливающие вкус и аромат;
- усилители вкуса и аромата (запаха);
- интенсивные подсластители;
- сахарозаменители;
- соленые вещества (солезаменители);
- регуляторы кислотности (кислоты, подкислители).

По происхождению душистые и вкусовые вещества подразделяются на натуральные (природные), идентичные натуральным и искусственные (синтетические) ароматизаторы. Условно их можно разделить на три группы: экстракты из растительных и животных тканей; эфирные масла растительного происхождения; химические соединения, полученные из природного сырья или синтетическим путем.

Натуральные состоят только из природных ароматических компонентов. К ним относят эссенции — водно-спиртовые вытяжки или дистилляты летучих веществ из растительного сырья.

Идентичные натуральным вещества содержат химические соединения, идентифицированные (встречающиеся) в сырье растительного или животного происхождения. Их получают химическим синтезом или выделением из натурального сырья. Наряду с идентичным ароматизатором может содержать натуральные компоненты.

Искусственные включают минимум один искусственный компонент — соединение, не идентифицированное (не встречающееся) в настоящее время в растительном и животном сырье.

Ароматизатор может содержать дополнительно натуральные и идентичные натуральным компоненты. Их производят химическим синтезом.

Пищевые ароматизаторы могут состоять из какого-либо индивидуального вкусоароматического вещества различной органической природы или из их смеси.

Вкус и аромат готового продукта зависят не только от добавляемых ароматизаторов, усилителей вкуса и аромата — это также результат действия большого числа соединений, содержащихся в сырье и образующихся в ходе технологического процесса.

Основными источниками получения ароматических веществ могут быть эфирные масла, душистые вещества, экстракты и настои, натуральные плодоовощные соки, в том числе жидкие, пастообразные и сухие концентраты; пряности и продукты их переработки; химический и микробиологический синтез.

Ароматизаторы выпускаются в виде жидких растворов и эмульсий, сухих или пастообразных продуктов. Вещества и соединения этого вида, как и все другие пищевые добавки, должны соответствовать нормам гигиенической безопасности. Их использование должно обязательно контролироваться в готовом продукте и указываться для потребителя на индивидуальной упаковке продукта.

В последнее время широко используются так называемые натуральные ароматы – эфирные масла, экстракты пряностей и сухие порошки растений.

Эфирные масла – чистые изоляты ароматов, имеющих в исходном сырье. Их получают холодным прессованием или гидродистилляцией (перегонкой с водяным паром). Они используются в основном для придания запаха напиткам, майонезам, соусам, кондитерским и другим изделиям.

Экстракты пряностей содержат нелетучие вкусовые вещества, которые, например, придают остроту компонентам (экстракт перца), не встречающихся в соответствующем эфирном масле (перечное эфирное масло).

Экстракты пряностей получают из пряно-ароматического сырья экстракцией летучими растворителями. Они используются в производстве мясопродуктов, консервировании плодов и овощей.

Сухие порошки растений – сухие концентраты ароматических веществ, стойкие в процессе производства и хранения пищевых продуктов. Их получают путем удаления воды из исходного измельченного сырья или сока распылением, сублимацией, другими современными технологиями. Например, порошкообразный ароматизатор «Чеснок».

К ароматизирующим веществам относят коптильные жидкости, препараты для копчения мяса и рыбы. Создан новый коптильный ароматизатор для применения в качестве пищевой добавки при производстве свинокопченостей, мясных и рыбных консервов, пищевых концентратов, сыров, других белоксодержащих продуктов.

На международном рынке представлен широкий ассортимент эссенций, экстрактов и композиций для лимонадов, сиропов, спиртных напитков, ароматических веществ и фруктовых паст для кондитерских изделий и выпечек, фруктовых экстрактов, эфирных масел и др.

6.1. Получение ацетальдегида

Исходные реактивы:

1. Дистиллированная вода
2. Серная кислота (конц.)
3. Бихромат калия
4. Этиловый спирт

Необходимые приборы:

1. Колба коническая
2. Термостойкий стакан
3. Электроплитка

В коническую колбу с 5 мл воды при перемешивании осторожно приливаем 5 мл серной кислоты. Далее добавляем двуххромового кислото калия. К полученной хромовой смеси осторожно добавляем несколько капель этилового спирта. Цвет раствора меняется от желтого до зелёного- появляется производное трех валентного хрома:



Этиловый спирт при этом окисляется в уксусный альдегид, который можно обнаружить по запаху прелых яблок.

6.2. Получение этилового эфира бензойной кислоты

Исходные реактивы:

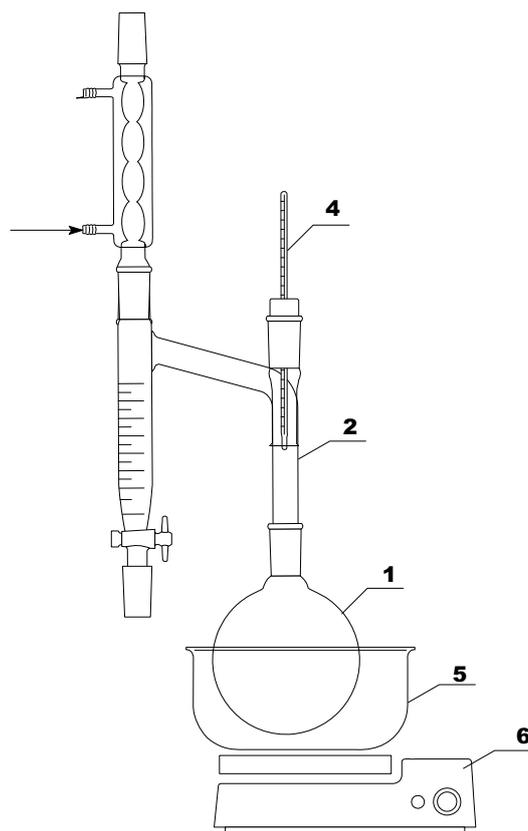
1. Дистиллированная вода
2. Серная кислота (конц.)
3. Бензойная кислота
4. Этиловый спирт
5. Бензол

Необходимые приборы:

1. Колба круглодонная и коническая
2. Насадка делительная
3. Электроплитка
4. Холодильник обратный
5. Воронка делительная
6. Стакан

В круглодонную колбу (рис. 22) ёмкостью 250 мл и обратным холодильником помещают 10,5 г бензойной кислоты, 7 мл этилового спирта 3 капли концентрированной серной кислоты. Колбу нагревают на песчаной бане при кипении около 30 минут.

Смесь паров бензола, спирта и выделившейся во время реакции воды, конденсируется в обратном холодильнике. Конденсат собирается в делительной насадке, где и расслаивается. Верхний бензольный слой стекает обратно в реакционную колбу. Нижний слой, состоящий из образовавшейся воды и небольшого количества спирта, по мере накопления спускают, открыв кран насадки. Общий объём водного слоя составляет обычно 23–26 мл.



*Рисунок 22. Схема установки:
 1 – колба круглодонная; 2 – насадка
 делительная; 3 – холодильник
 обратный; 4 – термометр до 200 °С;
 5 – баня песчаная; 6 – электроплитка*

После двухчасового нагревания содержимое колбы нейтрализуют и охлаждают. Далее переливают в колбу меньших размеров, соединяют её с насадкой для перегонки и холодильником Либиха и отгоняют жидкость, состоящую из бензола и этилового спирта.

Остаток переливают в колбу Клайзена на 250 мл с холодильником Либиха, двурогим алонжем (пауком) и двумя приёмниками по 150 мл. Колбу помещают в песчаную баню, нагревают и под вакуумом собирают фракцию выкипающую до 101 °С/20мм рт. ст. При этом получают 9–11 г отгона, состоящего из остатков неотогнавшегося под атмосферным давлением бензола и спирта. Далее собирают главную фракцию, в пределах выкипания 101–103 °С/20мм рт.ст.

Пример обработки экспериментальных данных

1. Описать схему установки и метод получения.
2. Составить материальный баланс процесса.
3. Описать внешний вид, свойства и применение полученного соединения.

6.3. Получение эфирных масел

Эфирные масла, душистые маслянистые вещества растительного происхождения, называемые также летучими маслами. Слова «летучие» или «эфирные» подчеркивают отличие этих масел от нелетучих (или глицеридных) масел растительного и животного происхождения, а также от минеральных масел.

Эфирные масла получают из растений, принадлежащих примерно к девяноста семействам. Из различных частей одного и того же растения могут быть извлечены разные эфирные масла. Например, цветы апельсинового дерева дают неролиевое масло, из кожуры плодов получают апельсиновое масло и еще одно масло выделяют из листьев.

Эфирные масла – это смеси, обычно состоящие главным образом из углеводородов и содержащихся в небольших количествах многочисленных кислород-, азот- и серусодержащих компонентов. Углеводороды обычно представлены терпенами (C_5H_8)_n (полимерами изопрена, т.е. 2-метилбутадиена 1,3- C_5H_8), монотерпенами ($n=2$), сесквитерпенами (или полуторатерпенами ($n=3$)) и политерпенами, т.е. димерами ($n=4$), тримерами ($n=6$) и т.д. Монотерпены ($C_{10}H_{16}$) могут быть ациклическими (мирцен и оцимен), моноциклическими (лимонен, фелландрен и терпинен) или бициклическими (карен и пинен). Аналогично, сесквитерпены ($C_{15}H_{24}$) могут быть ациклическими (фарнезол), моноциклическими (бизаболен), бициклическими (кадинен) или трициклическими (цедрол и санталол).

В некоторых эфирных маслах содержание терпеновых углеводородов очень высоко. Так, в лимонном, апельсиновом и других цитрусовых маслах около 95 % приходится на монотерпены, а 85–90 % масла айра, имбиря, можжевельника и розмарина состоит из моно- и сесквитерпеновых углеводородов. Однако есть и масла с низким содержанием монотерпеновых углеводородов: например, от 70 до 90 % масла корицы или кассии приходится на коричный альдегид, а около 70 % масла гвоздики составляет эвгенол.

6.3.1. Способы получения эфирных масел

Для многих очень важных ароматических растений (роза, жасмин, резеда, нарцисс, фиалка, ладан, гиацинт, сирень) перегонка с паром не дает результата или приводит к получению масла совершенно непригодного для использования. В этом случае применяется экстракция летучими органическими растворителями. В качестве растворителя чаще всего используют этиловый спирт и очищенный петролейный эфир. Применение других растворителей (хлороформ, этиловый эфир, бензол) часто экономически невыгодно, так как эти растворители сравнительно

дороги, кроме того, их применение приводит к получению сильно окрашенных продуктов.

При выборе растворителя следует учитывать его чистоту, летучесть и нейтральность. В растворителе не должны присутствовать токсичные вещества, а также вещества, обладающие запахом (которые будут изменять аромат эфирного масла). Летучесть растворителя определяет температуру, при которой происходит экстракция. Чем ниже температура кипения растворителя, тем в более «нежных» условиях происходит процесс извлечения эфирного масла и дальнейшего удаления растворителя из конкрета. Нейтральность растворителя не позволяет проходить химическим реакциям в процессе выделения эфирного масла. Например, такой, казалось бы «чистый» растворитель, как этиловый спирт способен в заметных количествах этерифицировать содержащиеся в растительных тканях органические и жирные кислоты. При этом образуются весьма пахучие этиловые эфиры, способные сильно изменить аромат эфирного масла. Обычно применяются диэтиловый эфир и петролейный эфир удовлетворяют большинству требований к экстракции.

Процесс экстракции состоит из двух этапов: собственно извлечения компонентов из растительного сырья и удаления растворителя (часто при пониженном давлении). После освобождения от растворителя получается полужидкая или твердая масса темного цвета, которая называется «конкрет». В нем наряду с летучими ароматическими соединениями содержится очень много нелетучих компонентов (парафины, воск, эфиры высших жирных кислот и смолы). Содержание эфирного масла в конкрете 5–20 %. Из конкрета эти эфирные масла чаще всего извлекают этиловым спиртом. Для этого конкрет растворяют в спирте. При этом в раствор переходит 20–60 % конкрета. Нерастворившиеся вещества отфильтровывают при сильном охлаждении для отделения от восков, а спиртовой раствор обесцвечивают активированным углем и выпаривают в вакууме. При этом получают абсолютное масло, которое чрезвычайно ценится в парфюмерии.

Следует отметить, что состав экстрактивных эфирных масел может сильно отличаться от состава дистилляционных эфирных масел, полученных из одного и того же растительного источника. Особенно это касается растительного сырья, где эфирные масла находятся в связанных формах. В этом случае в составе экстрактивного эфирного масла будут отсутствовать компоненты, получение которых требует присутствия пара или горячей воды. Например, в составе ромашкового конкрета будут отсутствовать хамазулен, образующийся только при паровой дистилляции ромашки, но будет входить матрицин – предшественник хамазулена, растворимый в органических растворителях. Если ромашковый кон-

крет обработать горячей водой, то в нем образуется хамазулен. С другой стороны, экстрактивные эфирные масла обогащены компонентами, легко разрушающихся водяным паром.

В лабораторных условиях для экстракции эфирных масел из растений используют аппараты Сокслета. При экстракции по методу Сокслета обычно приходится решать две основные проблемы: во время почти всего периода экстракции экстракт находится при температуре кипения растворителя, что может привести к разложению термически неустойчивых анализируемых веществ, и получаемый экстракт обычно сильно разбавлен растворителем. Концентрируют экстракт, как правило, испаряя избыток растворителя в токе инертного газа, но (как указывалось ранее) это приводит к потере летучих компонентов. По указанным причинам применение низкокипящих растворителей является предпочтительным.

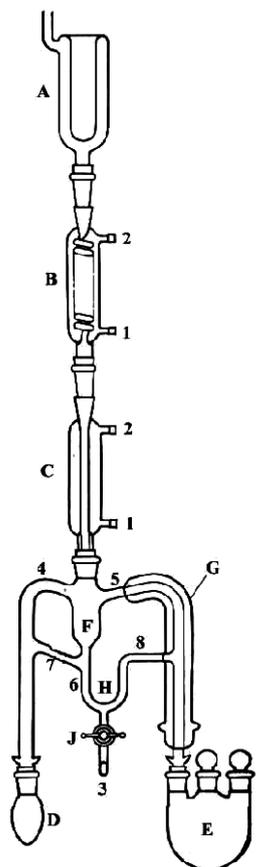
Если экстракция по методу Сокслета проводится с использованием низкокипящих растворителей, например фреона 12 (дифтордихлорметана), аммиака или диоксида углерода, аппарат Сокслета необходимо поместить в камеру высокого давления, чтобы давление внутри и вне аппарата было одинаковым.

Из числа перечисленных экстракционных агентов особый интерес представляет диоксид углерода. Используя при экстракции по методу Сокслета вместо традиционных растворителей жидкий диоксид углерода, можно получать более концентрированные пробы и полнее извлекать низкокипящие компоненты, а также получать биологические экстракты, сенсорная или биологическая активность которых вполне соответствует аналогичным характеристикам исходного образца. Промышленностью выпускается экстракционный аппарат, позволяющий работать при высоких давлениях и использовать для экстракции по обычному методу Сокслета низкокипящие растворители, в частности сухой лед. Однако поступающий в продажу сухой лед чаще всего загрязнен большим количеством летучих соединений, и чтобы определить его пригодность, необходим холостой опыт. Результаты будут более надежными, если вместо сухого льда применять диоксид углерода высокой чистоты, выпускаемый в баллонах.

Другим более эффективным способом для непрерывного извлечения эфирных масел в лабораторных условиях является сочетание паровой дистилляции и экстракции растворителем. Для этого используют установку Ликенс–Никерсона.

Растительный материал помещают в колбу *E* и заливают водой. В колбу *D* наливают растворитель легче воды (пентан, диэтиловый эфир, петролейный эфир, гексан). После закипания воды в колбе *E* водяной

пар, содержащий эфирное масло, через трубку *G* (с вакуумной рубашкой во избежание преждевременной конденсации) и трубку 5 заходит в холодильник *C* (охлаждаемый проточной водой: вход воды – 1, выход – 2), где конденсируется на стенках в виде капель. Одновременно в колбе *D* происходит кипение растворителя, который через трубку 4 также заходит в холодильник *C* и конденсируется. Одновременное присутствие в холодильнике *C* растворителя и воды с эфирным маслом приводит к тому, что эфирное масло, содержащееся в каплях воды переходит в растворитель.



Установка
Ликенс-Никерсона

Сложная смесь воды и растворителя с эфирным маслом капает непрерывно в сборник *F* и через трубку 6 в отстойник *H*. В отстойнике происходит расслаивание воды и растворителя с эфирным маслом. Легкий растворитель через трубку 7 сливается в колбу *D*, а вода через трубку 8 возвращается в колбу *E*. Процесс идет непрерывно, обеспечивая автоматическое разделение эфирного масла и воды. После завершения отгонки (12–24 ч), колбу *D* отсоединяют и упаривают растворитель. При этом получают конкрет.

В установке Ликенс-Никерсона для эффективного улавливания растворителя и летучих фракций эфирных масел дополнительно можно использовать холодильник *B* (охлаждение холодной водой по сложному контуру) и холодильник *A* (охлаждение сухим льдом).

Разновидностями экстракционного метода извлечения эфирного масла является достаточно редкие методы мацерации и анфлеража. Эти методы заключаются в поглощении летучих ароматических соединений цветковых растений нелетучими растворителями.

Мацерация заключается в том, что лепестки цветов в мешочках на некоторое время (до 48 часов) погружают в нагретый до 50–70°C животный жир или растительное масло, очищенные специальным методом. После многократной (20–25 раз) смены сырья в жире (масле) накапливается достаточное количество ароматических веществ.

Анфлераж заключается в поглощении эфирных масел цветов на специальных рамах, покрытых слоем жира или ткани, пропитанной растительным маслом. После 72 часов поглощения цветы ссыпают с рам и заменяют новыми, повторяя процесс до 30 раз.

Продукт, полученный в процессе мацерации и анфлеража, называют *цветочный помадой* (если извлечение проводили жиром) или *античным (благонным) маслом* (если извлечение проводили растительным маслом). Его обрабатывают спиртом для извлечения ароматических составляющих и используют полученный концентрат как высококачественное парфюмерное сырье.

Современным и технологичным способом извлечения эфирных масел некоторых цветковых растений (жасмин) является *динамическая адсорбция*, то есть поглощение ароматических веществ активированным углем или другими твердыми адсорбентами. Для этого лепестки цветков загружают в камеру и продувают их увлажненным воздухом. Насыщенный ароматами воздух направляется в адсорбер с активированным углем, где происходит насыщение угля эфирным маслом. Затем уголь промывают диэтиловым эфиром, а эфир выпаривают. Иногда для более полного извлечения эфирных масел после адсорбционных методов сырье подвергают паровой дистилляции.

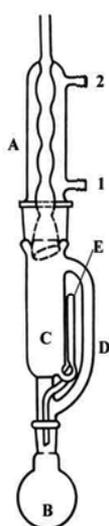
6.3.1.1. Получение эфирных масел экстракцией летучих растворителей

Исходные реактивы:

1. Растворитель
2. Растительный материал

Необходимые приборы:

1. Круглодонная колба
2. Обратный холодильник
3. Экстрактор
4. Электроплитка



Сокслет

В колбу *В* на 0,5–1 л наливают 100 мл растворителя (этанол, хлороформ, диэтиловый эфир, петролейный эфир, гексан). В экстрактор *С* помещают бумажный патрон с измельченным растительным материалом.

При нагревании через трубку *D* пары растворителя поступают в холодильник *А*, где конденсируются и падают по каплям сверху на растительный материал. По мере подъема уровня растворителя он насыщается эфирными маслами.

После того, как уровень растворителя достигнет верхнего уровня сифона *E* он сливается через него в колбу *В* и, продолжая кипение, вновь начинает поступать в экстрактор *С*. Через 2 ч экстракции растворитель сливают из колбы *В* в подходящую емкость и упаривают до остаточного объема. Полученный концентрат взвешивают и рассчитывают выход по сырью.

6.3.2. Применение эфирных масел

Эфирные масла применяются в качестве ароматизирующих пищевых добавок, косметических средств и фармацевтических препаратов. Для их получения используются различные виды сырья.

Ароматизаторы для пищевых продуктов: анис, апельсин померанец, базилик, бальзамическая мята, береза граболистная, гаультерия, гвоздика, горчица, дудник, имбирь, кардамон, кассия, кмин тминовый, кожура плодов грейпфрута, кориандр, корица, лавр, лайм, лимон, любисток, майоран, мандарин, миндаль обыкновенный (без синильной кислоты), мирт, можжевельник, морковь, мускатный орех, мята колосовая, мята лимонная (мелисса), мята перечная, ореган, пальма ротантовая, перец, перец гвоздичный, петрушка, плоды бадьяна (анис звездчатый), ромашка, сассафрас, сельдерей, тмин, укроп, фенхель, хмель, чабер, шалфей, эстрагон.

Парфюмерные эфирные масла: бальзамовое дерево, бергамот, березовый деготь, вербена, гваяковое (бакаутовое) дерево, герань, ель, иланг-иланг (кунанга душистая), иссоп, камфара, кедровая хвоя и древесина, корневище ириса (с ароматом фиалки), лаванда, ладан, магнолия виргинская, мироксилон (перуанский бальзам), мирра, мята болотная, неролиевое масло (цветов апельсина), пачули, пихта бальзамическая, пихта сибирская, роза, розмарин, рута, сандаловое дерево, смола мастикового дерева, сорго лимонное, сосна, стиракс, тсуга (американское хвойное дерево), цитронелла, шалфей.

Эфирные масла для фармацевтических препаратов: березовый деготь, валериана, душица, кипарис, копайский бальзам, кротон, лавровишня, мелкопестник, можжевельник, пижма, полынь, тимьян, чайное дерево, шалфей, эвкалипт.

Это деление, однако, не является жестким, так как многие эфирные масла, используемые как ароматизаторы, применяются также в парфюмерии и лекарственных препаратах.

Литература

1. Менковский М.А., Флодин А.А. Аналитическая химия и технический анализ углей. – М.: Недра, 1973. – 368 с.
2. Соколов Р.С. Практические работы по химической технологии: учебное пособие для вузов. – М.: Владос, 2004. – 271 с.
3. Патраков Ю.Ф. Состояние и перспективы процессов глубокой переработки углей // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 581–585.
4. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 200 с.
5. Алиев В.С., Альтман Н.Б. Синтетические смолы из нефтяного сырья. – М.: Химия, 1965. – 156 с.
6. Жечев С.С., Манеров В.Б., Каверинский В.С., Лившиц Р.М. Применение нефтеполимерных смол в пленкообразующих композициях // Лакокрасочные материалы и их применение. – Ярославский филиал ГИПИ ЛКП, 1983. №1. – С. 15–20.
7. Лившиц М. А. Технический анализ и контроль производства лаков и красок. – М.: Высшая школа, 1987. – 264 с.
8. Прибор «Изгиб». Руководство по эксплуатации. ГОСТ 6806-73, ИСО 1519-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.
9. Паспорт № 885. Толщиномер магнитный Константа М1.
10. Роговин З.А. Основы химии и технологии химических волокон: учебное пособие для вузов: в 2 т. / З. А. Роговин. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Химия, 1974.
11. Сухорослова М.М.. Лабораторный практикум по химии и технологии органических веществ / М.М. Сухорослова, В.Т. Новиков, В.Г. Бондалетов; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во ТПУ, 2003. – 132 с.
12. Сорока Л.С. Промышленная органическая химия. Основной органический синтез: учебное пособие / Сорока Л.С., Волгина Т.Н.; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во: ТПУ, 2007. – 163 с.

Приложение

Приложение 1: Составление отчета по лабораторной работе

Отчет по каждой выполненной работе нужно писать, руководствуясь требованиями СТП ТПУ по следующему плану:

1. Введение
2. Цель работы
3. Описание экспериментальной установки и методика проведения опытов и анализов
4. Экспериментальная часть
5. Обсуждение результатов и выводов
6. Список использованной литературы

Во введении должна быть сформулирована цель работы и дано краткое описание физико-химических основ процесса и промышленных методов производства получаемого продукта.

В экспериментальной части приводится схема и элементы установки, методики анализа, характеристика исходных и вспомогательных веществ, применяемых в данной работе. Здесь же должен быть представлен фактический цифровой материал с необходимыми разъяснениями. При проведении серии параллельных опытов этот материал лучше представить в виде таблиц и графиков. Если опыты проводили с отклонениями от описания их в методике, то в этой части отчета описываются эти отклонения и отличительные особенности каждого опыта. По каждому опыту должен быть обязательно составлен материальный баланс, по которому можно судить о тщательности проделанной работы.

При обсуждении результатов следует провести анализ полученного экспериментального материала.

В выводах, в виде тезисов, нужно показать, что сделано в результате работы.

Список литературы, использованный при выполнении работы, приводится в конце отчета, после выводов и оформляется по ГОСТу.

Отчет должен быть представлен машинописном варианте на бумаге формата А4.

Учебное издание

ВОЛГИНА Татьяна Николаевна
СОРОКА Людмила Станиславовна
МАНАНКОВА Анна Анатольевна

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ПРОМЫШЛЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Издано в авторской редакции

Научный редактор *кандидат химических наук,
доцент В.В. Бочкарев*
Дизайн обложки *Т.А. Фатеева*

**Отпечатано в Издательстве ТПУ в полном соответствии
с качеством представленного оригинал-макета**

Подписано к печати 25.12.2009. Формат 60х84/16. Бумага «Снегурочка».
Печать XEROX. Усл.печ.л. 5,76. Уч.-изд.л. 5,21.
Заказ 129.10 Тираж 100 экз.



Томский политехнический университет
Система менеджмента качества
Томского политехнического университета сертифицирована
NATIONAL QUALITY ASSURANCE по стандарту ISO 9001:2008



ИЗДАТЕЛЬСТВО  ТПУ. 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30
Тел./факс: 8(3822)56-35-35, www.tpu.ru