

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Томский политехнический университет»

Л. С. Сорока, Т. Н. Волгина

ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Основной органический синтез

Учебное пособие

Издательство ТПУ
Томск 2006

ББК 24.23я7
УДК 667(075.8)
С 654

Сорока Л. С., Волгина Т.Н.

Промышленная органическая химия. Основной органический синтез.
Учеб. пособие./ Том. политехн. ун-т. – Томск, 2006. – 180 с.

В учебном пособии рассмотрена специфика сырьевого обеспечения промышленной органической химии, а также ассортимент, области использования и основные методы получения продуктов основного органического синтеза.

Пособие подготовлено на кафедре технологии основного органического синтеза Томского политехнического университета и предназначено прежде всего для студентов специальности 240401 «Химическая технология органических веществ». Оно может быть полезно инженерно-техническим работникам химической, металлургической и других отраслей промышленности.

ББК 24.23я7
УДК 667(075.8)

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом
Томского политехнического университета.

Рецензенты:

В. И. Берзин – к.х.н., директор ЗАО «Пластполимер–Томск»;

Н. А. Волосо жар – к.х.н., зам. директора по учебной работе
Томского государственного промышленного колледжа.

© Томский политехнический университет, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

ОГЛАВЛЕНИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1. СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРОМЫШЛЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	10
1.1. Сырье растительного и животного происхождения.....	10
1.1.1. Жиры и масла.....	10
1.1.2. Лесохимическое сырье.....	13
1.1.3. Сахаристые вещества	16
1.1.4. Крахмал.....	16
1.2. Углекислотное сырье	17
1.2.1. Состав и классификация каменных углей.....	20
1.2.2. Основные методы переработки каменного угля	20
1.2.2.1. Пиролиз (сухая перегонка).....	21
1.2.2.2. Гидрогенизация (гидрирование).....	27
1.2.2.3. Газификация	29
1.2.3. Совершенствование процессов переработки твердого топлива ...	33
1.3. Нефтехимическое сырье.....	35
1.3.1. Сырая нефть и ее характеристики	35
1.3.2. Общая схема переработки нефти	37
1.3.2.1. Первичная перегонка нефти.....	38
1.3.2.2. Вторичные методы переработки нефти	40
1.4. Природный газ	48
2. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	52
2.1. Основные понятия.....	52
2.2. Классификация полимеров.....	55
2.3. Строение полимерных цепей.....	59
2.4. Кристалличность и аморфность полимеров	60
2.5. Способы инициирования реакций полимеризации.....	61
2.6. Способы проведения полимеризации.....	62
2.6.1. Полимеризация в массе.....	63
2.6.2. Полимеризация в растворе	64
2.6.3. Суспензионная полимеризация.....	64
2.6.4. Эмульсионная полимеризация	65

2.6.5. Поликонденсация в расплаве	69
2.6.6. Поликонденсация в растворе.....	69
2.6.7. Поликонденсация на границе раздела фаз.....	70
2.6.8. Твердофазная и газофазная полимеризация	71
2.7. Важнейшие пластические массы.....	73
2.8. Эластомеры.....	85
2.8.1. Натуральный каучук.....	85
2.8.2. Синтетические каучуки.....	87
2.8.3. Вулканизация эластомеров.....	94
2.8.3.1. Изменение свойств каучука при вулканизации	95
2.8.3.2. Серная вулканизация	97
2.9. Химические волокна	100
2.9.1. Основные требования к исходным мономерам.....	103
2.9.2. Классификация волокон.....	103
2.9.3. Технологический процесс получения химических волокон	105
2.9.4. Методы формирования химических волокон.....	107
3. ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ И СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ.....	110
3.1. Лакокрасочные материалы	110
3.2. Клеи и герметики.....	115
4. ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ К ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ	118
4.1. Стабилизаторы	118
4.1.1. Механизм действия и структура стабилизаторов	118
4.1.2. Классификация стабилизаторов.....	124
4.2. Пластификаторы	126
4.2.1. Требования к пластификаторам	126
4.2.2. Исходное сырье для производства пластификаторов.....	128
4.2.3. Общая технологическая схема процесса получения пластификаторов.....	130
5. ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ФРЕОНЫ)	132
5.1. Теоретические основы фторирования галогенированных углеводородов	133
5.2. Номенклатура фреонов.....	135
5.3. Физико-химические свойства фреонов	136
5.4. Промышленные способы получения фреонов.....	137

5.5. Области применения фреонов.....	138
5.5.1. Использование в качестве хладагентов.....	138
5.5.2. Использование в качестве аэрозольных пропеллентов	139
5.5.3. Использование в качестве растворителя.....	140
5.5.4. Использование в качестве пламегасителей.....	140
5.6. Влияние фреонов на окружающую среду	141
5.7. Перспективы замены фреонов.....	142
6. ПЕСТИЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ.....	145
6.1. Инсектициды	146
6.1.1. Фосфорорганические инсектициды.....	146
6.1.2. Синтетические пиретроиды.....	147
6.1.3. Хлорорганические инсектициды	148
6.2. Гербициды.....	149
6.3. Фунгициды.....	151
6.4. Ретарданты.....	151
7. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА	152
7.1. Строение и свойства ПАВ	152
7.2. Классификация поверхностно-активных веществ.....	153
7.3. Получение поверхностно-активных веществ	155
7.3.1. Анионоактивные поверхностно-активные вещества.....	155
7.3.2. Химия и технология получения анионных ПАВ.....	160
7.4. Неионогенные поверхностно-активные вещества	163
7.5. Катионные поверхностно-активные вещества.....	165
7.6. Амфотерные поверхностно-активные вещества.....	169
7.7. Основные области применения ПАВ.....	173
7.7.1. ПАВ как моющие средства.....	173
7.7.2. ПАВ как эмульгаторы	174
7.7.3. ПАВ как пенообразователи	175
7.7.4. ПАВ во флотационных процессах	176
7.7.5. Антистатические ПАВ	177
7.7.6. Малорастворимые ПАВ	177
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	178

ВВЕДЕНИЕ

Производство органических веществ зародилось в древности и в дальнейшем развивалось вместе с развитием теоретической органической химии. Органические вещества первоначально получали путем ферментации (сбраживания) сельскохозяйственных продуктов. До 1860 г этим методом вырабатывали только пищевые вещества, такие как уксус, и алкогольные напитки, например винный (этиловый) спирт. В конце XIX в было налажено промышленное производство ферментационной молочной кислоты, а позднее – ферментационного глицерина, ацетона, бутанола-1, лимонной кислоты и ряда бактериальных и грибковых ферментов, что было вызвано (частично) первой мировой войной. В период 1940–1960 гг ассортимент выпускаемых продуктов значительно расширился. В него вошли такие сложные соединения, как антибиотики, витамины, аминокислоты и стероиды. В начале XX в стало быстро развиваться производство органических соединений из каменного угля. Становление мощной угледобывающей промышленности и многотоннажного производства кокса послужило поводом для создания промышленности углехимического синтеза. Но со временем, многие отрасли промышленности перешли на использование продуктов переработки нефти, вследствие лучших физико-химических характеристик и относительной дешевизны нефти.

Опираясь на исследования, частично выполненные еще во время первой мировой войны, США в 20-х годах приступили к созданию нефтехимической промышленности, сырьем для которой служат продукты переработки нефти. Вторая мировая война способствовала быстрому развитию нефтехимии, что было обусловлено главным образом возникновением острой потребности в стратегических материалах, таких как каучук и бензин. Так, в США в период с 1925 г. по 1940 г. производство химических продуктов из нефтяного сырья увеличилось от 100 т до 1 млн. т, а в послевоенный период объем производства продуктов нефтехимического синтеза в 1967 г. составил 49 млн. т.

В нашей стране первое нефтехимическое предприятие было построено еще в годы первых пятилеток. Пиролизом керосиновой фракции получался газ, содержащий до 20 % этилена и 10–13 % пропилена. Еще в довоенные годы из этилена вырабатывали дихлорэтан, винилхлорид, хлористый этил, окись этилена, этиленгликоль; из пропилена – изопропанол, ацетон, дибромпропан. В 40-е годы промышленность основного органического синтеза выделилась в самостоятельную отрасль. До развития нефтехимической

отрасли ассортимент и объем, вырабатывавшихся на основе кокса и пищевого сырья, органических продуктов был незначителен.

Общая тенденция развития химической промышленности состояла в том, чтобы избегать использования сельскохозяйственного сырья во всех случаях, когда возможно иное технологическое решение. Это было обусловлено нестабильностью уровня производства сельскохозяйственной продукции и непрерывным ростом цен даже на побочные продукты и отходы производства. Кроме этого, возрастающие масштабы производства химических продуктов были настолько велики, что получение их из растительного сырья вызвало бы нехватку пищевых продуктов.

В настоящее время производство органических продуктов в основном базируется на ископаемом органическом сырье: нефти, природном газе, каменном угле и сланцах. Продукция промышленной органической химии исчисляется многими сотнями тысяч и миллионами в год. Так, например, мировое производство двадцати продуктов этой отрасли превышает 1 миллион тонн в год, а производство более чем ста продуктов достигает 200 тыс.т. в год каждого.

Производство органических веществ подразделяется на два основных направления:

1. Основной (тяжелый) органический синтез – совокупность производств органических веществ относительно простого строения, вырабатываемых в очень больших количествах и используемых как в качестве целевых продуктов, так и полупродуктов в других отраслях органической технологии. В качестве полупродуктов используются простейшие представители гомологических рядов соответствующих соединений: углеводов, галогензамещенных, спиртов, альдегидов и кетонов, органических кислот и т.д.
2. Тонкий органический синтез – совокупность производств органических веществ сложного строения, вырабатываемых в относительно небольших количествах и используемых преимущественно в качестве целевых конечных продуктов. К ним относятся красители, фото – и кинореактивы, фармацевтические препараты, взрывчатые вещества, парфюмерные и т.п.

Современная промышленная органическая химия прочно связана со всеми отраслями народного хозяйства и нет ни одной отрасли, в которой не использовались продукты промышленной органической химии и их переработки (рис.1).

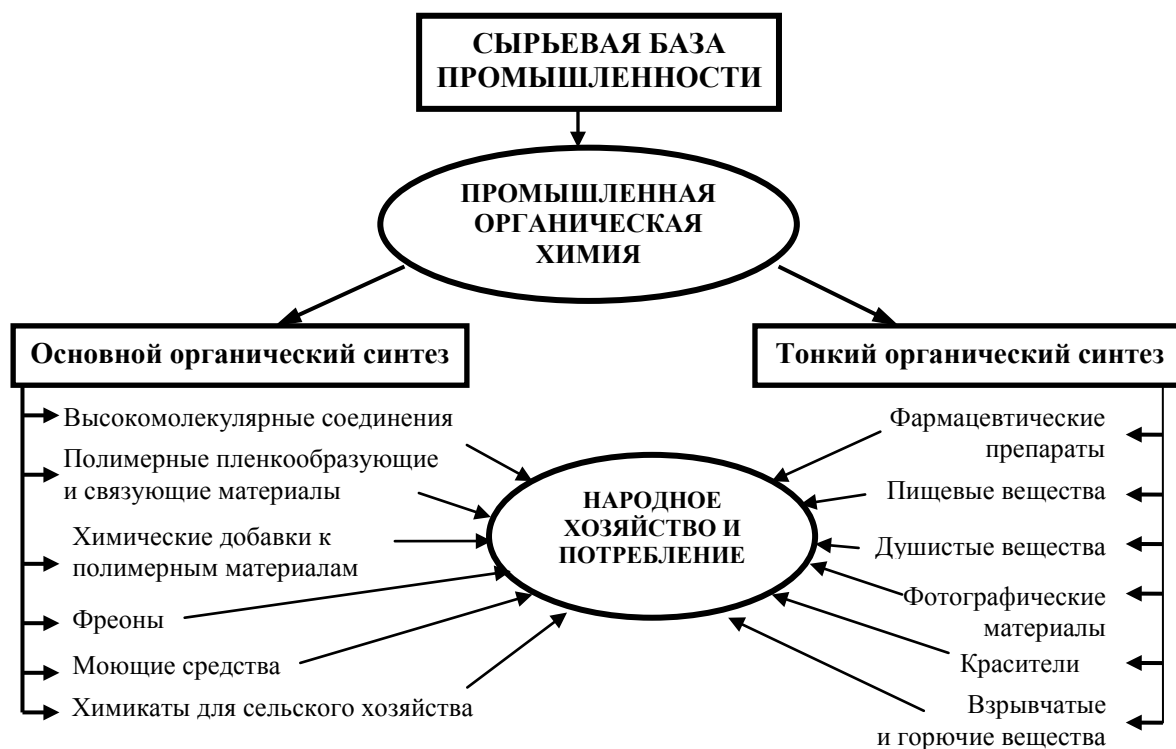


Рис. 1 Место промышленной органической химии в народном хозяйстве и ассортимент продуктов

Основные тенденции развития промышленной органической химии, направленного на повышение экономической эффективности производства и качества продукции, связаны с экономией сырья, энергии и снижением капитальных затрат. Важнейшими из них являются:

- Создание новых технологических процессов, базирующихся на более доступном и дешевом сырье;
- Повышение селективности процессов за счет оптимизации параметров, выбора аппаратуры и подбора высокоселективных катализаторов;
- Переход к прямым методам синтеза, исключая потребление неорганических реагентов;
- Сокращение числа стадий производства, т.е. разработка более перспективных методов синтеза продуктов;
- Экономия энергии и повышение коэффициента полезного действия агрегатов, в частности за счет использования вторичных энергоресурсов и внедрения энерготехнологических схем;
- Сокращение расхода нефтепродуктов на топливные цели за счет производства альтернативных топлив.

Не одно десятилетие возникает вопрос о надвигающемся энергетическом кризисе, связанным в первую очередь с нехваткой нефти и природного газа, чьи ресурсы являются ограниченными. Энергетический шок возродил интерес ученых и промышленников к использованию альтернативного нефти сырья, и здесь первое место, бесспорно, принадлежит углю.

Мировые запасы угля огромны, они, по различным оценкам, более чем в 50 раз превосходят нефтяные ресурсы, и их может хватить на сотни лет. В связи с этим все большее значение приобретает такое направление в органической химии как химия одноуглеродных соединений, когда для синтеза различных органических продуктов используются органические соединения, получаемые из твердых горючих ископаемых.

В таблице 1 представлена добыча основных видов ископаемых веществ в РФ и время исчерпания его ресурсов.

Таблица 1

Добыча природных ископаемых в РФ

Вид ископаемых веществ	Производство по годам			Время исчерпывания, лет
	1992	1993	1994	
Каменный уголь, млн. т.	337	300	250	2000
Нефть, млн. т.	394	357	327	36
Природный газ, млрд. м ³	647	638	620	–

Твердые топлива составляют основную массу известных ископаемых топлив на Планете. Их суммарные запасы на несколько порядков превосходят запасы жидкого (нефть) и газообразного топлива. В таблице 2 приведены общегеологические запасы (ОГЗ) и условно доступные запасы (УДЗ) твердого ископаемого топлива в мире и на территории СНГ.

Таблица 2

Запасы твердого ископаемого топлива, млрд.т УТ (условное топливо)

Топливо	На территории СНГ		Мировые	
	ОГЗ	УДЗ	ОГЗ	УДЗ
Ископаемые угли	6172	1617	11210	2880
Торф	60	15	98	26
Горючие сланцы	50	13	114	28

1. СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРОМЫШЛЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В данном разделе рассмотрены подробно источники сырья для промышленности органического синтеза, причем особое внимание обращается на относительную важность каждого вида сырья.

Сырьевая база промышленности органического синтеза включает в себя следующие источники сырья:

- нефть и природный газ;
- твердые горючие ископаемые;
- сырье растительного и животного происхождения.

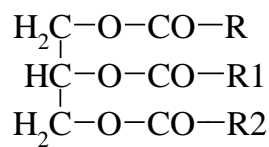
1.1. Сырье растительного и животного происхождения

Отличительной особенностью данного вида сырья является непрерывная возобновляемость. Однако спрос на пищевые продукты и лес на мировом рынке настолько велик, что как химическое сырье они доступны отнюдь не в беспредельном количестве. Более того, возрастание потребности в продуктах питания для все увеличивающегося населения земного шара обусловило проведение широких исследований в области производства синтетических белковых концентратов из нефти и природного газа. Вследствие громадного роста выпуска химических продуктов из нефтяного сырья объем их производства на основе сельскохозяйственного и лесохимического сырья в настоящее время составляет лишь небольшую часть общего производства. Тем не менее, эта подотрасль химической промышленности продолжает играть важную, а в некоторых случаях даже незаменимую роль.

В последние годы резко повысился интерес к многотоннажным возобновляемым отходам сельского хозяйства, как к перспективному сырью для получения материалов, полезных человеку. Такое сырье содержит, как правило, природные биологически активные вещества, процесс выделения которых из отходов в большинстве случаев выгоднее химического синтеза.

1.1.1. Жиры и масла

Жиры и масла получают из источников растительного и животного происхождения. Основными компонентами жиров и масел являются смешанные триглицериды жирных кислот C_{16} и C_{18} общей формулы:



где R, R₁, R₂ – радикалы жирных кислот.

Наиболее часто в образовании жиров участвуют:

- стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$,
- пальмитиновая (гексадекановая) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$,
- олеиновая – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ – кислоты.

Известно более 1300 различных жиров. По происхождению природные жиры делят на животные и растительные (масла). Различаются составом и физико – химическими свойствами. Растительные масла (кроме пальмовых) имеют жидкую консистенцию, многие из них способны к высыханию с образованием на поверхности твердых и эластичных пленок.

Большинство животных жиров имеют твердую или мазеподобную консистенцию и неспособны к высыханию.

Сырьем для получения животных жиров (говяжий, бараний, свиной, конский) служит сало – сырец, получаемое при разделке туш животных. Основным методом получения жиров является вытапливание. Перед вытапливанием жировые ткани сортируют, промывают водой и измельчают. Различают два основных метода жиротопления: мокрый и сухой.

При *мокрой методе* жировую ткань обрабатывают водой и водяным паром в автоклаве под давлением до 3–4 атм.

При *сухом методе* жиры выплавляют на открытом огне или в обогреваемых котлах; испаряющаяся при этом влага удаляется в атмосферу или отсасывается.

Для улучшения качества получаемых жиров их подвергают дополнительной очистке путем отстаивания и рафинирования.

Медицинский рыбий жир получают из печени и подкожного сала китов, а также из печени трески, пикши, колючей акулы и ската. Вытопка жира производится мокрым способом с помощью острого пара под давлением или в вакуумах – аппаратах с внешним обогревом. Вытопленный жир промывают соленым раствором и горячей водой, центрифугируют, охлаждают и фильтруют для отделения от твердой фракции.

Технические жиры (ворвань) получают из подкожного сала, внутренностей, костей и мяса морских животных путем вытапливания с помощью пара под давлением.

Для производства *костных жиров* используют позвонки, бедренные, берцовые и головные кости. Извлечение жира производится тепловым и холодным способами. Выварка костей тепловым способом производится при 80 – 85 °С в открытых котлах или автоклавах при давлении 4 – 5 ат. При холодном способе (самый лучший способ из всех

до 80 % извлечения) извлечение происходит холодной водой в вихреобразном движении в специальных препаратах.

Животные жиры используют для получения мыла, мазей масла, маргарина, витаминов А и D. Некоторые природные жирные кислоты используют в качестве сырья в производстве полупродуктов для получения термопластов, в производстве сложноэфирных смазочных материалов, при получении низкотемпературных пластификаторов, в производстве нейлона-6,9.

Жиры растительные подразделяются на две группы:

1. Твердые: не содержащие летучих кислот (масло какао) и содержащие летучие кислоты (кокосовое масло).

Кокосовое масло получается из мякоти ореха кокосовых пальм, которые произрастают в странах жаркого пояса. На жиродобывающие заводы поступает высушенная мякоть кокосового ореха, так называемая «копра», содержание масла в которой чаще всего колеблется в пределах от 65 до 72 %. Кокосовое масло очень легко и быстро омыляется. Легкая омыляемость крепкими растворами едкой щелочи при невысокой температуре обеспечивает применение его для холодной варки мыла.

2. Жидкие: содержащие оксикислоты с разным количеством двойных связей, высыхающие с разной скоростью.

К жидким растительным маслам относят:

- Тунговое масло, полученное из культуры тунгового дерева. Применяется в лако- и олифоварении.

- Перилловое масло имеет цвет от темно- до светложелтого, с приятным характерным запахом. Масло содержит около 10–12 % насыщенных кислот, 50–53 % линолевой кислоты, 20–25 % линоленовой кислоты и до 4 % олеиновой кислоты. Используют в лако- и олифоварении.

- Льняное масло используется как пищевое, служит для приготовления мазеобразного медицинского мыла и применяется в лако- и олифоварении. Состав масла колеблется в зависимости от культуры льна.

- Конопляное масло в составе которого относительно много линоленовой кислоты (около 16 %) и линолевой кислоты (около 65 %). Остальное – олеиновая кислота и немного насыщенных кислот. Применяется частично как пищевое, в технике – для олифоварения. Из него готовят мазеобразные мыла типа медицинского.

- Маковое масло имеет приятный вкус и запах. Масло применяется как пищевое и при изготовлении масляных красок для живописи.

- Подсолнечное масло применяется в натуральном виде в пищу и

после гидрогенизации – для технических и пищевых целей.

- Соевое масло имеет приятный запах и цвет от светложелтого до темнокоричневого. Масло после рафинации применяется для пищевых целей. Большое количество масла гидрогенизируют для получения технических и пищевых саломасов (твердые жиры, получаемые гидрогенизацией жидких жиров). Используется в лако- и олифоварении для получения смешанных и экономических олиф.

- Кукурузное масло имеет чаще всего светложелтый цвет. Используется как пищевое, а также в мыловарении и в олифоварении как добавка к хорошо высыхающим маслам.

- Хлопковое масло поступает на жироперерабатывающие заводы в сыром и в рафинированном виде. Рафинированное масло является прекрасным пищевым продуктом, легко гидрогенизируется.

- Оливковое масло потребляется как пищевое. Для технических целей применяется масло, получаемое экстракцией остатков после прессования оливок. Такое мало используют в мыловарении, для изготовления текстильных мыл и сульфированного масла.

- Касторовое масло применяется в мыловарении и олифоварении, а также как смазочный материал.

Приемы извлечения жиров сводятся к двум основным операциям: прессованию и экстракции.

Полученные жиры используются в пищевой промышленности, в производстве пленкообразователей, для изготовления мыла, для жирования кож, изготовления лекарственных препаратов.

1.1.2. Лесохимическое сырье

Лес представляет собой самый большой по запасам и притом непрерывно возобновляющийся сырьевой источник в мире. Основная часть древесины распределяется между различными потребителями, главным из которых является строительная промышленность. Некоторая часть лесохимического сырья расходуется как топливо.

Древесная целлюлоза – один из наиболее многотоннажных продуктов «химического использования» древесины. Получение древесной целлюлозы представляет собой механическую переработку древесины с целью выделения волокон целлюлозы, из которых затем делают дешевые сорта бумаги.

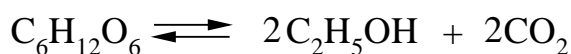
Чистую целлюлозу получают путем удаления из древесной целлюлозы таких веществ, как лигнин, который в древесине связан с целлюлозными волокнами. Ее используют, в частности, как исходное сырье в производстве вискозных волокон (волокон из регенерированной

целлюлозы). Существует несколько методов получения чистой целлюлозы; наиболее широко применяются *сульфатный* и *сульфитный* методы.

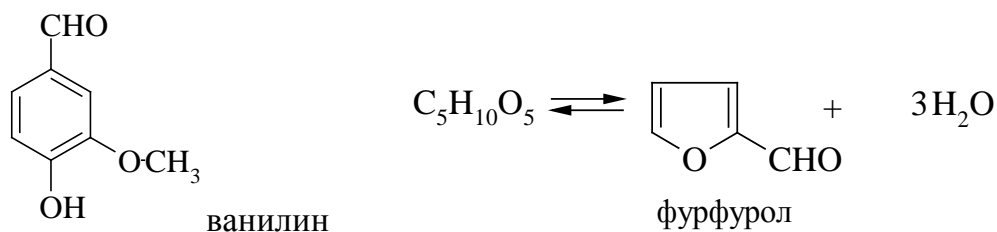


Рис. 2. Химические продукты, получаемые из древесины

Отработанный щелок, являющийся отходом сульфитного процесса, содержит гексозы и может быть подвергнут ферментации в этанол:



Этот метод позволяет получать в зависимости от типа варочного процесса на заводе мощностью 100 т целлюлозы в сутки 5 – 12.5 тыс. л спирта ежедневно. При щелочном гидролизе лигнинсодержащих веществ типа тех, которые присутствуют в сульфитном щелоке, образуется ванилин. Осахаривание древесины, при котором отходы лесоматериалов (щепу, стружки, опилки и др.) гидролизуют концентрированной соляной или разбавленной серной кислотой, приводит к получению остатков лигнина и щелока, содержащего сахаристые вещества (приблизительно 4 % – ного раствора). Ферментацией последнего можно получить этанол и дрожжи.



Ферментацией пентоз, образующихся в различных процессах химической переработки древесины, можно получить в качестве побочного продукта фурфурол. Фурфурол является также продуктом гидролиза некоторых растительных отходов (овсяной лузги, кукурузных початков, стеблей сахарного тростника). Фурфурол используется для получения промышленных клеев, при рафинировании масел, для получения антисептиков.

В древесине содержатся различные вещества, которые не входят в состав древесных клеток, в том числе смолы, терпены (терпены нашли применение для получения камфары, каучука, скипидара, канифоли и т.д.) и дубильные вещества (таннины). Основную часть вырабатываемого скипидара и все талловое масло получают в качестве побочных продуктов при сульфатной варке древесной целлюлозы, причем скипидар извлекают путем ее обработки острым паром (выход около 10 кг из 1 т древесной целлюлозы). Надрезанием коры деревьев, подобно тому, как это делают в производстве натурального каучука, получают живицу, которую разделяют перегонкой на канифоль и скипидар. Перегонка последнего дает три основные фракции: α-пинен, β-пинен и моноциклические терпены. Талловое масло содержит жирные кислоты типа олеиновой, а канифоль – кислоты типа абиетиновой.

Помимо дубильных веществ, используемых для выделки кож, ткань дерева, кора и листья содержат эфирные масла, такие, как кедровое и сассафрасовое. Эти эфирные масла находят применение в парфюмерной промышленности; они представляют собой летучие вещества, получаемые из растительного сырья, откуда их выделяют путем экстракции или перегонки с паром. В настоящее время из 3000 известных эфирных масел 150 вырабатываются в промышленном масштабе. Секреты желез животных (цивет, мускус, амбру) и млечные соки многих растений используют в качестве фиксаторов запаха (компонентов духов, регулирующих скорость испарения душистых веществ и обеспечивающих стойкость запаха). Многие эфирные масла сейчас получают искусственно, и в парфюмерной промышленности применяют смеси натуральных и синтетических продуктов.

Одним из самых важных продуктов растительного происхождения является натуральный каучук. Его получают из млечного сока гевеи

Hevea brasiliensis, родина которой – бассейн реки Амазонки в Южной Америке. Гевея растет очень быстро и в течение 6–7 лет дает значительные количества каучука, сбор которого на наиболее высокопроизводительных участках достигает 1300–1700 кг с гектара. Несмотря на то, что все большая доля мировой потребности в каучуке удовлетворяется за счет синтетического каучука, в 1970 г. ежегодно вырабатывалось около 2.9 млн. т натурального каучука, а к 1980 г. эта цифра возросла до 3.7 млн. т.

Сухая перегонка древесины приводит к получению древесного угля, выход которого составляет 20–30 %. В качестве побочных продуктов образуются уксусная кислота, метанол и ацетон, выделяемые из подсмольной воды (выход 520 л из 1 т древесины твердых пород). В начале XX в; этот процесс был важным источником перечисленных веществ, но затем он был вытеснен более экономичными процессами.

1.1.3. Сахаристые вещества

В 1970 г. во всем мире было выработано около 70 млн. т сахара, полученного из сахарного тростника и сахарной свеклы.

Маточный сироп, остающийся после удаления кристаллов сахара из упаренного раствора тростникового сахара (этот сироп содержит 55 % сахара, из них 35–40 % сахарозы и 15–20 % инвертного сахара, т.е. глюкозы и фруктозы), известен под названием черная патока или тростниковая меласса.

Высококачественной мелассой является неочищенный сок сахарного тростника, в котором большая часть сахара превращена путем кислотного гидролиза в инвертный сахар; она представляет собой 70–80 % – ный раствор сахара, содержащий 22–27 % сахарозы и 50–55 % глюкозы и фруктозы.

В свекловичной мелассе присутствует 48–52 % сахарозы и практически нет инвертного сахара. Оба вида мелассы можно подвергать ферментации. Полученный при этом этанол, выход которого составляет 90 % (считая на сахаристые вещества), очищают дистилляцией.

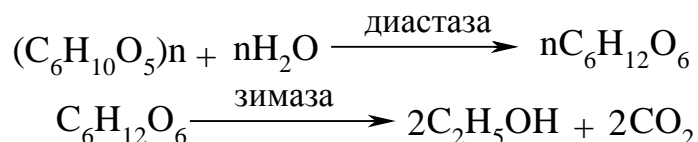
1.1.4. Крахмал

Крахмал заключает в себе основные энергетические ресурсы растений. Для выделения крахмала из картофеля массу перетертого картофеля обрабатывают водой и отделяют крахмал отстаиванием или центрифугированием. В случае кукурузы ее сначала проращивают,

ростки отделяют (получают кукурузное масло) и дальше обрабатывают водой.

Различные крахмалсодержащие продукты (зерно, картофель и др.) можно использовать в качестве исходного сырья для получения этанола, подвергая их ферментации.

В случае кукурузы сначала производят обжаривание и осахаривание зерен для перевода крахмала в поддающиеся ферментации сахаристые вещества. Осахаривание осуществляют обработкой разбавленной серной кислотой или ферментом диастазой:



Доля этанола, вырабатываемого из сельскохозяйственного и лесохимического сырья путем ферментации, в общем объеме выпускаемого этанола непрерывно сокращается.

Крахмал используют для получения патоки, глюкозы, ацетона, молочной и лимонной кислот, глицерина, в производстве антибиотиков, витаминов, для проклеивания бумаги и картона.

1.2. Углекислотное сырье

Предполагается, что в 21 веке уголь станет одним из основных источников сырья для производства электроэнергии и химической переработки. Основными потребителями угля являются энергетика (40 %), металлургия (20 %) и химическая промышленность. Используя уголь в химической промышленности, получают продукцию свыше 200 наименований, в том числе смолы, лекарственные препараты, сельскохозяйственные удобрения, пластмассы, красители, газообразное и жидкое топливо.

Твердые топлива, используемые как источник энергии и сырье для химического производства, подразделяются на топлива естественного происхождения – *природные* и топлива искусственного происхождения – *синтетические*. К природным (ископаемым) топливам относятся торф, бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы. Искусственными топливами являются каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, полученные пирогазетической переработкой различных видов природного топлива, а также брикеты и угольная пыль – продукты механической переработки твердого топлива.

Ископаемым твердым топливом называют естественные твердые горючие вещества органического происхождения, образовавшиеся из

остатков отмерших растений и планктонов в результате бактериального воздействия. Все ископаемые твердые топлива по материалу, из которого они образовались, делятся на сапропелиты и гумолиты. Сапропелиты возникли в результате восстановительного разложения остатков сапропеля – илистых отложений, образовавшихся на дне водных бассейнов из планктона и низших растений. К сапропелитам относятся горючие битуминозные сланцы и некоторые другие ископаемые. Гумолиты возникли в результате окислительного разложения остатков высших растений. Они подразделяются на:

- гумиты, состоящие в основном из гумусовых веществ;
- линтобиолиты, образовавшиеся из стойких структурных элементов низших растений (споры, пыльца и т.п.).

Основные виды ископаемых твердых топлив (торф, бурые и каменные угли, антрацит) относятся к гумитам.

Глубина превращения исходных биогенных материалов в результате углеобразования в твердые топлива характеризуется *степенью углефикации*, под которой понимают среднее содержание углерода в топливе (в масс. % или дол.). Степень углефикации некоторых твердых топлив приведена в таблице 3.

Таблица 3
Степень углефикации (% масс.) ископаемых твердых топлив

Топливо	Торф	Бурые угли	Каменные угли	Антрацит
Степень углефикации	58–62	67–75	76–92	93–96

Превращение древесины в уголь протекает в следующем порядке: *дерево – торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит*.

Состав органической массы некоторых видов топлива по процентному содержанию в ней углерода, кислорода, азота и водорода изменяются следующим образом:

Вид топлива	C, %	O + N, %	H, %
Дерево	50	44	6
Торф	55-64	39-35	5-7
Бурый уголь	60-75	34-17	4-8
Каменный уголь	78-90	19-4	4-6
Антрацит	94-98	3-1	1-3
Графит	100	-	-

Наиболее распространенным видом твердого ископаемого топлива являются каменные угли различной природы. 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 C–C, C–O–C, C–S–C и C–NH–C. Степень конденсированности фрагментов (n) зависит от степени углефикации каменного угля. Так, при степени углефикации 78 % $n=2$, при степени 90 % $n=4$, для антрацита $n=12$. 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.

1. *Зольность.* Золей 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 %.

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

3. *Сернистость.* Сера в каменных углях находится в виде колчеданной, сульфатной и органической. Общее содержание серы колеблется от 0.4 до 8 %. Так в процессе коксования большая часть серы остается в коксе и уголь необходимо десульфировать обогащением.

4. *Выход летучих веществ.* Летучими веществами каменного угля называются парообразные и газообразные вещества, выделяющиеся из угля при нагревании его без доступа воздуха при определенной фиксированной температуре. Выход летучих веществ зависит от

условий образования, химического состава и степени углефикации угля, а также от температуры, скорости нагревания и выдержки при заданной температуре. С увеличением степени углефикации выход летучих веществ уменьшается. Так, для торфа он составляет около 70 %, для бурых углей 65 – 45 %, каменных углей 45 – 10 %, для антрацита менее 10 %.

5. *Коксуемость*. Зависит от степени углефикации, выхода летучих веществ, температурного интервала перехода углей в пластическое состояние, степени вязкости в этом состоянии, динамики газовой выделения, а также технологии подготовки угольной шихты и режима коксования.

1.2.1. Состав и классификация каменных углей

В основу технологической классификации каменных углей положены выход летучих веществ и толщина образующегося при нагревании пластического слоя. В РФ для каждого угольного бассейна принята своя классификация (стандарт), так как при одинаковых классификационных параметрах по спекаемости угли различного происхождения должны давать кокс одинакового качества. В таблице 4 приведена технологическая классификация одного из бассейнов, по которой они делятся на 7 классов.

Таблица 4

Технологическая классификация углей

Марка угля		Выход летучих веществ, %	Толщина пластического слоя, мм
Наименование	Обозначение		
Длиннопламенный	Д	42	–
Газовый	Г	35	6 – 15
Жирный	Ж	35 – 27	13 – 20
Коксовый	К	27 – 18	14 – 20
Отощенный спекающ.	ОС	22 – 14	6 – 13
Тощий	Т	17 – 19	–
Антрацит	А	9	–

1.2.2. Основные методы переработки каменного угля

Помимо непосредственного использования в качестве топлива, каменный уголь подвергают высокотемпературной (пирогенетической) переработке. Цель такой переработки – 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 переработки твердого топлива подразделяются на три типа:

- Пиролиз (сухая перегонка)
- Газификация
- Гидрогенизация.

Первые два процесса различаются главным образом целью, с которой они проводятся. При сухой перегонке стремятся получить максимальное количество кокса, а также жидкие и газообразные продукты, тогда как при газификации каменный уголь превращается преимущественно в газообразные продукты. Однако на практике сухую перегонку ведут таким образом, чтобы получить либо кокс наряду с жидкими и газообразными побочными продуктами, либо светильный (коксовый) газ наряду с коксом и жидкими продуктами.

1.2.2.1. Пиролиз (сухая перегонка)

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*. По масштабам производства, объему и разнообразию производимой продукции процесс коксования занимает первое место среди всех процессов переработки твердого топлива.

Полукоксование проводят при 500 – 580 °С с целью получения искусственного жидкого и газообразного топлива транспортабельного и более ценного, чем исходное твердое топливо. Сырьем для полукоксования служит низкосортные каменные угли с высоким содержанием золы, бурые угли и горючие сланцы. Продуктами полукоксования являются:

- горючий газ, используемый в качестве топлива с высокой теплотой сгорания и сырья для органического синтеза;
- смола, служащая источником получения моторных топлив, растворителей и мономеров;

- полукокс, используемый как местное топливо и добавка к шихте для коксования.

Коксованием называется разновидность сухой перегонки (пиролиза) каменного угля, проводимая при 900 – 1200 °С с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности.

Современное коксохимическое предприятие – это крупно масштабное комплексное производство, в котором утилизируются и перерабатываются все компоненты коксуемого сырья. Существует два типа коксохимических предприятий:

- заводы с полным циклом коксохимического производства, размещаемые отдельно от металлургических предприятий;
- коксохимические цеха (производства), входящие в состав металлургических комбинатов, и размещаемые на одной площадке с ними.

Химические превращения при коксовании могут быть сведены к реакциям двух типов: первичным и вторичным. К первичным реакциям, протекающим в шихте при ее нагревании, относятся:

- реакции деструкции сложных молекул,
- реакции фенолизации,
- реакции карбонизации органической части угля,
- реакции отщепления атомов водорода, гидроксильных, карбоксильной и метоксильной ОСН₃ групп.

На рисунке 3 представлена общая схема коксохимического производства.

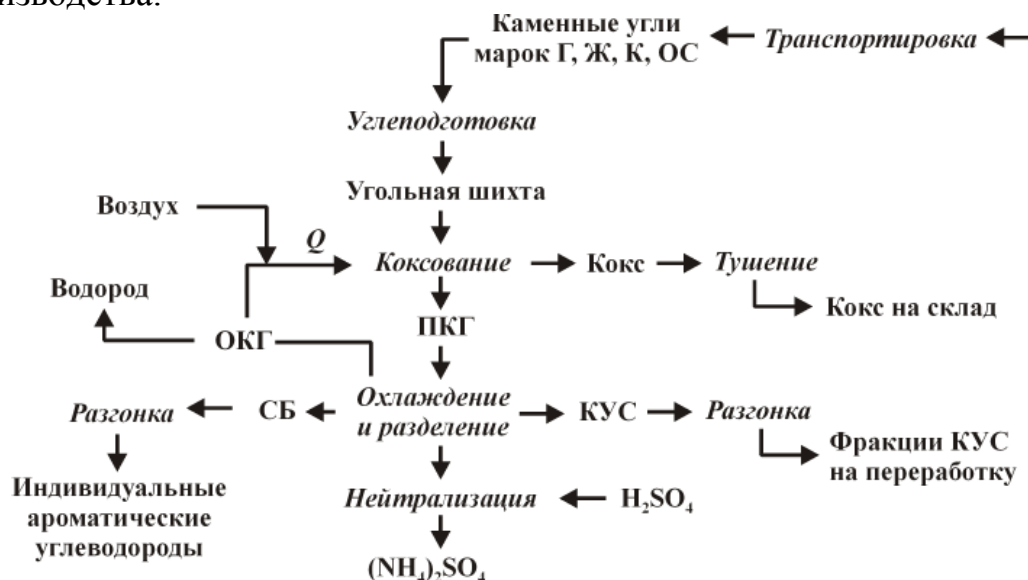


Рис. 3 Общая схема коксохимического производства

В процессе первичных превращений из угольной шихты выделяются первичный газ и пары первичной смолы и образуется кокс. К

вторичным реакциям, которые протекают при контакте выделившихся первичного газа и первичной смолы с нагретой стенкой печи, относятся:

- реакции крекинга алканов: $C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p}$,
- реакции полимеризации алкенов: $3C_nH_{2n} \rightarrow \Delta C_nH_{2n}$,
- реакции дегидрогенизации нафтендов: $\Delta C_nH_{2n} \rightarrow C_nH_{2n-6} + 3H_2$,
- реакции конденсации ароматических углеводородов: $2C_6H_6 \rightarrow C_{10}H_8 + C_2H_4$,
- реакции образования карбенов с последующим превращением их в полукоксы и коксы.

Продуктом вторичных превращений является сложная смесь газообразных и парообразных при температуре коксования веществ различной природы – *прямой коксовый газ (ПКГ)*.

Последовательность процессов, протекающих в шихте при повышении температуры в печи, может быть представлена в следующем виде:

250 °С - отщепление H₂O, CO, CO₂, H₂.

300 °С - начало выделения КУС, выделение пирогенетической воды.

350 – 500 °С - пластификация угольной шихты.

500 – 550 °С - разложение органической части угля с выделением первичного газа и паров первичной смолы, спекание твердого остатка с образованием полукокса.

600 – 700 °С - разложение полукокса и полное выделение летучих веществ.

700 °С - упрочнение твердой массы и образование кокса.

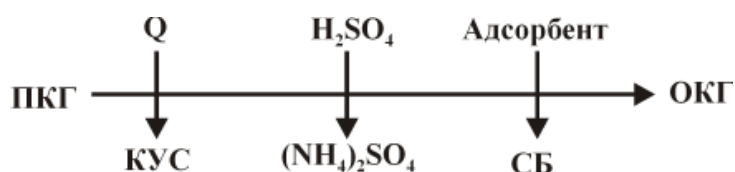
Летучие продукты, выделяющиеся при коксовании и образующие ПКГ составляют до 15 % от массы коксуемой шихты, или около 300 нм³ на тонну шихты. В состав ПКГ входят пирогенетическая вода, смесь высококипящих многоядерных и гетероциклических соединений – каменноугольная смола (КУС), ароматические углеводороды ряда бензола, нафталин, аммиак, соединения циана, сернистые соединения и, образующие после их отделения обратный коксовый газ (ОКГ), водород, метан, оксиды углерода (II) и (IV) и газообразные углеводороды различной природы. В ПКГ содержатся также в незначительных количествах сероуглерод CS₂, сероксид углерода COS, тиофен C₄H₄S и его гомологи, пиридин C₅H₅N и пиридиновые основания. В таблице 5 приведено содержание основных компонентов в ПКГ.

Таблица 5

Основные компоненты ПКГ

Вещество	Содержание, г/м ³
Пары воды (пирогенетической и влаги шихты)	250 – 450
Каменноугольная смола (пары)	80 – 150
Ароматические углеводороды	30 – 40
Аммиак	8 – 13
Нафталин	до 10
Сероводород	6 – 40
Цианистый водород	0,5 – 2,5

Из ПКГ извлекаются основные компоненты в виде смесей: КУС и сырого бензола (СБ). Все соединения аммиака и свободный аммиак перерабатываются в *сульфат аммония*:



Сырой бензол – это сложная смесь соединений, основными компонентами которой являются бензол и его гомологи. Кроме них в СБ содержатся в небольших количествах непредельные и сернистые соединения. В таблице 6 приведен средний состав сырого бензола.

Таблица 6

Состав сырого бензола

Класс соединений	Важнейшие представители	Содержание, % масс.
Ароматические углеводороды	Бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, триметилбензол	80 – 95
Непредельные соединения	Стирол, циклопентен, циклогексен, инден, кумарон	5 – 15
Сернистые соединения	Сероводород, сероуглерод, тиофен, метилтиофен, диметилтиофен	0,2 – 2
Алканы и циклоалканы	Циклопентан, метилциклопентан, циклогексан, гексан, гептан	0,3 – 2

Цель переработки СБ – получение индивидуальных ароматических углеводородов путем разделения смеси составляющих СБ веществ на отдельные компоненты. Для этого используют методы ректификации и раздельной кристаллизации.

Процесс переработки СБ включает следующие операции:

- отделение легкокипящей сероуглеродной фракции и получение бензолно – толуолно – ксилольной фракции (БТК),
- очистка фракции БТК,

- ректификация очищенной фракции БТК и получение индивидуальных ароматических углеводородов.

На рисунке 4 представлена принципиальная схема переработки сырого бензола.

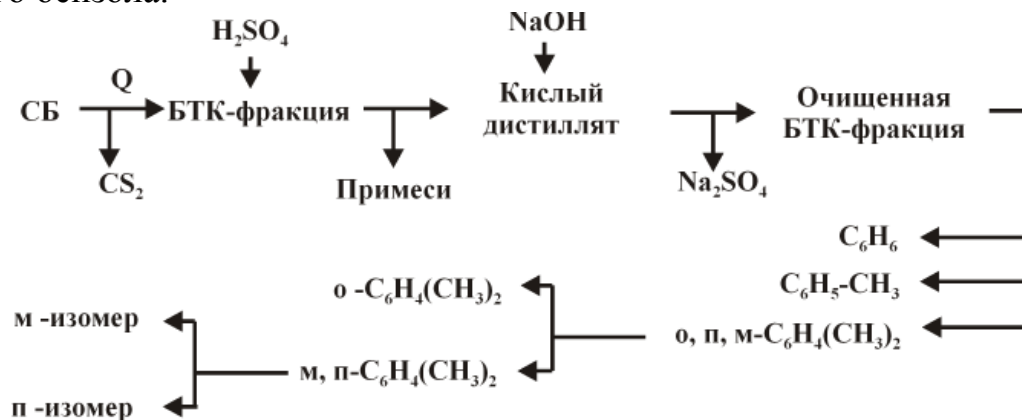


Рис. 4 Принципиальная схема переработки СБ

Каменноугольная смола представляет сложную смесь веществ, в состав которой входит несколько сот органических соединений (идентифицировано около 500 соединений, составляющих 60 % массы смолы) различных классов. Их можно подразделить на:

- нейтральные соединения, к которым относятся конденсированные ароматические углеводороды (нафталин, антрацен, фенантрен, хризен и др.) и гетероциклические соединения (тиофен, тионафтен, индол, карбазол и др.),
- соединения кислой природы, главным образом одно – и многоатомные фенолы (фенол, крезолы, ксиленолы и др.),
- соединения основной природы, к которым относятся пиридин и его гомологи (пиридиновые основания) и хинолин.

В таблице 7 представлено содержание основных компонентов в обезвоженной КУС.

Таблица 7

Содержание (% масс.) основных компоненты КУС

Вещество	Содержание	Вещество	Содержание
Нафталин	8 – 12	Флуорантен	2,2 – 3,3
Гомологи нафталина	3,7	Пирен	1,2 – 2,1
Флуорен	1,2 – 2	Хризен	2
Фенантрен	4 – 5	Дифенил	0,2 – 0,4
Антрацен	1 – 1,3	Хинолин и гомологи	2 – 3
Карбазол	1,2 – 1,5	Аценафтен	1,4 – 1,8
Оксибензол	0,2 – 0,5	Дифениленоксид	0,6 – 0,8
Крезолы	0,6 – 1,2	Пиридин и гомологи	0,5 – 1,5

Остальную часть КУС (50 – 60 %) составляют высокомолекулярные вещества неопределенного состава. Процесс переработки КУС состоит из следующих операций:

- обезвоживание, обессоливание и обеззоливание смолы,
- ректификация с отбором фракций смолы,
- переработка фракций и их очистка от фенолов и пиридиновых оснований,
- получение чистых индивидуальных соединений.

Ректификация КУС осуществляется в трубчатых установках с использованием принципов однократного испарения и фракционной конденсации. Производительность современных смолоразгонных установок составляет $10^5 - 2 \cdot 10^5$ т смолы в год.

Температурные интервалы и выход фракций при ректификации КУС приведены в таблице 8.

Таблица 8

Выход фракций при разгонке КУС

Название фракции	Интервал отбора, °С	Выход, % от КУС
Легкая	170	0.5 – 1
Фенольная	170 – 210	2 – 4
Нафталиновая	210 – 230	9 – 12
Поглотительная	230 – 270	7 – 10
Антраценовая	270 – 360	19 – 25
Пек	360	55 – 60

Фракции, полученные разгонкой КУС, подвергаются дальнейшей переработке с целью выделения из них индивидуальных веществ. На рисунке 5 представлена общая схема подобной переработки и получаемые продукты.

Для выделения из фракций КУС индивидуальных соединений используются методы кристаллизации, ректификации и возгонки, а для выделения фенолов и пиридиновых оснований – обработка фракций растворами щелочей и серной кислотой с образованием соответствующих фенолятов и солей. Оставшийся после выделения из ПКГ всех химических продуктов (пирогенетическая вода, КУС, СБ, соединения аммиака) обратный коксовый газ имеет средний состав: (в об. процентах): водород 54 – 59, метан 23 – 28, другие низшие алканы 2 – 3, оксид углерода (II) 5 – 7, оксид углерода (IV) 1.5 – 2.5, а также около 4 – 5% азота и кислорода, попавших в газ в результате подсоса воздуха в печь при коксовании.



Рис. 5 Общая схема переработки фракций КУС

Продукты коксования широко применяются в различных областях народного хозяйства. Потребление их составляет (в %):

- в химической промышленности 30
- в цветной металлургии 30
- в сельском хозяйстве 23
- в строительстве и транспорте 12.

На основе химических продуктов переработки ПКГ в РС выпускается свыше 200 наименований продукции, в том числе, полимерные материалы, минеральные удобрения, химические средства защиты растений, растворители и др. Остающиеся при переработке фракций КУС масла используются в производстве рубероида, асфальта, для пропитки деревянных конструкций. На основе пека получают угольные электроды и анодные массы.

1.2.2.2. Гидрогенизация (гидрирование)

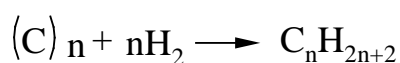
Гидрированием (гидрогенизацией) твердого топлива называется процесс превращения органической части топлива в жидкие продукты, обогащенные водородом и используемые как жидкое топливо.

Проблема гидрирования твердого топлива возникла в связи с возросшим потреблением нефти и необходимостью эффективно использовать низкокалорийные и высокосольные ископаемые угли, представляющие сложности при их сжигании. В промышленном масштабе гидрирование твердого топлива впервые было организовано в

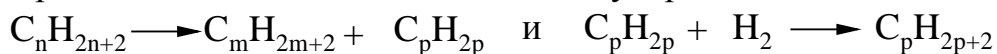
30-х годах XX века в Германии и получило развитие в связи с необходимостью использовать для производства моторных топлив тяжелых смолистых нефтей с высоким содержанием серы. В настоящее время в различных странах работают установки деструктивной дегидрогенизации топлив производительностью от 200 до 1600 т/сутки.

Гидрирование твердого топлива представляет деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400 – 560 °С под давлением водорода 20 – 70 МПа. В этих условиях происходит разрыв межмолекулярных и межатомных (валентных) связей в органической массе топлива и протекают реакции:

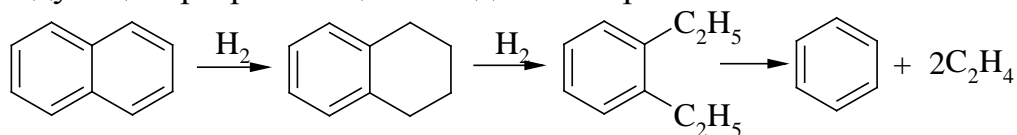
- деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля:



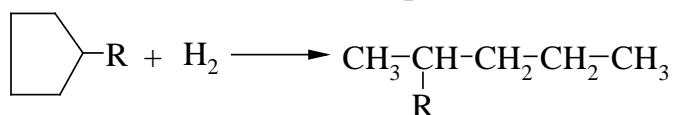
- гидрирования образовавшихся алкенов: $C_nH_{2n} + H_2 \longrightarrow C_nH_{2n+2}$
- деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы:



- гидрирования конденсированных ароматических систем с последующим разрывом цикла и деалкилированием:

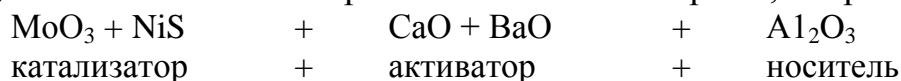


- раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов:



В отличие от сухой перегонки каменного угля, которая дает лишь 8 – 10 % смолы от веса взятого угля, метод гидрогенизации обеспечивает получение около 75 % сырой нефти.

Процесс гидрогенизации является каталитическим. В качестве катализаторов используют контактные массы на основе соединений молибдена, никеля или железа с различными активаторами, например:



Изменением параметров процесса (температура, давление, время контактирования) и состава катализатора процесс гидрогенизации может быть направлен в сторону получения продуктов заданного состава. Выход жидких и газообразных продуктов гидрирования

твердого топлива существенно зависит от содержания в нем летучих веществ, то есть от степени его углефикации (рис. 6).



Рис. 6. Зависимость выхода жидких и газообразных продуктов от углефикации сырья: 1 – нерастворимый остаток, 2 – пек, 3 – пирогенетическая вода, 4 – жидкие продукты и газ

Из рисунка следует, что угли с высокой степенью углефикации (антрацит, тощие угли) не могут быть использованы в качестве сырья для гидрогенизации. Из топлив для этой цели пригодны бурые угли или каменные угли с отношением водород/углерод не ниже 0.06 и содержанием золы не более 0.13 мас. дол.

1.2.2.3. Газификация

Газификацией твердого топлива (ГТТ) называется процесс превращения органической части топлива в горючие газы путем воздействия на него окислителей. ГТТ представляет одно из направлений совершенствования переработки экологически «грязного» топлива, в процессе горения которого выделяются зола, оксиды азота и серы.

Метод ГТТ известен с 1670 года и в настоящее время приобрел значение как источник получения беззольного газообразного топлива и различных технологических газов для химической промышленности. Он стал универсальным процессом переработки топлива, так как позволяет перерабатывать любые виды твердого топлива, получать газы заданного состава, использовать процесс в установках различной мощности от автотранспорта до крупных стационарных агрегатов. Реакторы, в которых осуществляется процесс ГТТ называются *газогенераторами*; поэтому газы, полученные ГТТ получили название генераторных газов.

Газификация твердого топлива представляет негетерогенный некаталитический процесс. Он включает последовательные стадии диффузии газообразного окислителя, массопередачи и химических

реакций неполного окисления. В качестве окислителей при ГТТ используются воздух (воздушное дутье), кислород (кислородное дутье), водяной пар (паровое дутье), а также их смеси (паровоздушное и парокислородное дутье). Природа протекающих при этом реакций, а, следовательно, состав соответствующего генераторного газа, зависят от типа окислителя.

При кислородном дутье:



При паровом дутье:



а также вторичная реакция:



При парокислородном дутье: $2C + O_2 \leftrightarrow 2CO_2$ и $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$

Воздушное и паровоздушное дутье описывается теми же реакциями, что и в случае кислородного и парокислородного дутья, но в продуктах газификации содержится азот.

Помимо основных реакций при газификации протекают побочные реакции, влияющие на состав генераторного газа. Важнейшей из них является реакция диспропорционирования: $CO_2 + C \leftrightarrow 2CO$, а при газификации под давлением реакция образования метана.

Реакции газификации обратимы и протекают с увеличением объема или при постоянном объеме, большинство из них являются эндотермическими. В условиях работы газогенераторов (нормальное или относительно невысокое давление, температура 900 – 1100 °С, избыток окислителя) равновесие их смещено в сторону образования конечных продуктов.

Взаимодействием каменного угля или кокса с водой получают водяной газ. Так как обе эти реакции эндотермичны, слой топлива периодически подогревают в процессе пропускания через него водяного пара: $C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$.

Повышение температуры способствует образованию окиси углерода. Равновесный состав сухого газа при 400 °С включает 33,1 % CO_2 и 0,2 % CO , а при 1000 °С – 0,3 % CO_2 и 49,5 % CO .

Во всех случаях экономически и технологически целесообразно использовать для газификации низкосортное твердое топливо – торф, бурые угли, сланцы, полукокс, отходы лесоразработок и др. Таким топливом являются, например, угли Канско – Ачинского бассейна, которые даже при

низкой зольности и малом содержании серы, не могут эффективно использоваться как твердое топливо из-за низкой теплоты сгорания.

Технологическая схема и режим процесса ГТТ зависят от состава генераторного газа и назначения газогенераторной установки. В настоящее время в мире эксплуатируются сотни промышленных стационарных газогенераторных установок, которые конструктивно классифицируются по следующим признакам:

а) *по состоянию топлива в реакторе*: с топливом в стационарном слое, с топливом в кипящем слое, с топливом во взвешенном состоянии;

б) *по принципу подвода тепла в реактор*: автотермические с использованием теплоты сгорания части газифицируемого топлива и автотермические с использованием внешнего тепла, в том числе, энергии атомных реакторов.

На рисунке 7 представлен один из наиболее распространенных видов газогенераторов – реактор шахтного типа для проведения процесса в стационарном слое топлива. Газогенератор выполнен в виде цилиндра высотой 4.5 м и диаметром 3.5 м, футерованного изнутри огнеупорным кирпичом. Нижняя часть шахты погружена во вращающуюся чашу, наполненную водой для создания гидравлического затвора. В чаше укреплена колосниковая решетка, через которую в реактор подается дутье. Твердое топливо периодически поступает в реактор через загрузочную коробку при опущенном конусе затвора. При поднятии конуса топливо попадает в шахту. Образующаяся зола проходит через колосниковую решетку и гасится водой в чаше.

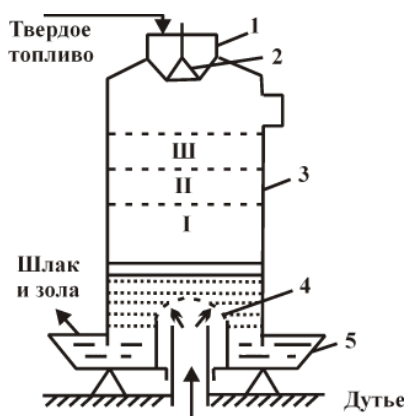


Рис. 7 Газогенератор:

1– загрузочная коробка, 2– конусный затвор, 3– шахта, 4– колосниковая решетка, 5– чаша. I– зона газификации, II– зона сухой перегонки, III– зона сушки топлива

Широко исследуются также процессы сжижения каменного угля. Можно назвать четыре таких процесса, расположив их по степени технологической проработки:

- процесс, заключающийся в пиролизе каменного угля в псевдооживленном слое с получением синтетической сырой нефти, углистого остатка и газа;

- процесс, в основе которого лежит гидрирование пастообразной смеси каменного угля и нефти в псевдооживленном слое кобальт–никель–молибденового катализатора;

- процесс, включающий экстракцию каменного угля при высоком давлении;

- процесс, по которому каменный уголь

экстрагируют растворителем и экстракт гидрируют, причем полученную сырую нефть можно переработать в бензин обычными методами крекинга и риформинга.

Одним из вариантов процесса газификации твердого топлива является метод подземной безшахтной газификации каменных углей (ПГУ), идея которого была выдвинута в 1888 году Д. И. Менделеевым. В этом методе газификация протекает непосредственно в угольном пласте, который является подземным газогенератором, без извлечения топлива на поверхность. Этот метод исключает трудоемкие горные работы и сохраняет от скверности земельные участки.

При ПГУ с поверхности земли к угольному пласту бурят скважины, отстоящие друг от друга на расстоянии 25 – 30 м. Затем забои этих скважин соединяют по угольному пласту каналом газификации. Одна часть скважин предназначается для дутья (дутьевые скважины), другая – для отвода образующегося газа (газоотводящие скважины). В результате этого под землей образуется газогенератор, состоящий из системы дутьевых и газоотводящих скважин, соединенных реакционным каналом (рис. 8).

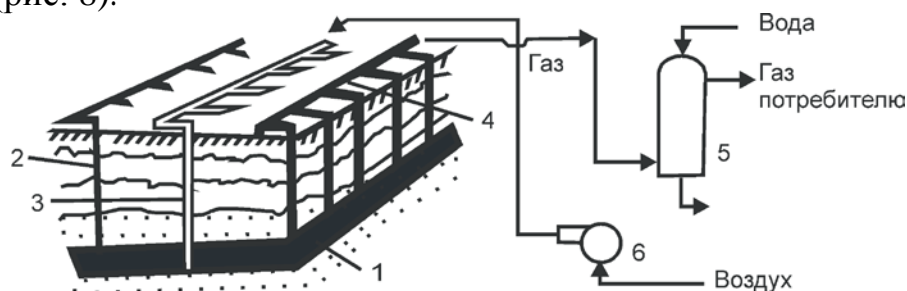


Рис. 8. Схема подземной газификации угля (ПГУ):

1– угольный пласт, 2– газоотводящие скважины, 3– дутьевые скважины, 4– огневого (реакционный) канал, 5– скруббер для очистки газа, 6– воздуходувка

Станции ПГУ работают на каменном и буром угле при глубине скважин до 500 м и по мощности эквивалентны добыче угля 100 – 400 тыс. тонн в год. Основным недостатком метода ПГУ, ограничивающим его промышленное использование, является низкое содержание в газе водорода и оксида углерода (II) и малая теплота сгорания ($3000 - 4400 \text{ кДж/м}^3$).

Прогрессивным направлением в ГТТ стали процессы плазмохимической переработки углей. Среди других процессов с использованием плазмы они занимают особое место, так как представляют крупнотоннажные промышленные производства. *Плазмохимические процессы* в угольной промышленности используются для получения из каменного угля синтез – газа, восстановительных газов,

ацетилена и других продуктов. Преимуществами плазмохимического метода газификации углей являются:

- высокая селективность метода, позволяющая получать с высоким выходом газы заданного состава;
- возможность переработки различных видов твердого топлива;
- высокая производительность и малые габариты аппаратуры;
- отсутствие выбросов золы, оксидов серы и азота и, следовательно, экологическая чистота технологии.

Для газификации твердого топлива в плазме используются плазмотроны различной конструкции. Они включают: генератор плазмы, смеситель твердой (топливо) и газовой (плазма) фаз, плазмохимический реактор дугового или плазмоструйного типа с отдельной или совместной подачей угольного порошка и плазменной струи, закаливающее устройство для быстрого охлаждения выходящего газа, систему сбора и разделения продуктов реакции.

1.2.3. Совершенствование процессов переработки твердого топлива

Дефицит углей для коксования, потребность в дешевом сырье для получения новых химических продуктов и развитие, в связи с этим, методов комплексного использования сырья, наконец, исключительно крупные масштабы производств по переработке топлива, вызвали острую необходимость в совершенствовании коксохимического и других производств по переработке твердого топлива. Здесь можно выделить четыре основных направления.

1. Интенсификация процесса коксования и сокращение времени его за счет:

- снижения влажности коксуемого сырья,
- повышения теплопроводности материалов печи,
- увеличения размеров и полезного объема коксовых камер,
- автоматизации управления процессом.

2. Создание новых технологических процессов коксования и переработки продуктов, в том числе:

- введение непрерывных процессов коксования,
- использование брикетированных угольных шихт из мелкого угля,
- организация формованного металлургического кокса,
- проектирование энерготехнологических схем использования каменных углей с использованием энергии МГД-генераторов (рис. 9).

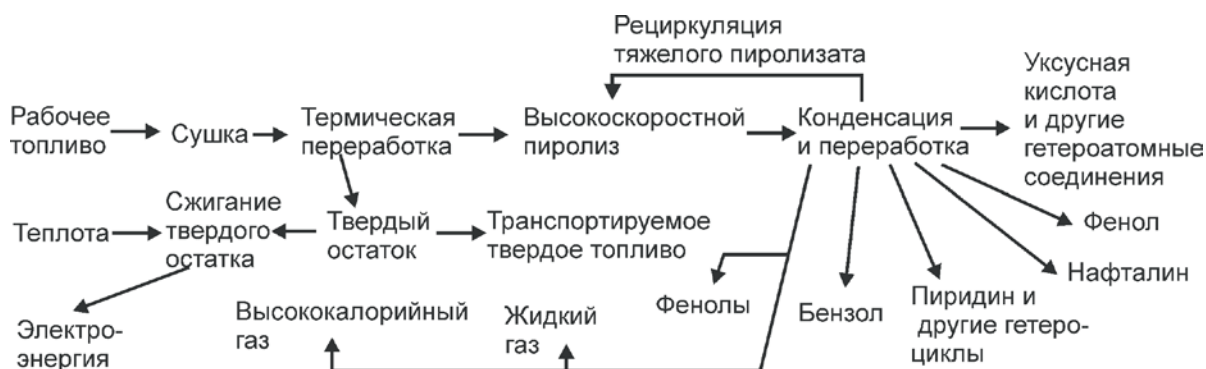


Рис. 9 Энерготехнологическая схема использования каменного угля

3. Повышение комплексности переработки углей и других видов твердого топлива для утилизации всех их компонентов и получения продуктов многоцелевого назначения. В качестве примера подобного производства приведена комплексная химическая переработка торфа (рис. 10).



Рис. 10 Схема комплексной химической переработки торфа

4. Получение новых продуктов, в том числе:

- извлечение германия из надсмольной воды (рис. 11).
- производство чистых раданидов аммония и натрия, цианистого водорода,
- производство коллоидной серы, пирена и др.

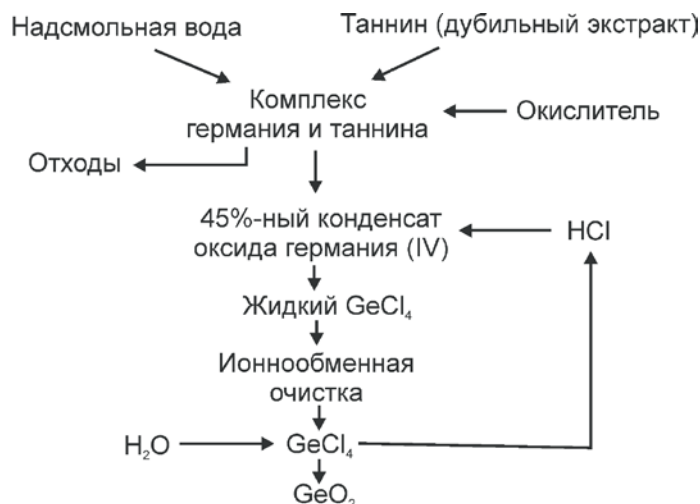


Рис. 11 Схема выделения оксида германия из надсмольной воды

1.3. Нефтехимическое сырье

Нефтегазовый комплекс России в настоящее время это:

13% промышленной продукции страны;

19% доходов федерального бюджета страны;

46% всего экспорта страны;

44% неработающих скважин;

69% нефти и 92% газа добывается в Западной Сибири.

1.3.1. Сырая нефть и ее характеристики

Сырая нефть, которой практически всегда сопутствует природный газ, имеет самый различный состав, меняющийся не только от месторождения к месторождению, но и от скважины к скважине.

Большинство нефтей представляют маслянистые жидкости от темно – коричневого до темно – бурого цвета, который зависит от содержания в них окрашенных смолистых веществ. Плотность нефтей составляет $0.82 - 0.90 \text{ т/м}^3$, температура затвердевания лежит в пределах от минус 20°C до плюс 20°C . Вязкость нефтей значительно выше вязкости воды. Элементный состав нефтей колеблется в очень незначительных пределах: углерод $84 - 87\%$, водород $12 - 14\%$, сера $0.1 - 5\%$, кислород и азот (в сумме) до 1.0% .

В нефти различают углеводородную часть, неуглеводородную часть и минеральные примеси. Углеводородная часть нефти представляет собой раствор газообразных и твердых углеводородов в смеси жидких углеводородов различной природы и сложности. В низкомолекулярной части нефти, перегоняющейся до 350°C , содержатся вещества с молекулярной массой не более $250 - 300$, а именно: алканы, моно-, би- и трициклические нафтены, моно- и бициклические ароматические

углеводороды, углеводороды смешанного строения. В состав высокомолекулярной части нефти, перегоняющейся выше 350 °С, входят вещества с молекулярной массой от 300 до 1000 – высокомолекулярные алканы, моно – и полициклические нафтены с боковыми цепями, ароматические углеводороды с боковыми цепями, конденсированные многоядерные соединения и полициклические углеводороды смешанного строения.

В зависимости от того, углеводороды какого класса преобладают в составе нефти, они подразделяются на парафиновые, парафино – нафтеновые, нафтеновые, парафино – нафтено – ароматические, нафтено – ароматические, ароматические. Наиболее распространены нефти так называемого смешанного основания, в которых нельзя выделить определенный класс углеводородов. В соответствии с технологической классификацией нефти подразделяются на группы по выходу фракций, выкипающих до 350 °С, по потенциальному содержанию масел, по содержанию парафина и др.

В неуглеводородную часть нефти входят разнообразные кислородные (фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы), азотистые (производные пиридина и хинолина, амины) и сернистые (тиофен, тиоспирты и тиоэферы) соединения. По содержанию серы нефти делятся на:

- малосернистые (с содержанием до 0.5%),
- сернистые (с содержанием от 0.5 до 2.0%),
- высокосернистые (с содержанием выше 2.0%).

Основная масса всех этих соединений концентрируется в высокомолекулярной части нефти.

Минеральные примеси в нефти составляют различные соли, перешедшие в нее из пластовых вод, механические примеси песка и глины и эмульгированная вода. В нефтях в весьма малых количествах содержатся такие элементы как ванадий, никель, железо, титан, германий и др.

В природе нефть находится в виде нефтяных залежей, так называемых ловушек, образовавшихся в результате движения нефти и газа по пористым пластам породы под воздействием гравитационного и тектонического факторов. При достаточно большом объеме этих залежей они называются нефтяными месторождениями. В большинстве случаев нефтяные залежи расположены на глубине от 900 до 2300 м. Мировые разведанные запасы нефти оцениваются в 90 - 95 млрд. т, прогнозируемые ресурсы составляют 250 – 270 млрд. т. Распределение нефтяных месторождений по Планете неравномерно. Наиболее крупные из них сосредоточены в Саудовской Аравии, Кувейте, Ираке, Венесуэле,

Алжире, Иране, Ливии и США. В РФ наиболее крупными и известными месторождениями являются: Самотлорское, Усть – Балыкское, Сургутское и Северо – Советское в Западной Сибири, Ромашкинское, Арланское, Туймазинское в Волго – Уральском нефтегазоносном районе, Усинское в Республике Коми. На Западно – Сибирский регион приходится 71 % добычи нефти, на Волго – Уральский регион – 23%.

На территории РФ действуют пять основных магистральных нефтепроводов: Волго – Уральский, Западно – Сибирский, Северо – Кавказский, Тимано – Печерский, Дальневосточный, общей протяженностью 70 тыс. км с пропускной способностью до 80 млн. тонн нефти в год. Развитая сеть нефтепроводов обеспечивает работу многочисленных нефтеперегонных заводов, расположенных по всей территории РФ: Ангарск, Волгоград, Грозный, Кириши, Комсомольск – на – Амуре, Краснодар, Москва, Нижний Новгород, Омск, Пермь, Рязань, Саратов, Сызрань, Туапсе, Ухта, Хабаровск, Ярославль.

При современном уровне техники и технологии добычи из нефтяных пластов извлекается лишь около 50 % содержащейся в них нефти. Увеличение нефтеотдачи пластов до 80 – 90% может быть достигнуто тепловым воздействием на пласты (закачивание в скважину горячей воды, прогрев пласта сжиганием нефти), введением в скважину ПАВ, гидравлическим разрывом пласта и другими интенсифицирующими извлечение нефти из недр методами.

1.3.2. Общая схема переработки нефти

В общем случае переработка нефти на нефтепродукты включает ее подготовку и процессы первичной и вторичной переработки.

Подготовка извлеченной из недр нефти ставит целью удаление из нее механических примесей, растворенных солей и воды и стабилизацию по составу. Эти операции проводят как непосредственно на нефтяных промыслах, так и на нефтеперерабатывающих заводах.

Первичная переработка нефти (первичные процессы) заключается в разделении ее на отдельные фракции (дистилляты), каждая из которых представляет смесь углеводородов. Первичная переработка является физическим процессом и не затрагивает химической природы и строения содержащихся в нефти соединений. Важнейшим из первичных процессов является прямая гонка нефти.

Вторичная нефтепереработка (вторичные процессы) представляет собой разнообразные процессы переработки нефтепродуктов, полученных методом прямой гонки. Эти процессы сопровождаются деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах

углеводородов и изменением их природы, то есть являются химическими процессами. Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются:

а) По назначению на:

- процессы, проводимые с целью повышения выхода легкокипящих фракций за счет высококипящих (крекинг);
- процессы, проводимые с целью изменения углеводородного состава сырья (риформинг);
- процессы синтеза индивидуальных углеводородов (алкилирование);
- процессы удаления из нефтепродуктов примесей (гидроочистка).

б) По условиям протекания на:

- термические процессы, протекающие под воздействием высоких температур и давлений;
- каталитические процессы, протекающие под воздействием высоких температур в присутствии катализаторов.

в) По состоянию перерабатываемого сырья на:

- процессы в жидкой фазе;
- процессы в паровой фазе.

На рисунке 12 представлена общая схема переработки нефти и нефтепродуктов.

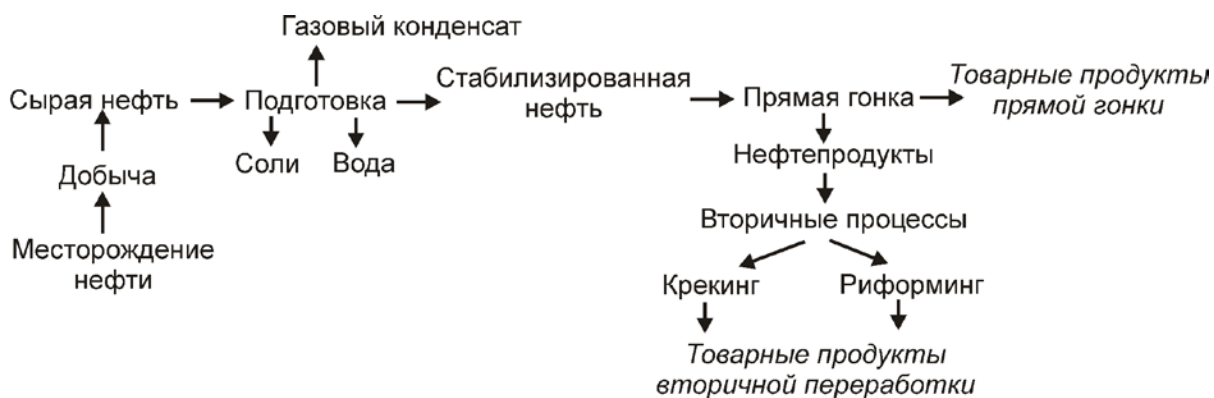


Рис. 12 Общая схема переработки нефти

Важнейшими из вторичных процессов является термический и каталитический крекинг, риформинг, алкилирование, коксование и гидроочистка нефтепродуктов.

1.3.2.1. Первичная перегонка нефти

Первичная перегонка нефти (прямая гонка) – процесс переработки нефти, основанный на разделении смеси составляющих ее углеводородов методом фракционной разгонки (ректификации) на

отдельные дистилляты (фракции) с определенными интервалами температур кипения. Прямой гонке подвергается вся добываемая нефть. В соответствии с назначением получаемых дистиллятов различают три варианта прямой гонки:

- топливный процесс (получение различных видов топлив);
- топливно – масляный процесс (получение топлив и масел);
- нефтехимический процесс (получение сырья для химического производства).

Процесс прямой гонки проводится в установках трубчатого типа, которые включают трубчатые печи различного типа, ректификационные и отпарные колонны, теплообменники и холодильники. В зависимости от глубины переработки нефти установки прямой гонки делятся на:

- одноступенчатые, работающие при атмосферном давлении (АТ);
- двухступенчатые (атмосферно – вакуумные АВТ), в которых одна ступень работает при атмосферном давлении, а другая при остаточном давлении 5 – 8 кПа.

Продуктами прямой гонки на установках АТ являются моторные топлива (бензин, авиационный керосин), дизельное топливо и значительное количество остатка – мазута. На установках АВТ на второй ступени подвергается разгонке мазут с образованием смазочных масел и остатка – гудрона, перерабатываемого в битум, пек, нефтяной кокс. На установках АВТ достигается большая глубина переработки нефти, по сравнению с установками АТ.

Состав и выход продуктов прямой гонки зависит от типа процесса и состава перегоняемой нефти. В таблице 9 приведен выход дистиллятов прямой гонки нефти по топливно – масляному варианту процесса.

Таблица 9

Состав продуктов прямой гонки

Продукты	Интервал температур кипения, °С	Выход, %
Первая ступень АВТ		
Бензин (нафта)	до 170	14.5
Лигроин	160 – 200	7.5
Керосин	200 – 300	18.0
Дизельное топливо (газойль)	300 – 350	5.0
Мазут (остаток)	выше 350	55.0
Вторая ступень АВТ (перегонка мазута)		
Веретенное масло	230 – 250	10 – 12
Машинное масло	260 – 305	5
Легкое цилиндрическое масло	315 – 325	3

Тяжелое цилиндрическое масло	350 – 370	7
Гудрон (остаток)	выше 370	27 – 30

Состав бензина прямой гонки в большинстве случаев соответствует составу сырой нефти, т.е. из высоконафтеновой нефти получается бензин с высоким содержанием нафтенов. Содержание ароматических углеводородов и нафтенов в прямогонном бензине (бензине, полученном перегонкой нефти, а не другими термическими или химическими методами ее переработки) зависит от пределов его выкипания. Этот вид бензина более принято называть (особенно в нефтехимической промышленности) *нафтой*; его конечная температура выкипания колеблется в пределах от 160 до 190 °С.

1.3.2.2. Вторичные методы переработки нефти

Наиболее важными методами нефтепереработки являются *крекинг, риформинг, алкилирование, полимеризация и изомеризация*.

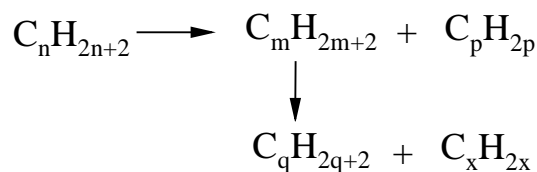
Крекингом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина. Применение вторичных процессов в нефтепереработке позволяет увеличить на 30 – 35 % выход светлых продуктов (моторных топлив), повысить их антидетонационные свойства и термическую стабильность, а также расширить диапазон производимого переработкой нефти химического сырья. В процессе крекинга происходит разрыв связей С–С и С–Н в углеводородной цепи с образованием промежуточных радикалов, которые затем превращаются в парафины и олефины меньшего молекулярного веса. Различают три основные модификации крекинга – процесса:

- термический крекинг;
- каталитический крекинг;
- гидрокрекинг.

Термический крекинг проводится при температурах от 420 до 550 °С и давлениях до 5 МПа. В настоящее время термический крекинг используется для получения ограниченного числа продуктов: котельного топлива из гудрона (висбрекинг), высокоароматизированного сырья, сырья для технического углерода (сажи), α -олефинов для производства моющих веществ.

Реакции превращения углеводородов нефтяного сырья при крекинге могут быть сведены к следующим типам.

1. Термическая деструкция алканов по схеме:

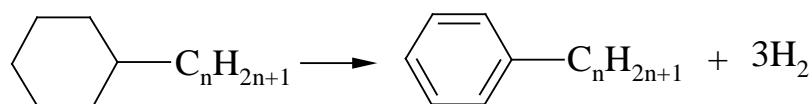


где: $n=m+p$; $m=q+x$

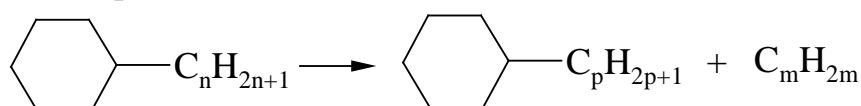
При этом в соответствии с рядом термической устойчивости, из продуктов реакции разрушаются далее в первую очередь алканы. Для низших алканов помимо реакции разрушения по связи С–С, энергия которой равна 315 – 370 кДж/моль, становится возможной и реакция дегидрирования с разрывом связи С–Н, энергия которой составляет 380 – 410 кДж/моль и становится соизмеримой с первой. Поэтому в газе крекинга всегда содержится водород.

2. Превращения нафтенов, в том числе реакции:

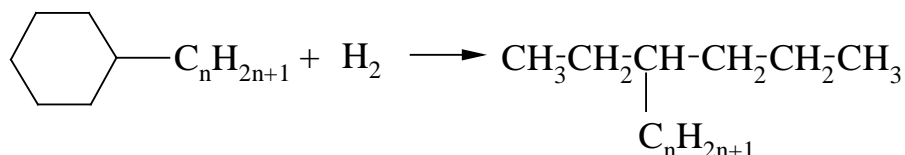
- дегидрирования



- деалкилирования

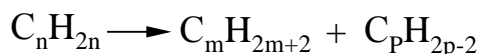
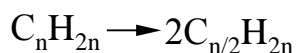


- гидрирования с разрывом цикла

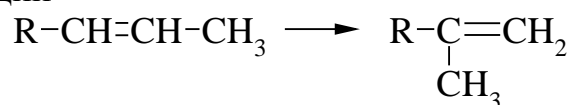


3. Превращения алкенов, в том числе реакции:

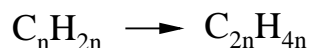
- разрушения с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов



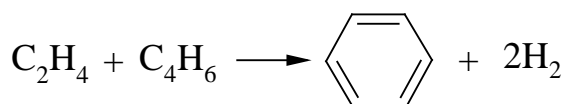
- изомеризации



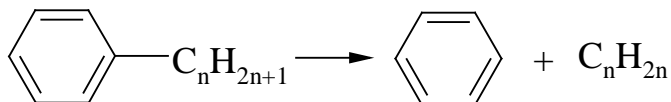
- полимеризации



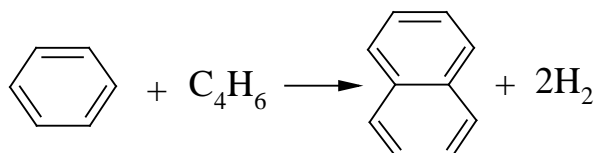
4. Синтез и превращения ароматических углеводородов по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов, например:



- деалкилирования



- конденсации с алкадиенами



Из этих реакций реакции деструкции алканов и алкенов, деалкилирования и превращения ароматических углеводородов протекают по радикально – цепному механизму, а реакции термического распада нафтенов по молекулярному механизму.

Для получения светлых нефтепродуктов, в том числе бензина, используется преимущественно *метод каталитического крекинга*. Это объясняется тем, что каталитические процессы нефтепереработки по сравнению с термическими имеют ряд преимуществ. К ним относятся:

- высокая скорость превращений углеводородов и, как следствие, более мягкие условия процесса и меньшие энергозатраты;
- увеличенный выход товарных продуктов, в том числе, высокого качества (октановое число, стабильность);
- возможность проведения процесса в заданном направлении и получение продуктов определенного состава;
- использование сырья с высоким содержанием серы вследствие гидрирования сернистых соединений и выведения их в газовую фазу.

К катализаторам, используемым в каталитическом крекинге, предъявляются следующие требования:

- селективность;
- высокая активность при температуре крекинга;
- стабильность активности;
- устойчивость к истиранию, действию высоких температур и водяного пара.

Важнейшим направлением превращений при каталитическом крекинге являются реакции алканов, которые подвергаются реакциям деструкции и изомеризации. Последовательность реакций алканов на алюмосиликатном катализаторе может быть представлена в следующем виде.

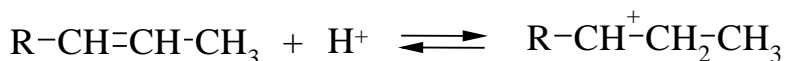
1. Протонирование катализатора:



2. Дегидрирование алкана до алкена под воздействием термического фактора:

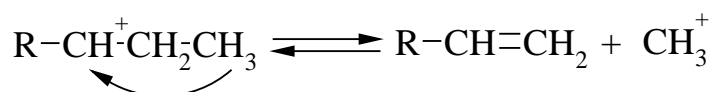


3. Образование вторичного карбокатиона:

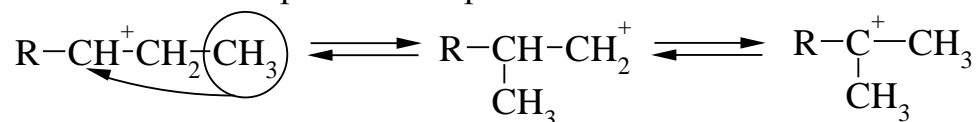


4. Превращение вторичного карбокатиона по двум схемам:

- крекинг до алкена:

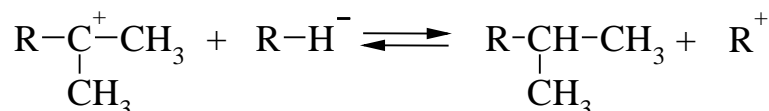


- изомеризация в стабильный третичный карбокатион через нестабильный первичный карбокатион:

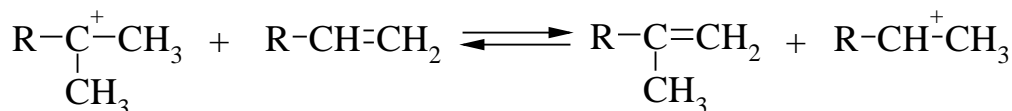


5. Превращение третичного карбокатиона с образованием конечных продуктов – изоалкана и изоалкена и вторичного карбокатиона генерирующего цепь, по реакциям:

- с алканом



- с алкеном



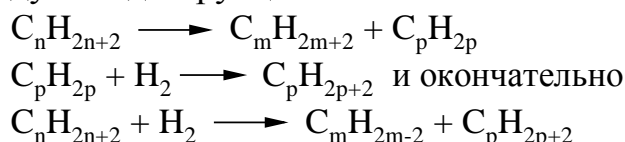
Гидрокрекинг относится к так называемым гидрогенизационным процессам нефтепереработки и проводится в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов, катализирующих одновременно реакции расщепления, изомеризации и гидрирования углеводородов.

Подобные сложные контактные системы содержат гидрирующий компонент – металл (кобальт, никель, молибден, платина, вольфрам) и деструктурирующий и изомеризующий компонент – алюмосиликаты или цеолиты. Применяются также Оксиды и сульфиды металлов на алюмосиликатах.

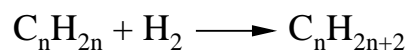
Важнейшая особенность гидрокрекинга заключается в том, что в нем, наряду с реакциями распада тяжелых углеводородов сырья, протекают реакции гидрирования образовавшихся продуктов распада.

Основными реакциями при гидрокрекинге являются:

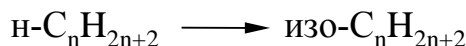
1. Деструкция высокомолекулярных алканов и алкенов и дегидрирование продуктов деструкции:



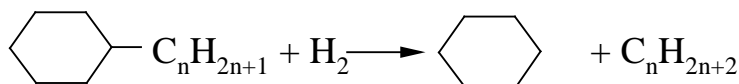
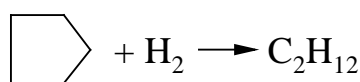
2. Гидрирование алкенов сырья, что в условиях гидрокрекинга термодинамически более вероятно, чем их полимеризация и циклизация:



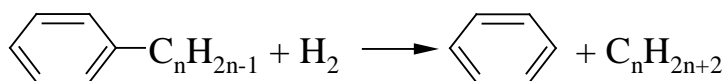
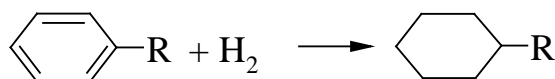
3. Изомеризация алканов:



4. Распад, дециклизация (гидрогенолиз) и деалкилирование нафтенов, например:



5. Деалкилирование и гидрирование ароматических углеводородов:



Таким образом, при гидрокрекинге, в отличие от каталитического крекинга, легче всего вступают в превращения ароматические полициклические соединения и образуются с высоким выходом легкие насыщенные углеводороды, в том числе изостроения. При этом, одновременно с реакциями углеводородной части сырья, происходит гидрирование и удаление неуглеводородных соединений – гидроочистка нефтепродуктов. В целом применение гидрокрекинга позволяет повысить глубину переработки нефти и получить бензин высокого качества, не содержащий сернистых соединений. Сырьем для гидрокрекинга служат тяжелые нефтяные дистилляты (газойли прямой

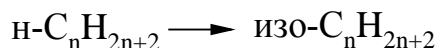
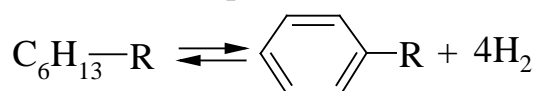
гонки и каталитического крекинга), мазут, гудрон. В зависимости от вида сырья гидрокрекинг проводится в одну или две ступени, которые различаются режимом работы. Основными параметрами процесса гидрокрекинга, от которых зависит выход и состав продуктов, являются температура, давление водорода, объемная скорость сырья, соотношение между объемами циркулирующего водородсодержащего газа и сырья (кратность циркуляции) и содержание водорода в этом газе.

Риформингом называется вторичный процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов.

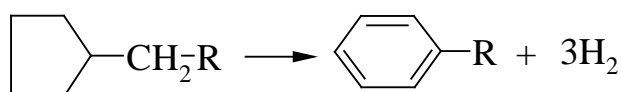
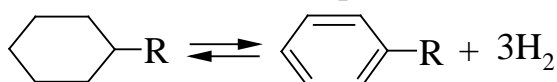
В отличие от крекинга, при котором тяжелые фракции превращаются в легкие путем расщепления молекул углеводородов, риформинг основывается на изменении молекулярной структуры углеводородов. Процесс риформинга проводится в присутствии катализаторов (каталитический риформинг).

В условиях каталитического риформинга превращениям на катализаторе подвергаются углеводороды всех классов. Важнейшими реакциями при этом являются следующие.

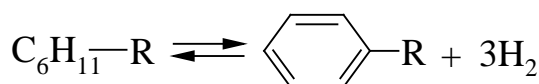
1. Дегидроциклизация и изомеризация алканов:



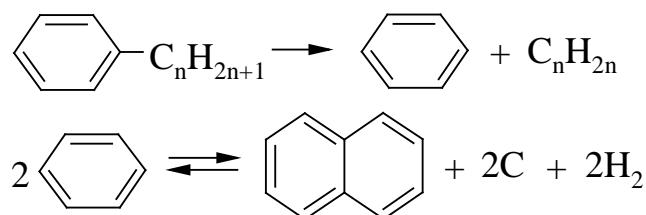
2. Дегидрирование шестичленных и изомеризация с расширением цикла и дегидрирование пятичленных нафтенов:



3. Циклодегидрирование алкенов:



4. Деалкилирование и дегидроконденсация ароматических углеводородов:



Реакции конденсации приводят к образованию кокса, отлагающегося на поверхности катализатора и дезактивирующего его. Чтобы уменьшить отложение кокса процесс риформинга проводят в атмосфере водорода. Однако повышение давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегидроциклизации влево. Поэтому, оптимальное парциальное давление водорода в процессе риформинга определяется совместным влиянием обоих факторов. Очевидно, что интенсивность отложения кокса на катализаторе зависит от давления водорода: она незначительна при высоком давлении и весьма существенна при низком. Так как высокая закоксованность катализатора вызывает необходимость его регенерации, то в зависимости от давления, процесс риформинга может проводиться в двух технологических вариантах:

- без регенерации катализатора и
- с регенерацией катализатора (ультраформинг).

Выбор катализатора риформинга определяется механизмом реакций, протекающих на нем. Реакции гидрирования и дегидрирования протекают по окислительно – восстановительному механизму и катализируются металлами, реакции изомеризации и гидрокрекинга протекают по ионному механизму и катализируются кислотами. Поэтому, в каталитическом крекинге используются бифункциональные катализаторы состава (Me + Al₂O₃), где: Me = молибден, платина, рений, Al₂O₃ – катализатор изомеризации, промотируемый фторидами или хлоридами металлов, являющийся одновременно носителем.

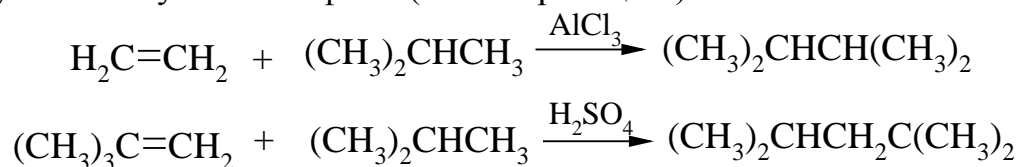
В соответствии с природой катализатора различают следующие разновидности процесса риформинга:

- платформинг (катализатор – платина),
- рениформинг (катализатор – рений),
- риформинг на молибденовом катализаторе.

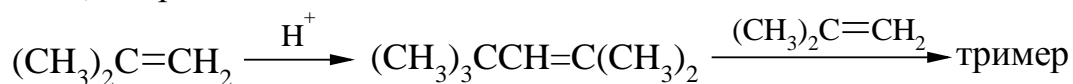
Вследствие низкой активности молибденовых катализаторов они в настоящее время в промышленности не используются. Высокой активностью и селективностью обладают полиметаллические катализаторы, содержащие платину, кадмий и рений, стабильно работающие без регенерации до одного года и обеспечивающие выход бензина с ОЧ до 90. Все катализаторы на основе платины

чувствительны к каталитическим ядам, к числу которых относятся соединения серы, азота и некоторых металлов. Поэтому сырье, перед подачей на операцию риформинга, подвергается гидроочистке и сушке.

В нефтепереработке *алкилированием* называют реакцию между олефином (например, этиленом или изобутиленом) и парафином (например, изобутаном), приводящую к образованию более тяжелых соединений разветвленной структуры, обладающих высоким октановым числом. Полученные продукты часто используют в качестве компонентов наиболее ходовых марок компаундированного бензина. На первых установках алкилирования экзотермический процесс осуществляли в жидкой фазе при температуре 5 – 20 °С в присутствии серной кислоты. В качестве катализатора можно также применять безводный фтористый водород (при 25 – 45 °С) или хлористый алюминий. Парафин берут в избытке, чтобы подавить реакцию между двумя молекулами олефина (полимеризацию):



Термин «*полимеризация*» в нефтепереработке относится к каталитическому превращению газообразного олефина в жидкие неперелетные олигомеры. На первых установках по полимеризации нефтяного сырья с высоким содержанием олефинов использовали термический процесс (при температуре 500 °С); однако позднее был разработан каталитический процесс, что позволило повысить выходы и упростить управление реакцией. Если катализатором служит кизельгур, пропитанный фосфорной кислотой, то при температуре 150 – 220 °С и давлении 3.5 – 5.0 МН/м² (35 – 50 атм) достигается 90%-ная конверсия олефина. Используют также другие катализаторы, такие, как серная кислота, хлористый алюминий и силикат алюминия:

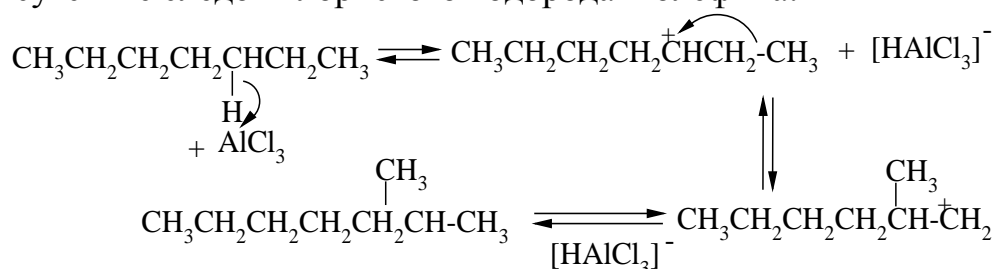


В последние годы метод полимеризации потерял прежнее значение, так как он дает топливо с более низким октановым числом, чем другие методы; кроме того, считают, что высокое содержание олефинов в моторном топливе приводит к загрязнению воздуха.

Под *изомеризацией* в нефтепереработке подразумевают перегруппировку n-парафинов в разветвленные изомеры. Как уже отмечалось, реакции изомеризации в небольшой степени протекают в некоторых из уже рассмотренных процессов, например при

каталитическом риформинге. В качестве исходного сырья для изомеризации используют н-бутан, н-пентан и н-гексан, а в качестве катализатора — хлористый алюминий или платиновые катализаторы, которые меньше корродируют аппаратуру. Так, процесс «пентафайнинг», предназначенный для изомеризации смесей пентана, гексана и гептана, ведут при температуре 300 – 400 °С над платиновым катализатором на пористом носителе в присутствии водорода.

Полагают, что основная реакция протекает по приведенному ниже механизму; однако следует отметить, что для ее начала необходимо присутствие следов хлористого водорода и олефина:



Помимо рассмотренных выше, существует много других процессов, которые играют важную роль в нефтеперерабатывающей промышленности. Некоторые из них являются вспомогательными при решении основной задачи – превращении сырой нефти в товарные продукты. Сюда относятся:

- гидрогенизационная очистка (для удаления серо-, кислород- и азотсодержащих примесей);
- сольвентная очистка (экстракция селективными растворителями);
- дезодорирующая сероочистка.

Дальнейшее расширение возможностей нефтепереработки обеспечивает использование молекулярных сит, которые позволяют отделить н-парафины от изопарафинов и циклопарафинов. Одной из главных причин извлечения н-парафинов из нефтяных фракций типа газойля является большая потребность нефтехимической промышленности в высокочистых н-парафинах C₁₂–C₁₈, которые служат исходным сырьем в производстве моющих веществ и пластификаторов.

1.4. Природный газ

Природным газом называют газ, состоящий главным образом из естественной смеси углеводородов различного состава и строения, добытый из подземных месторождений. Чаще всего встречаются газы трех типов:

- собственно *природные газы*, месторождения которых не связаны с месторождениями нефти. Полагают, что месторождения этого типа,

залегающие обособленно от нефтяных полей, содержат около половины мировых запасов природного газа;

- *попутные газы*, которые растворены в нефти и выделяются при понижении давления в процессе извлечения нефти из скважины, или находятся над скоплениями ее в виде «газовой шапки», то есть газы, месторождения которых генетически связаны с месторождениями нефти;

- *газы газоконденсатных месторождений*, обогащенные жидкими легкокипящими углеводородами, которые отделяются от газа при снижении давления в виде жидкой фазы–конденсата.

По составу газы подразделяют на сухие и жирные. К сухим относят природные газы. К жирным относят газы содержащие 50 – 100 (и больше) г/м³ углеводородов от C₃ (*жидких n-парафинов- пентана, гексана и гептана*) и выше, то есть попутные и газоконденсатные.

Природные газы состоят преимущественно из метана с незначительным содержанием других низших алканов, оксида углерода и азота. В попутных газах содержится значительное количество алканов от этана до пентана и выше, при относительно низком содержании метана. Газы газоконденсатных месторождений по составу занимают промежуточное место. Содержание конденсата в них колеблется от 10 до 350 г/м³.

Во всех углеводородных газах природного происхождения содержатся в различных количествах азот, оксид углерода (IV), сероводород, аргон и гелий.

Средний состав газов природного происхождения представлен в таблице 10.

Таблица 10

Состав газов природного происхождения (% об.)

Вид газа	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	CO ₂ , N ₂ , H ₂ , He
Природный	98.9	0.3	0.2	0.1	–	0.5
Попутный	30.8	7.5	21.5	20.4	19.8	–
Газоконденсатных месторождений	84.7	4.6	1.6	0.8	1.9	6.4

Природный газ разных месторождений сильно различается по своему составу; более того, состав газа, добываемого из одной и той же скважины, может изменяться в процессе ее эксплуатации.

В таблице 11 приведен примерный состав газовых залежей разных месторождений.

Таблица 11

Состав газовых залежей разных месторождений

Месторождение и область его расположения	Состав в объемных %				
	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	N ₂ +CO ₂
Елшанское (Саратовская)	93.2	0.7	0.6	0.6	3.9
Бугурусланское (Оренбургская)	76.8	4.4	1.7	0.8	12.3
Абрамовское (Волгоградская)	98.32	0.0	0.0	0.0	1.68
Дашавское (Львовская)	97.8	0.5	0.2	0.1	1.4
Ставропольское	98.0	0.4	0.15	0.03	1.42
Шебелинское (Харьковская)	92.5	2.78	0.65	0.56	3.51

Все запасы газообразного топлива на Планете по степени их разведанности делятся на три категории:

- промышленные (разведанные) запасы, на основании которых составляются проекты разработки месторождений и проекты газопроводов;
- запасы, установленные на основании благоприятных геолого-физических данных и являющиеся основанием для организации разведочных работ на конкретных земельных площадях;
- прогнозируемые запасы, устанавливаемые на основе анализа общих геологических критериев нефтегазоносности.

Разведанные запасы природного газообразного топлива на Земле превышают 60 трлн. м³, а прогнозируемые запасы оцениваются в 200 трлн. м³. Крупнейшие газовые месторождения находятся в Алжире, США, Иране, Нидерландах. В РФ открыто около 500 газовых, газоконденсатных и газонефтяных месторождений с запасами газа в них свыше 1 трлн. м³. Важнейшими из них являются Уренгойское, Заполярное, Медвежье, Ямбургское газовые, Оренбургское, Вуктыльское (Коми АССР) и Астраханское газоконденсатные месторождения. Все разведанные запасы газа в стране оцениваются в 31 трлн. м³. Месторождения газообразного топлива в РФ распределены неравномерно как по территории, так и по глубине залегания. Из общего количества разведанных запасов 75 % приходится на районы Сибири и Дальнего Востока, причем основные запасы газа падают на месторождения Тюменской области. Глубина залегания газовых месторождений колеблется от 0.1 до 5 км; при этом на глубинах 1 – 3 км сосредоточено около 85 % всего газа.

Масштабы добычи природного газообразного топлива непрерывно возрастают. С начала разработки газовых месторождений из недр добыто 24.4 трлн. м³ газа. Если в 1970 году мировая добыча газа составляла 1.03 трлн. м³, то в 1987 году она возросла до 1.77 трлн. м³. В

РФ в 1993 году было добыто 638 млрд. м³ газа, что составило 30 % энергетического баланса страны.

Газообразное топливо используется в качестве источника энергии и сырья для химической промышленности. Из общего потребления газообразного топлива в стране 55 % его перерабатывают в промышленности, 26 % сжигается в ТЭЦ, 15 % расходуется на бытовые нужды и 4 % потребляется другими отраслями народного хозяйства. В настоящее время с применением газообразного топлива производится до 90 % стали и чугуна, 65 % цемента и 85 % всех минеральных удобрений.

При использовании газообразного топлива в качестве химического сырья его предварительно разделяют на индивидуальные компоненты или пригодные для дальнейшей переработки фракции. Для этого используют следующие методы.

1. *Низкотемпературная конденсация*, при которой газ в результате охлаждения превращается в двухфазную систему, механически затем разделяемую на жидкость и газ. В качестве охлаждающих агентов используются вода, жидкий аммиак и сжиженные этан и пропан. В некоторых случаях конденсация сочетается со сжатием газа, что способствует сжижению тяжелокипящих компонентов разделяемого газа.

2. *Абсорбция*, при которой отдельные компоненты газа извлекаются из него при охлаждении жидкими углеводородами с последующей десорбцией полученных растворов в отпарной колонне – десорбере. Для уменьшения потерь абсорбента в виде паров с газом применяют двухступенчатую абсорбцию: в качестве основного абсорбента используется бензин, а выходящий после первой ступени абсорбции газ дополнительно промывается тяжело кипящим газойлем, который извлекает из газа унесенный им бензин.

3. *Низкотемпературная ректификация*, при которой предварительно охлажденный газ в смеси с образовавшимся при этом конденсатом разделяется под давлением в ректификационной колонне. Обычно ректификация завершает процесс разделения газообразного топлива и применяется для получения индивидуальных углеводородов высокой чистоты. В этом случае на ректификацию подается только конденсат, выделенный из газа конденсационно-компрессионным методом.

Для химической переработки выделенных из газа углеводородов используются, практически, все основные реакции органического и нефтехимического синтеза: пиролиз, конверсия, окисление, гидрирование и дегидрирование, гидратация, алкилирование, реакции

введения функциональных групп – сульфирование, нитрование, хлорирование, карбонилирование и др.

При этом, получают следующие основные продукты:

- водород, угарный газ (CO), смесь этих соединений (синтез-газ), синильная кислота, ацетилен и сажу; метод – электрокрекинг, 6000 °С.
- олефины и диолефины (этилен, пропилен, бутадиен, изопрен и т.д.); метод – нагреванием до 600 °С с или без катализаторов.
- кислородсодержащие соединения (формальдегид, метанол, ацетальдегид, ацетон и т.д.); метод – прямое окисление.
- хлор и нитросоединения (нитрометан, хлористый метил, CCl₄); метод – хлорирование, нитрование.

В свою очередь эти полупродукты являются сырьем в производстве многочисленных целевых продуктов для различных отраслей народного хозяйства: высококачественного топлива, пластических масс, эластомеров, химических волокон, растворителей, фармацевтических препаратов, стройматериалов и др.

2. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокомолекулярные соединения – это сложные, гигантские молекулы, отличающиеся от низкомолекулярных веществ молекулярным весом, который достигает нескольких сотен тысяч. Молекулы высокомолекулярных соединений называют *макромолекулами*. Высокомолекулярные соединения называются *полимерами*, если их макромолекулы построены из повторяющихся звеньев одного типа, и *сополимерами*, если – из нескольких. Аналогично определяются смолы как *олигомеры* и *соолигомеры*. Соединения, из которых получают полимеры и олигомеры, называются *мономерами*. Корни этих названий взяты из греческого языка, в котором «мер» означает «часть», «поли» – «много», «олиго» – «мало», «моно» – «один».

2.1. Основные понятия

Процесс образования макромолекул из мономеров называется *полимеризацией*. В зависимости от механизма этой реакции мономеры объединяются в макромолекулы без изменения химического состава или с незначительными изменениями. Мономеры или мономерные остатки, последовательно связанные в макромолекулу, называются *мономерными звеньями*. Число мономерных звеньев в макромолекуле называется *степенью полимеризации*.

Например, пять молекул мономера этилена присоединяются друг к другу с образованием молекулы полиэтилена (рис. 13). В данном случае повторяющаяся единица $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-$ и молекула полимера состоит из пяти таких повторяющихся единиц. Следовательно, степень полимеризации равна 5.

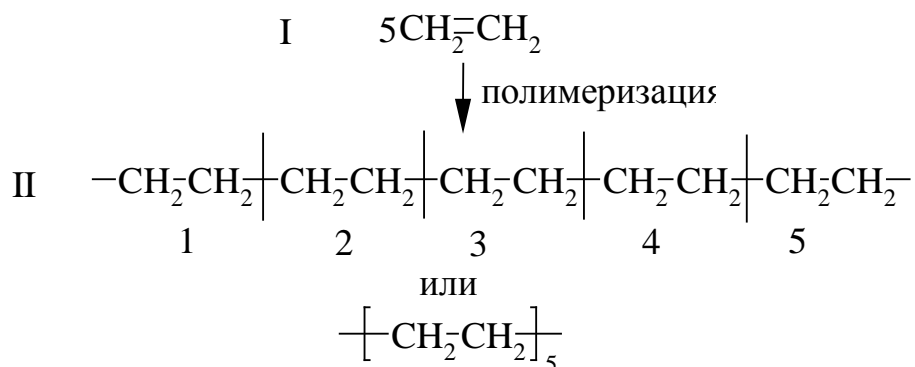


Рис. 13. Схематическое изображение степени полимеризации молекулы полимера: I – мономер этилена; II – молекула полиэтилена содержит 5 повторяющихся единиц $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$

Гигантские размеры полимерных молекул являются причиной отличия их поведения от молекул низкомолекулярных веществ. В отличие от поведения простого химического соединения полимер, например полиэтилен, не плавится при одной определенной температуре. Вместо этого он постепенно размягчается и превращается в очень вязкую, клейкую расплавленную массу. Дальнейшее нагревание этого горячего вязкого полимерного расплава хотя и приводит к образованию различных газов, но эти газы уже полиэтиленом не являются.

Другая удивительная способность, отличающая полимеры от низкомолекулярных веществ, связана с их поведением при растворении. Возьмем, например, хлорид натрия и начнем постепенно добавлять его к определенному количеству воды. Соль, которая представляет собой низкомолекулярное соединение, растворяется в воде вплоть до определенного момента, называемого точкой насыщения, после чего новые порции соли в воде не растворяются, а оседают на дне сосуда в твердом виде. Вязкость насыщенных солевых растворов мало отличается от вязкости воды.

Если вместо низкомолекулярного вещества возьмем полимер, скажем поливиниловый спирт, и добавим его к определенному количеству воды, полимер мгновенно не растворится. Сначала шарики поливинилового спирта поглощают воду, набухают, меняют свою форму и только по истечении длительного времени переходят в раствор. Более того, если мы добавим очень большое количество полимера к

тому же количеству воды, то все равно точка насыщения никогда не будет достигнута. По мере добавления все большего и большего количества полимера к воде время, требуемое для растворения полимера, очевидно, возрастает и смесь в конце концов становится тестообразной. Другой особенностью поведения полимера является то, что в воде поливиниловый спирт никогда не сохраняет свой исходный порошкообразный вид, как это происходит в случае хлорида натрия в его насыщенном растворе. Следует отметить, что длительное время, требуемое для растворения поливинилового спирта, отсутствие точки насыщения и возрастание вязкости раствора являются признаками, характерными для растворения типичного полимера в растворителе, и данные характеристики в основном обусловлены большими размерами молекул полимера.

К уникальным фундаментальным свойствам полимеров относятся высокоэластичность и вязкоупругость. Первое проявляется в больших обратимых деформациях – до 800 % под действием малых нагрузок. Это свойство реализуется в таких полимерных материалах как каучук и резина. Второе подразумевает проявление полимерами свойств, присущих твердому телу и жидкости, т.е. сочетание обратимой и необратимой (течение) деформаций. Вязкоупругость приводит к пластичности и пониженной хрупкости полимерных материалов, называемых пластиками, поскольку необратимое перемещение макромолекул под нагрузкой вызывает релаксацию напряжения и предотвращает материал от разрушения.

Наиболее значительные и принципиальные различия в свойствах высоко – и низкомолекулярных соединений возникают лишь при сочетании большой молекулярной массы с цепным строением макромолекул. Практически все полимеры, производимые промышленностью, и природные полимеры органического происхождения являются цепными, при этом, длина макромолекулы намного больше ее поперечного размера.

Часто макромолекулы могут быть разветвленными или «сшитыми» между собой химическими связями. Это обстоятельство не лишает полимеры их специфических свойств, если длина отрезков цепи, заключенных между сшивками и разветвлениями, намного превышает поперечный размер цепи.

Наличие жесткого трехмерного каркаса химических связей придает полимерным телам исключительную твердость. Поэтому, вещества построенные по этому принципу, – алмаз, корунд, карборунд – возглавляют список материалов в шкале твердости.

Качественное отличие свойств высокомолекулярных соединений дает основание рассматривать их как особое состояние вещества.

2.2. Классификация полимеров

Полимер – это общее название, данное широкому кругу материалов, обладающих высоким молекулярным весом. Полимеры могут иметь различные химические структуры, физические свойства, механическое поведение, термические характеристики и пр. и могут быть классифицированы различным образом.

Наиболее развита классификация, основанная на химическом строении полимера. Последовательность деления полимеров на *классы*, *подклассы*, *группы*, *подгруппы* и *виды* основана на следующих классификационных признаках, соответствующих пяти ступеням детализации:

- | | |
|---------------------|--|
| I <i>Класс</i> | наличие одинаковых или разных атомов в основной цепи |
| II <i>Подкласс</i> | природа элементов основной цепи |
| III <i>Группа</i> | тип связей и структур основной цепи |
| IV <i>Подгруппа</i> | природа заместителей в основной цепи |
| V <i>Вид</i> | строение повторяющегося звена |

В соответствии с этой классификацией полимеры «разделяют» на два больших класса – *гомоцепные* и *гетероцепные* полимеры.

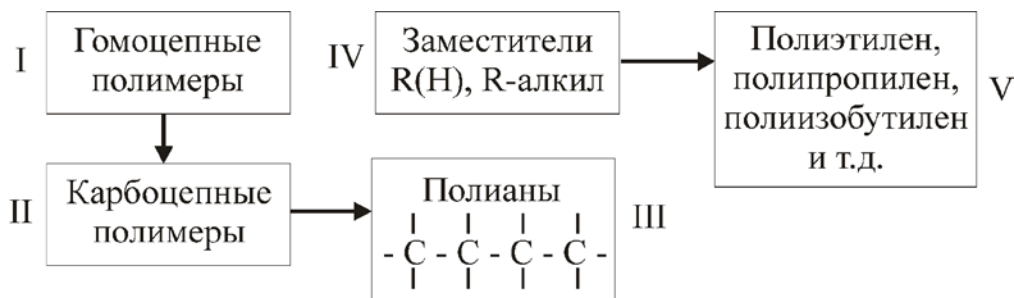
Первый из них делится на несколько подклассов – карбоцепные, кремнийцепные (полисиланы), полимеры серы, олова и некоторых других. Во всех случаях основная цепь построена из одинаковых молекул.

Класс гетероцепных полимеров разделяется на значительно большее число подклассов – оксикарбоцепные, азоткарбоцепные, оксиалюминийцепные, оксикарбоазотцепные и др.

В соответствии с природой связей и структур основной цепи подклассы делятся на группы, содержащие в основной цепи одинарные (полианы), двойные (полиены) и тройные (полиины) связи, ароматические (поликарбарилены) и гетероциклы и т.д.

По природе заместителя группы делятся на подгруппы, например, полиолефины, галоидсодержащие полианы и т.п.

Строение повторяющегося звена подгруппы является пятой конечной ступенью данной классификации, которая приводит к конкретному полимеру. Ниже приведены все ступени классификации карбоцепных полимеров вплоть до конкретных полимеров – полиолефинов:



Помимо рассмотренной классификации существуют и другие – менее детализированные. Так, *по происхождению* полимеры делятся на *природные, искусственные* или *синтетические*. Природными называют полимеры, полученные из натуральных материалов. Типичными примерами являются хлопок, шелк, шерсть, каучук. Целлофан, вискозное волокно, кожа и т.д. представляют собой химическую модификацию природных полимеров и относятся к искусственным полимерам. Полимеры, синтезированные из низкомолекулярных веществ, называют синтетическими полимерами. Типичными примерами являются: полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ), полиамид (ПА), нейлон и лавсан.

В соответствии с *химической природой* полимеры делятся на *органические, неорганические* и *элементоорганические*. Полимеры, основная цепь которых состоит в основном из атомов углерода называют *органическими*. К атомам углерода основной цепи, однако, могут быть присоединены атомы водорода, кислорода, азота и пр. Большинство синтетических полимеров являются органическими, и их свойства к настоящему времени достаточно широко изучены. Молекулы *неорганических полимеров* обычно в своей основной цепи не содержат связей С–Н. К гомоцепным неорганическим полимерам относятся линейные модификации серы и селена, к гетероцепным – полифосфонирилхлорид $[-PCl_2=N-]_n$. Элементоорганические полимеры содержат как органические, так и неорганические группы. Примером являются полидиметилсилоксан $[-Si(CH_3)_2O-]_n$ и полиорганодифосфазены $[-PR_2=N-]_n$.

Кроме этого распространена классификация, рассматривающая строение макромолекулы в целом. Для макромолекул цепных полимеров характерна большая или меньшая гибкость, поэтому пространственные формы макромолекул определяются как порядком расположения атомов, так и гибкостью макромолекулярной цепи. В связи с этим различают такие понятия, как *конфигурация* и *конформация* цепи.

Конфигурация цепи отражает химическую структуру макромолекулы. Под конфигурацией понимается взаимное

расположение атомов вытянутой цепи, определяемое фиксированными значениями длин связей и валентных углов.

Под *конформацией* понимается пространственное расположение атомов макромолекулы в данный момент времени, определяемое фиксированными значениями длин связей, валентных углов и углов вращения вокруг связей основной цепи. Одна конформация переходит в другую путем простого вращения вокруг связей основной цепи, поэтому макромолекула может реализовать последовательно множество конформаций.

Строение макромолекулы цепного полимера определяет конфигурация основной цепи, т.е. хребта или скелета макромолекулы. Основные группы приведены на рис. 14, здесь же приведено условное изображение конфигурации дендримера - сверхразветвленного полимера с регулярным ветвлением.

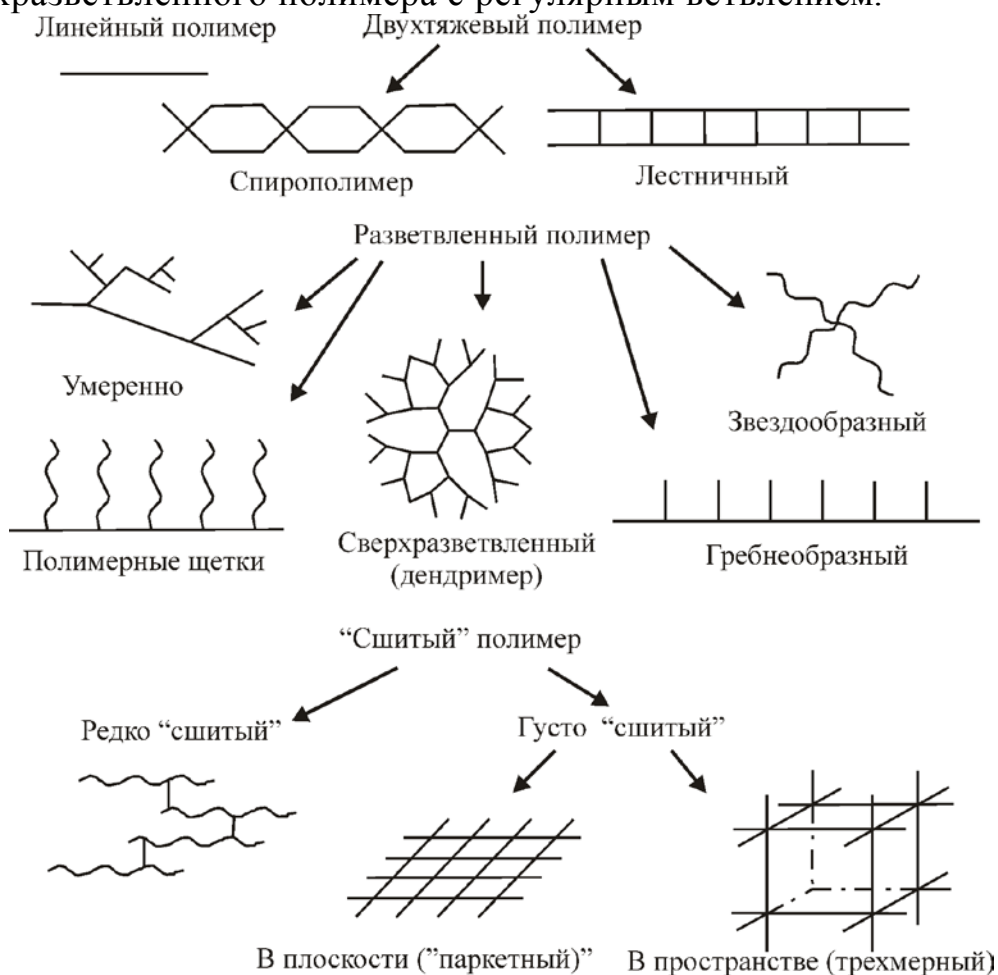


Рис. 14. Схематическое изображение различных структур полимерных молекул

Промышленное производство полимеров практически полностью базируется на цепных полимерах, среди которых наиболее

распространены линейные, а среди последних – карбоцепные линейные полимеры. К ним относятся наиболее крупнотоннажные полимеры – полиолефины, поливинилхлорид, полистирол.

Приведенная выше классификация рассматривает лишь «скелет» макромолекулы. Если же учитывать пространственное расположение заместителей основной цепи, то линейные полимеры разделяются на *стереорегулярные*, в макромолекулах которых существует строгий порядок в расположении заместителей относительно плоскости зигзага основной цепи, и *стереонерегулярные*. Первые, как правило, являются кристаллическими полимерами, вторые – за редким исключением аморфны. Например, поливинилхлорид является стереонерегулярным полимером, однако, содержит некоторое количество кристаллической фракции.

В соответствии со свойствами, определяющими область применения, полимеры делятся на *волоконнообразующие (волокна)*, *пластомеры* и *эластомеры*.

Одним из важнейших свойств, определяющих область применения полимеров, является обратимая деформация. В соответствии с величиной обратной деформации растяжения полимеры указанных классов располагаются в ряд: *эластомеры* > *пластомеры* > *волокна*, которому отвечает относительная деформация порядка 10^3 , 1, 10^{-3} %.

Волокна производятся из весьма ограниченного круга полимеров. К ним относятся целлюлоза и белки из природных полимеров, полиамиды, полиэфиры, полипропилен и полиакрилонитрил – из синтетических.

Пластомеры используются в виде полимерных материалов, называемых пластмассами или пластиками, которые подразделяются на пластики общего назначения и инженерные, или конструкционные, пластики. К пластомерам относится весьма широкий круг полимеров. Наиболее крупнотоннажными являются полимеры и сополимеры на основе олефинов, винилхлорида, стирола, акрилатов (производных акриловой и метакриловой кислот), винилацетата, а также полиамиды, фенопласты (полимеры фенола и формальдегида), аминопласты (полимеры мочевины или меламин и формальдегида).

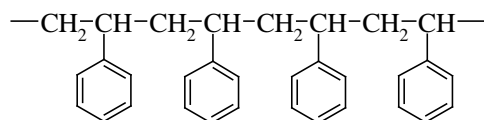
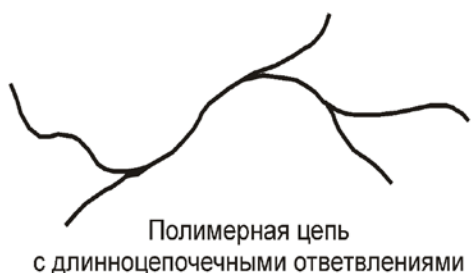
Эластомеры образуют материалы, называемые *каучуками и резиной* («сшитый» каучук). Круг полимеров, относимых к эластомерам, достаточно узок. К крупнотоннажным относятся полимеры диеновых мономеров (изопрен, бутадиен), полисилоксаны. В меньшем количестве производятся акриловые (сополимер бутилакрилата с акрилонитрилом) и полисульфидные каучуки, содержащие атомы серы в основной цепи. Типичными эластомерами

являются такие неорганические полимеры, как линейная сера и полифосфонитрилхлорид.

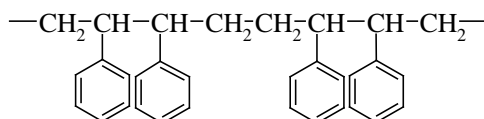
В соответствии со способом переработки в изделия или полуфабрикаты полимеры подразделяются на термопласты и реактопласты. К *термопластам* относятся полимеры, перерабатываемые путем расплава, такие полимеры имеют относительно небольшую молекулярную массу (порядка 10^5). Один и тот же полимер может быть переработан через расплав несколько раз, что имеет значение с точки зрения утилизации отходов полимеров. К *реактопластам* относятся полимеры, изделия из которых получаются в результате химического формования, т.е. при нагревании в форме низкомолекулярного полимера с реакционноспособными группами (преполимер). Образующийся при этом «сшитый» полимер не может быть переработан вторично, что затрудняет его утилизацию.

2.3. Структура полимерных цепей

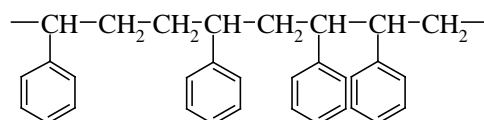
Установлено, что в полистироле фенильные группы расположены вдоль макромолекулярной цепи в правильном порядке и связаны с альтернативными атомами углерода, т.е. звенья стирола соединены по типу «голова к хвосту». Возможно также соединение мономерных звеньев по типу «голова к голове» или неупорядоченное соединение.



соединение "голова к хвосту"



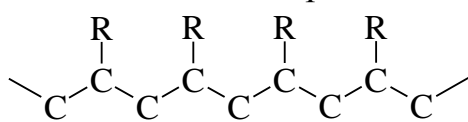
соединение "голова к голове"



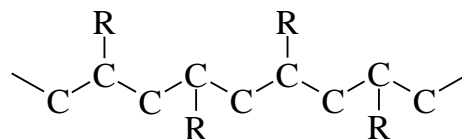
неупорядоченное соединение

Другим видом изомерии полимерной цепи, который наиболее характерен для полиэтилена, является ее *ветвление*. В этом случае узловое атомы становятся трифункциональными, что приводит к получению макромолекулы с короткими ответвлениями, имеющей вид птичьего пера.

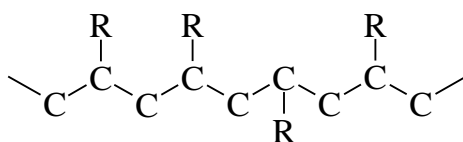
Регулярность в расположении асимметричных атомов углерода в основной цепи определяется понятием *тактичность*. Полимеры, в молекуле которых все заместители находятся по одну сторону основной цепи, называются *изотактическими*. Если заместители располагаются поочередно по разные стороны основной полимерной цепи, то такие полимеры принято называть *синдиотактическими*. Полимеры с неупорядоченным пространственным расположением заместителей относительно полимерной цепи называют *атактическими*.



изотактический полимер



синдиотактический полимер



атактический полимер

2.4. Кристалличность и аморфность полимеров

Полимеры *кристаллической структуры* состоят из строго упорядоченного расположения макромолекул, характеризуются малой подвижностью их и более плотной упаковкой. Макромолекулы аморфных полимеров располагаются беспорядочно относительно друг друга. Для них характерна подвижность.

Следует отметить, что 100 %-ных кристаллических полимеров нет. Всегда присутствует небольшая степень аморфности. В полимере может одновременно существовать обе области и от их соотношения зависит состояние полимера на данный момент времени.

Принадлежность полимеров у аморфным или кристаллическим в значительной мере определяет их свойства. При повышении степени кристалличности обычно усиливается прочность, жесткость, плотность и снижается эластичность.

Температура, ниже которой полимер становится твердым и выше которой он размягчается называется температурой перехода в стеклообразное состояние или *температурой стеклования*. Температура, при которой *аморфный* полимер переходит из эластичного, каучукоподобного состояния в жесткое, стеклообразное состояние, называется *температурой стеклования* ($T_{ст}$). Температура этого превращения зависит от природы полимера и колеблется от 70 °С для натурального каучука до 100 °С для полиметилметакрилата.

Твердое, хрупкое состояние называют *стеклообразным*, а размягченное, гибкое состояние называют *вязкоупорным (каучукообразным)*. При дальнейшем нагревании полимер начинает течь, это состояние называют вязкотекучим, а переход в это состояние протекает при *температуре текучести*.

В отличие от аморфных полимеров, кристаллические полимеры (сегменты крепко закреплены в кристаллах и не обладают подвижностью) переходят из кристаллического твердого состояния в жидкость. Температура этого перехода называется *температурой плавления*. Но если расплав кристаллического полимера быстро охладить до низких температур, не дав сориентироваться молекулам полимера, то полимер может находиться в стеклообразном состоянии. Такой процесс называют *закаливанием полимера*.

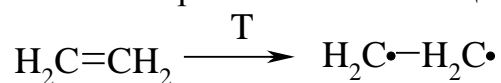
2.5. Способы инициирования реакций полимеризации

Реакции полимеризации протекают по радикальному или ионному типу.

Радикальная полимеризация требует значительной энергии активации, которая может быть снижена добавлением инициаторов или веществ, у которых энергия активации появления свободных радикалов значительно меньше. По радикальному типу инициаторами реакции служат свободные радикалы – частицы, имеющие свободную валентность или неспаренный электрон и обладающие повышенной энергией.

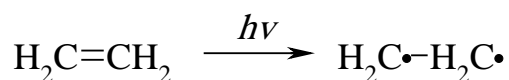
Существует несколько способов получения свободных радикалов при реакции полимеризации, в результате которых в мономере происходит разрыв π -связей у ряда молекул мономера и превращение их в свободный радикал:

- а) Нагревание или термическая активация:



бирадикал, обладающий повышенной энергией

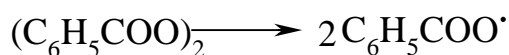
- б) Радикальное возбуждение (фотохимическое инициирование):



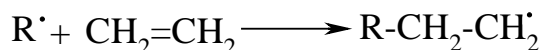
- с) За счет поглощения молекулами мономера квантов энергии рентгеновского или ультрафиолетового излучения.

d) Введение специальных инициаторов таких, как перекисные соединения, гидроперекиси, азосоединения и др.

Например, перекись бензола легко распадается на два радикала:



Механизм реакции можно представить как следующий:



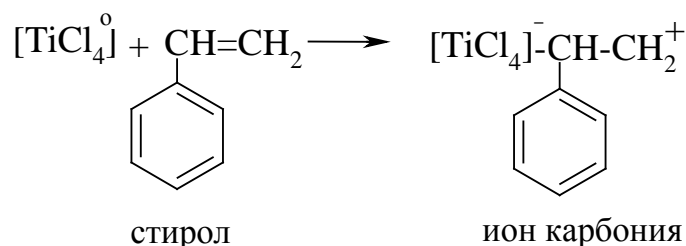
Таким образом, может присоединяться последующие молекулы мономера.

Радикалы обладают повышенной энергией, за счет которой и происходит иницирование цепной реакции. При потере избыточной энергии радикалом, например при столкновении двух радикалов, при столкновении радикала со стенками сосуда и другими частичками рост цепи может прекратиться – произойдет обрыв цепи и ее замыкание.

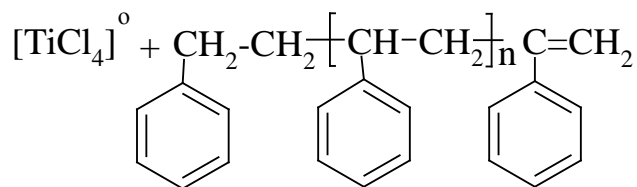
Ионная полимеризация протекает под действием катализатора. В качестве катализаторов используют галогениды (AlCl_3 , TiCl_4 , BF_3), триалкил алюминия, амид натрия и т.д.

Различают катионную и анионную полимеризацию.

Примером катионной полимеризации служит получение полистирола. Катализатором служит тетрахлорид титана, который при изменении степени окисления (под действием триалкилалюминия) титана с +4 до +3 представляется в виде иона TiCl_4^- .



Вторая стадия рост цепи. И третья – обрыв цепи.



Подобным образом протекает и ионная полимеризация.

2.6. Способы проведения полимеризации

Промышленное производство большей части полимеров основано на различных способах проведения полимеризации, у каждого из которых

есть свои преимущества. Обычно способ полимеризации выбирают в зависимости от свойств мономера и функционального назначения получаемого полимера

2.6.1. Полимеризация в массе

Это самый простой способ проведения полимеризации. В данном случае мономер должен быть жидкостью, инициатор растворяют в мономере. Агент передачи цепи, если он необходим для регулирования молекулярной массы, также растворяют в мономере. Таким образом, вся реакционная система в этом случае гомогенна. Реакционную массу нагревают или облучают каким-либо источником для инициирования полимеризации, одновременно систему постоянно перемешивают для осуществления массо – и теплопереноса.

По мере протекания реакции вязкость реакционной системы увеличивается, что постепенно затрудняет ее перемешивание и в конечном итоге приводит к продукту с очень широким молекулярно-массовым распределением. Другой недостаток этого способа проведения полимеризации заключается в том, что по мере увеличения вязкости реакционной массы резко затрудняется диффузия растущих цепей. При этом падает вероятность столкновения макрорадикалов, т.е. обрыв растущих цепей затрудняется, соответственно увеличивается число активных центров и резко возрастает скорость процесса. В целом это явление получило название *автоускорения* или *гель - эффекта*, и иногда неконтролируемая экзотермичность реакции может привести к взрыву системы.

Блочная полимеризация имеет и ряд преимуществ перед другими способами осуществления полимеризации. Так, ее весьма просто реализовать, а получаемый продукт отличается чистотой. За исключением инициатора и агента передачи цепи, других загрязнений в полимере не может быть. Полученный полимер представляет собой готовое изделие, не требующее дальнейшей переработки, отделения и очистки от других компонентов реакционной массы.

Блочную полимеризацию, или полимеризацию в массе, используют при радикальной полимеризации метилметакрилата и стирола с целью получения прозрачного листового органического стекла либо порошкообразного полимера, перерабатываемого плавлением. Этим способом в промышленности полимеризуют винилхлорид для получения поливинилхлоридных смол и этилен при высоком давлении для получения полиэтилена низкой плотности.

2.6.2. Полимеризация в растворе

При этом способе проведения реакции мономер и, если необходимо, агент передачи растворяют в инертном растворителе. Инициаторы радикальной полимеризации также растворяют в реакционной среде, ионные инициаторы и координационные катализаторы либо растворяют, либо суспендируют. Присутствие инертного растворителя облегчает контроль за ростом вязкости и обеспечивает лучший перенос тепла, что делает пригодным процесс для высокоэкзотермических реакций.

Основной недостаток этого метода состоит в том, что, какой бы инертный растворитель ни был выбран, всегда существует конечная вероятность передачи цепи на растворитель. Это затрудняет получение очень высокомолекулярных продуктов. Кроме того, образующийся полимер необходимо отделять от растворителя либо путем испарения растворителя, либо путем осаждения полимера при добавлении к реакционной массе осадителя; требуется и дальнейшая, весьма сложная процедура окончательной очистки полимера от следов этих компонентов.

В ряде случаев этот способ предпочитается другим, особенно если готовый продукт используют в виде его растворов. Это, например, бывает при получении ряда клеев, адгезивов, изолирующих покрытий либо в тех случаях, когда полимер нерастворим в собственном мономере и выпадает в осадок в ходе реакции. Такой способ полимеризации особенно целесообразен, если в дальнейшем полученный полимер предполагается использовать, например, в виде вододисперсионных покрытий.

В промышленности этот способ используют при радикальной полимеризации акрилонитрила и катионной полимеризации изобутилена. Полимеризация в растворе используется в одном из промышленных процессов получения полиэтилена высокой плотности (низкого давления) и полипропилена.

2.6.3. Суспензионная полимеризация

При таком способе полимеризации мономер и инициатор суспендируют в виде капелек в воде или в другой жидкости. Капельки удерживаются в суспензии за счет интенсивного перемешивания и за счет стабилизации соответствующими водорастворимыми защитными коллоидами, поверхностно-активными добавками. Размер образующихся капелек мономера зависит от соотношения взятого

мономера к воде, от типа и концентрации стабилизирующего агента, а также от скорости перемешивания реакционной смеси.

Иногда в систему добавляют водорастворимый полимер, например метилцеллюлозу, или тонкоизмельченную глину, так как они стабилизируют суспензию и помогают мелким капелькам сохраняться во взвешенном состоянии.

Для полимеризации используют растворимые в мономере инициаторы. Поскольку каждая капелька мономера изолирована и независима от остальных капель, их можно рассматривать как отдельные микроблочные реакторы. Непрерывная водная фаза, разделяющая капли мономера, служит эффективным переносчиком тепла, в результате экзотермичность реакции не представляет проблем. К тому же использование воды в качестве теплоносителя намного экономичнее по сравнению с полимеризацией в растворе. Далее, поскольку вся масса мономера разделена на большое число отдельных небольших реакторов, контроль за длиной кинетических цепей осуществляется относительно просто и образующийся полимер имеет неширокое молекулярно – массовое распределение. Полимеризация обычно протекает количественно, образующийся полимер имеет форму сферических частиц или гранул (по этим причинам этот вид полимеризации получил также название *гранульной*).

Конечный продукт простым фильтрованием легко отделяется от воды, после чего его дополнительно промывают водой для удаления остатков поверхностно – активных веществ или защитных коллоидов. Промытый и высушенный продукт легко использовать в полученном виде, либо его перерабатывают литьем под давлением, либо растворением в подходящих растворителях при использовании полимера для адгезивов или различных покрытий.

Суспензионную полимеризацию в присутствии радикальных инициаторов используют для получения полистирольных гранул (из которых получают пенополистирол), полистирол-дивинил бензолных гранул (для изготовления ионообменных смол) и гранул поливинилацетата (используемых для дальнейшего превращения в поливиниловый спирт).

2.6.4. Эмульсионная полимеризация

Мономер при эмульсионной полимеризации, как и в случае суспензионной полимеризации, диспергирован в водной фазе не в виде отдельных капель, а в виде однородной эмульсии. Эмульсия стабилизирована эмульгаторами или поверхностно-активными

веществами (ПАВ), защитными коллоидами и некоторыми буферными растворами. ПАВ бывают различных типов: анионные (соли щелочных металлов и жирных кислот, арилаты или алкилаты сульфоновой кислоты), катионные (гидрохлориды алкиламинов или галоиды алкиламмония) или неионные (алкилгликозиды, либо эфиры сахарозы и жирных кислот).

Эмульгаторы используют для понижения поверхностного натяжения на границе раздела мономер – вода и облегчения эмульгирования мономера в воде. Из-за низкой растворимости эмульгаторы полностью растворимы, т.е. молекулярно диспергированы в воде только при низких концентрациях. Выше некоторой концентрации избыточные количества ПАВ, которые нерастворимы в воде, образуют молекулярные агрегаты, так называемые мицеллы. В результате устанавливается равновесие между молекулярно – растворимым ПАВ и его мицеллами. Максимальная концентрация ПАВ, при которой он полностью растворим в воде, или концентрация, выше которой ПАВ образуют только мицеллы, получила название "критической концентрации мицеллообразования" (ККМ).

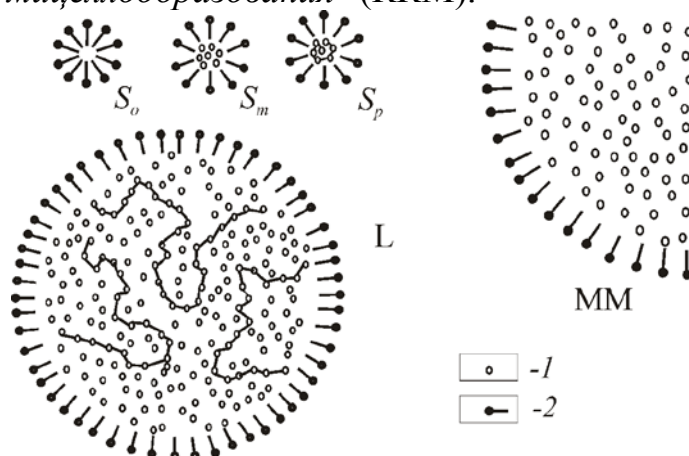


Рис. 15 Схематическое представление различных частиц в процессе эмульсионной полимеризации: S_0 - пустая молекула; S_m - мицелла с мономером; S_p - мицелла, содержащая растущую цепь; L - латексная частица с мономером и полимерными цепями; MM - капля мономера; 1 - молекула мономера или мономерное звено в цепи макромолекулы; 2 - молекула ПАВ

Известно, что молекулы эмульгаторов состоят из двух частей: длиной неполярной углеводородной цепи, к которой прикреплена полярная группа типа $-\text{COONa}$, $-\text{SO}_3\text{Na}$, $-\text{NH}_2\text{HCl}$ или $-\text{NBr}$. При образовании мицелл молекулы эмульгаторов агрегируют между собой так, что их полярные группы располагаются наружу, а углеводородные цепи – внутрь частиц (рис. 15). Благодаря близкому расположению углеводородных концов молекул эмульгатора внутренняя полость

мицелл имеет повышенный гидрофобный характер, где мономер может быть солюбилизирован. При добавлении в систему мономера и перемешивании происходит его эмульгирование. Образующаяся эмульсия является сложной комплексной системой: молекулярный раствор эмульгатора в воде представляет собой непрерывную фазу, в которой равномерно диспергированы мономерные капли и мицеллы с солюбилизированным мономером во внутренних полостях. Если мономер частично растворим в воде, то водный раствор эмульгатора содержит некоторое количество молекулярно – растворимого мономера.

Суспензионные и эмульсионные системы содержат капли мономера, однако различие между этими системами состоит в том, что эмульсионные системы содержат еще и мицеллы, в которых солюбилизирован мономер. Если эмульгатор добавлен в концентрации меньшей, чем ККМ, то система аналогична суспензионной. Поэтому получение эмульсионной системы возможно только при концентрациях ПАВ, достаточных для образования мицелл. Как правило, в эмульсионных системах используют водорастворимые инициаторы типа персульфатов или гидропероксидов. Часто применяют окислительно – восстановительные иницирующие системы. При проведении эмульсионной полимеризации, как было отмечено выше, мономер находится либо в диспергированных каплях, либо в солюбилизированном состоянии внутри мицелл. Поскольку обычно инициатор водорастворим, а мономер нерастворим в воде, трудно допустить, что молекулы инициатора попадут в капли мономера. И следовательно, маловероятно, чтобы полимеризация протекала бы внутри этих капель. Напротив, в мицеллах высока вероятность осуществления реакции.

Поверхностный слой мицелл образован полярными концами молекул эмульгатора и из-за своей высокой гидрофильности содержит высокую концентрацию инициатора. В то же время внутренняя часть мицелл заполнена солюбилизированным мономером. Поэтому полимеризация, начинаясь с поверхности мицелл, переходит внутрь последних. По мере того как в ходе реакции мономер внутри мицелл расходуется, дополнительные порции мономера диффундируют внутрь мицелл из мономерных капель, присутствующих в водной фазе. Цепь продолжает свой рост до тех пор, пока другой радикал не попадает в мицеллу и не оборвет рост первой цепи. По мере образования полимера макромолекулы агломерируют между собой в более крупные частицы, которые окружаются и затем стабилизируются слоем мицеллярного эмульгатора. Одновременно с увеличением концентрации полимерных частиц последние адсорбируют мономер, набухая в нем и увеличивая

свой размер. Наконец, на некоторой стадии реакции весь эмульгатор переходит из мицелл в слой, адсорбированный на поверхности полимерных частиц. Однако мономер продолжает поступать из мономерных капель к растущим цепям внутри набухших полимерных частиц. Поэтому при эмульсионной полимеризации мономерные капли служат только в качестве резервуара, из которого мономер диффундирует в мицеллы или полимерные частицы.

В результате реакции образуются мелкие частички полимера, стабилизированные слоем эмульгатора и равномерно диспергированные в водной фазе. Эту белую молочного вида дисперсию часто называют *латексом*. По окончании реакции латекс готов к употреблению. Так, его используют в качестве адгезива или как водорастворимые эмульсионные краски либо полимер выделяют из латекса разрушением эмульсии, используя электролиты, или высушиванием, или вымораживанием.

В зависимости от ряда факторов, а именно частичной растворимости или полной нерастворимости мономера в воде, растворимости инициатора в воде или в мономере, или в том и другом, соотношений мономер – вода и эмульгатор – вода полимеризация может протекать преимущественно в одном либо параллельно в нескольких из следующих мест:

- в растворенном в воде мономере;
- на границе раздела вода – мономерная капля;
- внутри мономерных капель;
- в поверхностном слое мицелл;
- в углеводородной фазе мицелл;
- на поверхности полимерных частиц;
- внутри набухших частиц.

Конечный результат реакции, однако, будет одинаковым, капли мономера, как и мицеллы, теряют свою индивидуальность, образуется полимер в виде мелкодисперсных частиц, стабилизированных эмульгатором.

Эмульсионная полимеризация – один из наиболее широко распространенных промышленных способов полимеризации. По этому способу проводят полимеризацию винилхлорида, бутадиена, хлоропрена, винилацетата, акрилатов и метакрилатов. В этом процессе легко регулировать теплоперенос. Нарастание вязкости реакционной массы в ходе реакции невелико по сравнению с полимеризацией в массе или в растворе. Полимеризация протекает в мицеллах, а отношение поверхность/объем высоко в этих системах, что обеспечивает

достаточно высокие скорости реакции. Одновременно, поскольку число радикалов в мицеллах ограничено и мономер непрерывно поступает из капель к растущим цепям, образующиеся в ходе эмульсионной полимеризации полимеры, как правило, имеют очень высокие молекулярные массы.

2.6.5. Поликонденсация в расплаве

Этот способ проведения реакции применяют в тех случаях, когда один из мономеров представляет собой твердое вещество и не разлагается при плавлении. Температуры, при которых проводят поликонденсацию в расплаве, обычно достаточно высоки, и поэтому реакцию необходимо проводить в инертной атмосфере N_2 или CO_2 во избежание возможного окисления, декарбоксилирования, деструкции и других побочных реакций. В ряде случаев реакцию проводят при пониженном давлении для облегчения удаления выделяющегося низкомолекулярного продукта, что особенно важно для получения высокомолекулярного продукта.

Удаление побочного продукта значительно затрудняется на заключительных стадиях реакции, поскольку при этом существенно возрастает вязкость реакционных систем, как и при полимеризации в массе. При температурах реакции образующийся полимер находится в расплаве, и его выгружают из реактора горячим, пока он не застыл, иначе его удаление будет весьма сложным. В большинстве случаев горячий расплав прямо из реактора подают в аппараты последующей переработки полимера методами экструзии, литья или прядения. Поликонденсацией в расплаве производят полиэтилентерефталат из диметилового эфира терефталевой кислоты и этиленгликоля. Найлон-6,6 также синтезируют в промышленных условиях этим способом.

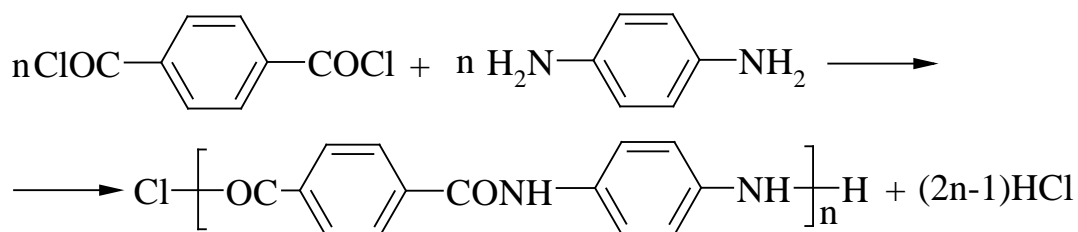
2.6.6. Поликонденсация в растворе

При поликонденсации в растворе исходные вещества берут в подходящем инертном растворителе. Реакцию можно проводить при невысоких температурах, при которых тепло- и массоперенос осуществлять проще, чем при поликонденсации в расплаве. Растворитель может служить также как улавливающий агент для выделяющегося низкомолекулярного вещества, что облегчает удаление последнего из реакционной массы. Однако присутствие растворителя снижает вероятность роста цепи, что уменьшает скорость реакции и молекулярные массы образующегося полимера.

Большинство жидких полиэфирных смол на основе гликолей и ненасыщенных дикарбоновых кислот получают поликонденсацией в растворах высококипящих ароматических углеводородов, многие из которых образуют с выделяющейся в ходе реакции водой азеотропные смеси, это облегчает удаление побочного продукта.

2.6.7. Поликонденсация на границе раздела фаз

При этом способе проведения поликонденсации реакция протекает на границе раздела водной и органической фаз. Реагенты содержат очень активные функциональные группы, которые быстро реагируют уже при нормальных температурах с образованием продукта конденсации. Типичный пример этой реакции – синтез ароматических полиамидов из терефталохлорида и парафенилендиамина:

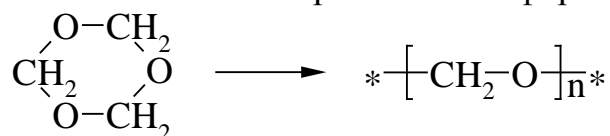


Диамин растворяют в воде, а хлорангидрид кислоты – в хлороформе или четыреххлористом углероде. При контакте этих несмешивающихся растворов на границе их раздела, молекулы диамина диффундируют в органическую фазу и реагируют с хлорангидридом, в результате образуется полимер, мгновенно выпадающий в осадок. Выделяющаяся при реакции HCl диффундирует в обратном направлении и растворяется в водной фазе. Осадок полимера образуется в виде тонкой пленки на межфазной границе, при удалении этой пленки реагенты снова становятся доступными, и снова образуется полимер. Поскольку образование полимера на межфазной границе – реакция диффузионно – контролируемая, то при данном способе возможно получение крайне высокомолекулярных продуктов. В реальных условиях два раствора тщательно и быстро перемешивают с целью получения их эмульсии, имеющей очень высокое отношение поверхности к объему, что позволяет достичь высоких скоростей реакции и высоких степеней полимеризации образующегося полимера. По мере своего образования полимер выпадает в осадок и при быстром перемешивании образует суспензию. Полимер выделяют из суспензии и промывают до удаления оставшихся реагентов.

2.6.8. Твердофазная и газофазная полимеризация

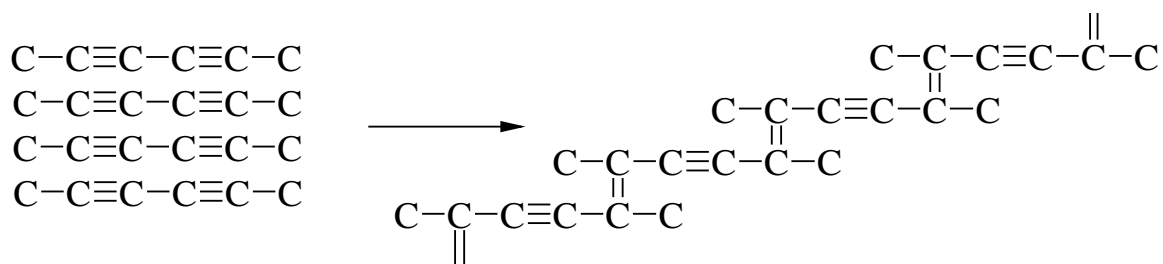
Во всех описанных выше способах полимеризацию проводили в жидкой фазе – в жидком мономере, в растворителе или в смеси жидкостей при суспензионном либо эмульсионном способе. Но, хотя полимеризация в жидких системах наиболее распространена и очень широко используется в промышленности, в ряде случаев полимеризацию проводят в твердой либо газообразной фазе.

Твердофазная полимеризация представляет наибольшие ограничения для роста цепи. Кроме того, реакцию в твердой фазе обычно проводят при низких температурах, что обуславливает фото – или радиационное инициирование в этих системах. Молекулярная подвижность в твердой фазе полностью ограничена, что приводит к очень низким скоростям реакции. Примером твердофазной полимеризации может служить синтез полиформальдегида при радиационном облучении твердого триоксана. Единичные кристаллы триоксана под действием облучения полимеризуются и образуют высококристаллический волокнообразный полиформальдегид:



Твердофазную полимеризацию триоксана можно провести и под действием обычного катионного катализатора VF_3 . В этом случае мономерные кристаллы погружают в среду, содержащую катализатор, и реакция протекает по мере диффузии катализатора и противоионов в кристаллы мономера.

Фотополимеризация производных диацетилена – другой пример твердофазной полимеризации. Образующийся полимер высококристаллический и обладает электропроводимостью:



Газофазная полимеризация олефиновых мономеров используется очень редко. Основной недостаток этого способа – очень плохой отвод тепла. Можно привести два варианта газофазной полимеризации:

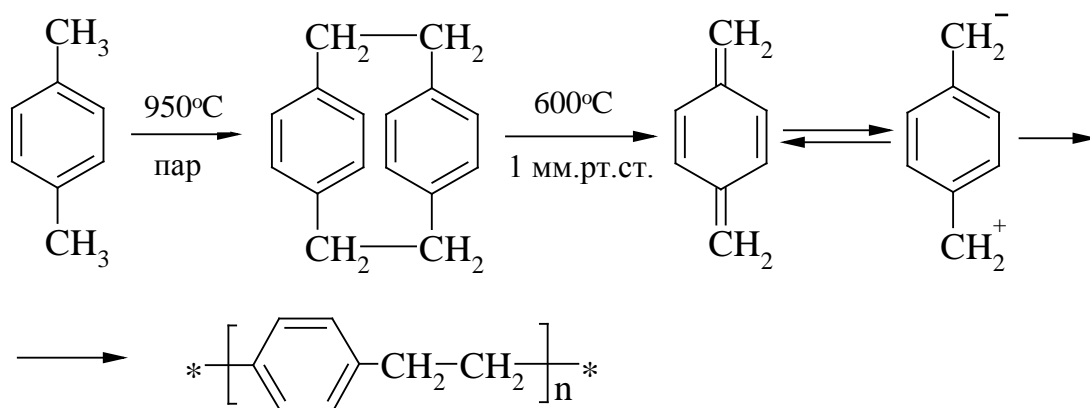
- впрыскивание катализатора в газообразный мономер;

- впрыскивание газообразного мономера в псевдосжиженный слой катализатора.

В обоих случаях полимер образуется в виде тонкодисперсного порошка. В качестве примеров можно привести газофазную полимеризацию этилена и параксилолена.

В первом примере газообразный этилен пропускают через колонну с нанесенным жидким циглеровским катализатором (полученным смешением хлорида титана с алкилами алюминия в среде пентана и последующего распылительного высушивания и превращения в порошок).

Газообразный мономер пропускают при комнатной температуре и давлении 4 – 5 атм., образующийся полимер собирают в виде легко летучего порошка. Полимеризацию *p*-ксилола осуществляют в несколько стадий. Вначале *p*-ксилол дегидрируют перегретым паром при температуре 950°C, образуется димер. Димер, представляющий собой твердые кристаллы при комнатной температуре, нагревают до 600°C и при давлении 1 мм. рт. ст. сублимируют, в результате образуется равновесная смесь дирадикала с хиноидной формой. Затем пары резко охлаждают на поверхности металла до 50°C, при этом на металлической поверхности образуется линейный полимер поли-*n*-ксилилен:



При любом из описанных способов проведения полимеризации ряд свойств конечных продуктов, таких, как средние молекулярные массы, молекулярно – массовое распределение, молекулярная структура и химическая однородность, значительно зависят от следующих факторов:

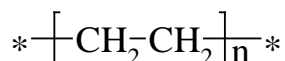
- эффективности теплоотвода при полимеризации;
- одинакового времени пребывания реагентов в зоне реакции;

- эффективности перемешивания, обеспечивающего однородный температурный профиль и равномерное распределение реагентов в реакционной системе.

2.7. Важнейшие пластические массы

Полиэтилен

Полиэтилен — простейший углеводородный полимер — имеет следующую структуру:



Это один из наиболее распространенных и дешевых полимеров, промышленное производство которого было начато в 1933 г. фирмой ICI в Англии путем полимеризации этилена.

Этилен (исходный мономер) может быть получен гидрированием ацетилена, либо дегидратацией этанола. В некоторых странах этилен получают при крекинге нефти. В этом процессе насыщенные углеводороды, такие, как этан, пропан, претерпевают каталитическую деструкцию и дегидрогенизацию, образуя этилен. При нормальных условиях этилен находится в газообразном состоянии, его температура кипения составляет – 104 °С.

Полиэтилен производят в виде двух модификаций: низкой и высокой плотности. Полиэтилен низкой плотности состоит из разветвленных макромолекул, в то время как полимер высокой плотности в основном содержит линейные цепи.

Существуют три промышленных способа получения полиэтилена.

Полиэтилен низкой плотности (**ПЭНП**) получают *полимеризацией этилена при высоком давлении*, используя в качестве инициатора кислород. Реакцию проводят при давлении порядка $1.5 \cdot 10^8$ Па и температуре 180 – 250 °С. Интересно отметить, что даже крайне малые количества кислорода (0.1 %), достаточны для инициирования полимеризации. Используют и другие инициаторы, например пероксиды, гидропероксиды и азосоединения. Этилен полимеризуют в массе или в растворе. В последнем случае реакцию проводят в бензоле, хлорбензоле или в других растворителях. Условия реакции подбирают так, чтобы полимер; и мономер были растворимы в используемых растворителях и реакционные системы были бы гомогенны.

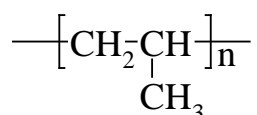
ПЭНП плавится при 110 – 125 °С и имеет степень кристалличности около 40 %. При комнатной температуре ПЭНП нерастворим в большинстве обычно используемых растворителей, однако при повышенных температурах он растворим в ряде растворителей. Для

Инертность ПЭНП по отношению к действию химических реагентов и механическая прочность позволяют широко использовать его для литья бутылок и многих других контейнеров привлекательного вида. Трубы и шланги, изготовленные из ПЭНП, используют в сельском хозяйстве, ирригации и подводе воды в домашнем хозяйстве. Неполярность полимера делает его прекрасным изолятором для электрических кабелей.

ПЭВП широко используют в производстве различных игрушек и других предметов домашнего обихода. Если от изделия не требуется высокой прочности и жесткости, то предпочитают обычно использовать полиэтилен низкой плотности.

Полипропилен

Полипропилен можно представить следующим образом:



Мономер пропилена получают как побочный продукт при очистке бензина.

Полипропилен, вероятно, является одним из наиболее легких промышленных полимеров. Его производят полимеризацией пропилена на известных катализаторах Циглера – Натта ($\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_3$). Процесс проводят при температуре 70°C и давлении от 10 до 40 атм в растворителе (бензин, гептан и т.д.). Процесс проводят в атмосфере азота для сохранения активности катализатора (в присутствии кислорода и влаги активность катализатора снижается).

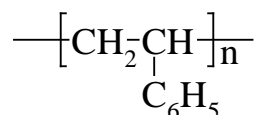
Типичные катализаторы полимеризации пропилена – $\text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ и TiCl_3 или $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ и TiCl_3 . Полипропилен может быть получен в изо- (жесткий высококристаллический материал), синдио- или атактической (аморфный, каучукоподобный материал) конфигурации. Изотактический полимер плавится при 208°C и имеет; высокую степень кристалличности.

Обладая высокой кристалличностью, полипропилен отличается жесткостью (твердостью) и другими повышенными прочностными характеристиками (высоким пределом прочности на растяжение). Высокая прочность полипропилена в расчете на единицу массы обеспечивает его широкое промышленное использование. Изделия из полипропилена легко стерилизуются, так как температура его плавления намного превышает 100°C . К тому же полипропилен нерастворим в большинстве известных растворителей при комнатной температуре. Однако при нагреве выше температуры плавления

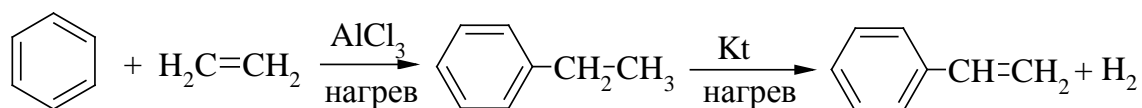
полипропилен растворим в ароматических и хлорированных углеводородах. Полипропилен устойчив к действию большинства реагентов: кислот, щелочей, масел, однако он менее устойчив к окислению по сравнению с полиэтиленом. Полипропилен менее тепло- и светостоек, но обладает отличными механическими и диэлектрическими свойствами, его влагостойкость сравнима с влагостойкостью полиэтилена. Детали из полипропилена используют при изготовлении холодильников, радио- и телеаппаратуры. Полипропилен находит широкое использование при производстве упаковочной пленки, изготовления трубопроводов, резервуаров для хранения жидкостей, покрытия сидений, канатов и моноволокна.

Полистирол

Полистирол, также называемый поливинилбензолом, имеет следующую структуру:



Полимеризацию стирола случайно наблюдали еще в 1839 г. Однако его коммерческий потенциал был реализован лишь столетие спустя, около 1930 г. В настоящее время получение полистирола является одним из наиболее крупномасштабных полимерных промышленных производств.



Стирол получают из этилена и бензола. На первой стадии образуется этилбензол при взаимодействии этилена с бензолом в присутствии катализатора AlCl_3 , на второй стадии, нагревая этилбензол над катализатором оксидом железа или магния, получают стирол и водород. Обычно реакция идет с хорошими скоростями при 600°C .

Полученный таким образом стирол подвергают дальнейшей очистке дистилляцией.

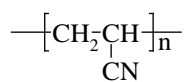
Стирол может полимеризоваться по радикальному, катионному или анионному механизму. В промышленности проводят свободно-радикальную полимеризацию стирола суспензионным или блочным методом. Полимеризацию в блоке реализуют обычно непрерывным процессом, а суспензионную – периодическим процессом. Промышленный полистирол в большинстве случаев имеет атактическую конфигурацию, что обуславливает его аморфность.

Полистирол обычно состоит из линейных макромолекул и химически инертен. Кислоты, щелочи, окислители или восстановители не оказывают заметного действия на полистирол. Возможна термическая деполимеризация полистирола, вновь приводящая к мономеру и ряду низкомолекулярных продуктов. Полистирол растворим во многих органических растворителях. Его основные недостатки связаны с плохой погодоустойчивостью и хрупкостью. Изделия из полистирола искажают свою форму после деформации при температурах выше 85°C, поэтому их нельзя стерилизовать паром. Другой недостаток полистирола связан с его пожелтением и растрескиванием при эксплуатации вне помещений. Несмотря на все эти недостатки, полистирол очень широко используют при производстве литых контейнеров, крышек, банок, бутылок, корпусов для радио- и телеприемников, игрушек, вспененных пластиков и многих других предметов домашнего обихода.

Различные сополимеры стирола с акрилонитрилом, винилкарбазолом, акриламидом также находят применение. Введение сомономеров увеличивает тепло- и ударостойкость полимера без ухудшения полезных свойств гомополистирола. Сополимер стирола с акрилонитрилом – прозрачный пластик с отличной ударной прочностью, используемый для производства литой посуды и деталей различных машин.

Полиакрилонитрил

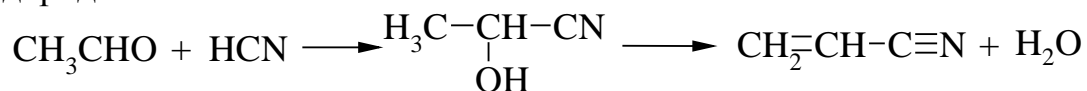
Полиакрилонитрил (ПАН), известный также под названием



"поливинилцианид", имеет структуру:

Его получают радикальной полимеризацией из акрилонитрила под действием пероксидных инициаторов. Наиболее распространенным методом в промышленности является водно – эмульсионная полимеризация с использованием водонерастворимых инициаторов.

Мономер акрилонитрил получают из ацетальдегида и цианистого водорода:



Мономер также получают при совместном действии аммиака и кислорода на пропилен:

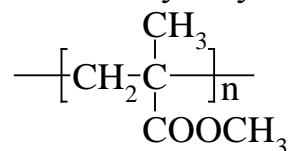


Полиакрилонитрил растворим в диметилформамиде,

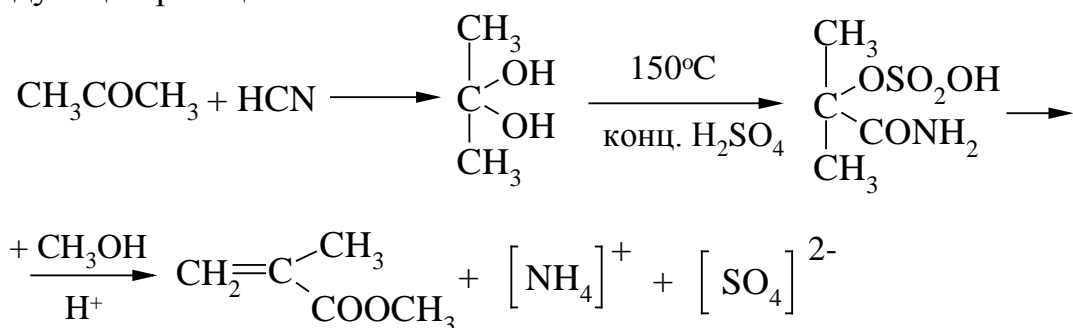
диметилсульфоксиде, адипонитриле и т.д., его характеризует высокая устойчивость при нагреве вплоть до 220°С и отличные механические свойства. Полиакрилонитрил используют при производстве полиакрилонитрильных волокон. Сополимер акрилонитрила с бутадиеном (нитрильный каучук) – важный промышленный материал.

Полиметилметакрилат

Полиметилметакрилат имеет следующую структуру:



Мономер метилметакрилат получают из ацетона в результате следующих реакций:

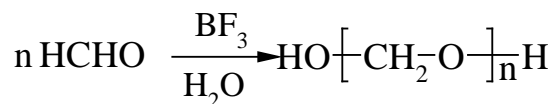


Полиметилметакрилат (ПММА) получают радикальной полимеризацией в массе или в суспензии. Это прозрачный пластик, обладающий высокой прочностью, отличной погодоустойчивостью, не ухудшающий своих характеристик при продолжительной эксплуатации. Наличие объемных боковых заместителей обуславливает аморфную структуру полимера. Он устойчив к действию многих химических реагентов, хотя и растворим в ряде органических растворителей, например кетонах, хлорированных углеводородах и сложных эфирах.

Высокая оптическая прозрачность – основное отличительное свойство этого полимера. Во многих случаях он прекрасно заменяет стекло. Полиметилметакрилат также обладает хорошими механическими свойствами. Однако по сравнению со стеклом он имеет низкую устойчивость к повреждению поверхности. ПММА используют для изготовления привлекательных рекламных вывесок и долгоживущих линз и колпаков для автомобильных осветительных приборов и фар. Он также применяется в строительстве для декоративных целей.

Полиформальдегид (полиоксиметилен)

Полиформальдегид состоит из повторяющихся звеньев $-\text{CH}_2-\text{O}-$ и может быть получен катионной полимеризацией формальдегида или триоксана:



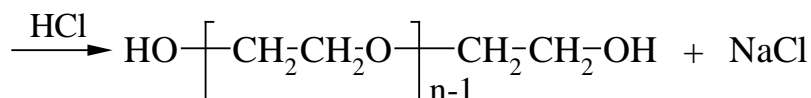
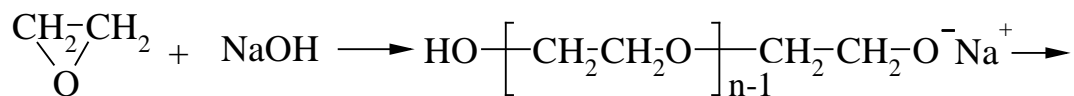
Полимеризация формальдегида в водной среде в присутствии ионных катализаторов приводит к образованию низкомолекулярного полимера ($n=100-200$), обладающего низкой теплостойкостью и прочностью.

Высокомолекулярный полиоксиметилен получают полимеризацией формальдегида в безводной среде (бутане, гексане и т.д.) с применением катализаторов (трет. амины, стибины, фосфины и т.д.) или полимеризацией производных формальдегида в присутствии катализаторов Фриделя –Крафтса.

Промышленно получаемый полиформальдегид – волокнистый полимер 50 – 80%-ной степени кристалличности. Температура его плавления порядка 185 °С. Высокие прочность и жесткость этого полимера обеспечивают его использование в качестве инженерного пластика. Получают также волокно, конструкционные детали арматуру.

Полиэтиленгликоли (полиэтиленоксид) и полипропиленгликоли

Оксиды этилена и пропилена полимеризуются под действием метилата натрия или гидроксида натрия, образуя полимеры – полиэтиленгликоль (ПЭГ) и полипропиленгликоль (ППГ):

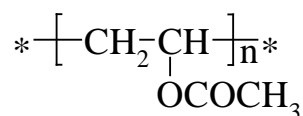


полиэтиленгликоль

ПЭГ – воскообразные материалы, консистенция которых зависит от молекулярной массы: в продаже известны под названием "карбоваксы". ПЭГ хорошо растворимы в воде и во многих органических растворителях, их используют в фармацевтических и косметических изделиях а также в качестве добавок для придания нужных свойств.

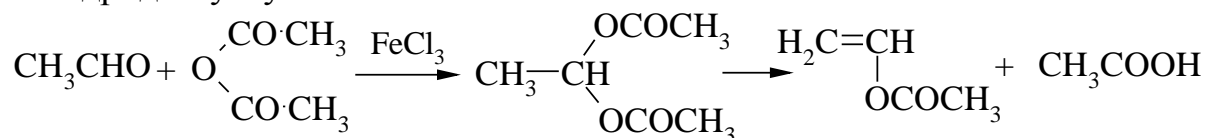
ППГ – высоковязкие жидкости, их применяют в качестве диолов при получении полиуретановых полимеров.

Поливинилацетат



Структура поливинилацетата следующая:

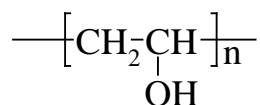
Мономер синтезируют реакцией между ацетальдегидом и ангидридом уксусной кислоты:



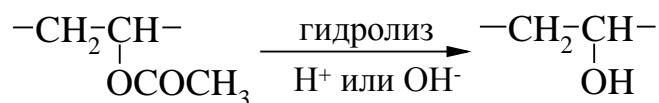
Для полимеризации мономера винилацетата используют различные методы: в блоке, в эмульсии, в растворе. Полимер растворим в ароматических растворителях, спиртах и сложных эфирах. Поливинилацетат в первую очередь используют в производстве поливинилового спирта. Наряду с другими полимерами и соединениями поливинилацетат применяют в производстве адгезивных материалов, лаков, а также в крупномасштабном производстве дисков для звукозаписи.

Поливиниловый спирт

Поливиниловый спирт имеет следующую структуру:



Полимер получают путем кислотного или щелочного гидролиза поливинилацетата:

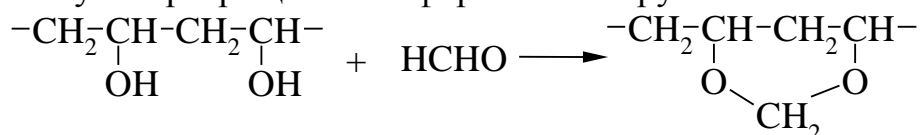


Однако даже после продолжительного гидролиза поливиниловый спирт (ПВС) содержит порядка 1–2 мол. % непрореагировавших звеньев.

Поливиниловый спирт, в отличие от многих полимеров, растворим в воде. В холодной воде он растворяется крайне медленно. Однако при повышенных температурах (порядка 90°C) он достаточно быстро переходит в раствор.

Поливиниловый спирт является хорошим стабилизатором коллоидных систем и в этих целях широко используется для

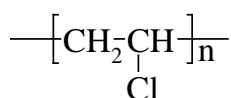
стабилизации водных эмульсий и суспензий. Он также применяется в водостойких адгезивах. Кроме того, ПВС используют при производстве текстильного волокна. В этом случае необходимы дополнительные меры для устранения растворимости в воде конечного волокна. С этой целью волокно обрабатывают концентрированным водным раствором сульфата натрия, содержащим необходимые количества формальдегида и серной кислоты. При этой обработке гидроксильные группы макромолекулы превращаются в формальные группы:



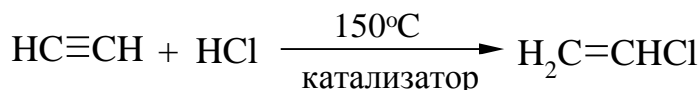
При этом также возможно образование формальных групп за счет взаимодействия гидроксильных групп соседних макромолекул. Благодаря этим группировкам утрачивается растворимость полимера в воде. Волокна, изготовленные из ПВС, обладают повышенной адсорбцией влаги по сравнению с другими синтетическими волокнами. Известно, что хлопковое волокно и одежда, изготовленная на его основе, способны поглотить большое количество влаги. Таким образом, волокно из ПВС может служить заменителем хлопкового волокна. Причем волокно ПВС, а следовательно, и изделия из него хорошо сохраняют свои первоначальные размеры. Оно легко стирается и сушится. Волокно ПВС обладает отличной износостойкостью и имеет высокую разрывную прочность.

Поливинилхлорид

Мономер, винилхлорид (**ВХ**), кипит при -14°C .



Получают ВХ двумя способами, крекингом этилендихлорида в паровой фазе и реакцией ацетилена с хлористым водородом:



В промышленности полимеризацию ВХ проводят двумя способами: эмульсионным и суспензионным. Ограниченные количества ПВХ получают полимеризацией ВХ в массе.

Эмульсионную полимеризацию инициируют окислительно – восстановительными системами (перекись водорода, персульфаты и

т.д.), в качестве дисперсионной среды используют воду. Эмульсионная полимеризация имеет преимущество в том, что реакцию можно проводить при низких температурах (порядка 20°C), для блочной или суспензионной необходимы более высокие температуры (порядка 50 – 80°C). А поскольку мономер при этих температурах представляет собой газ, то реакцию необходимо проводить в реакторе с повышенным давлением или в автоклаве.

Суспензионную полимеризацию проводят под давлением 6 – 8 ат при температуре 40 – 50 °С. К недостаткам относится трудность переработки суспензионного полимера из-за большего размера частиц и большей молекулярной массы.

Молекулы ПВХ обогащены синдиотактическими структурами, и поэтому не имеют полностью регулярной структуры. По этой же причине ПВХ характеризуется низкой степенью кристалличности. Молекулы ПВХ линейные или слабозветвленные. ПВХ нерастворим в собственном мономере, спиртах, воде и углеводородах. Кислоты и щелочи практически не действуют на полимер при температурах до 20°C. Растворителями ПВХ являются кетоны, хлорированные углеводороды. Отличным растворителем ПВХ служит смесь ацетона с сероуглеродом.

ПВХ – один из наиболее дешевых и широко используемых пластиков в мире. Его используют в крупномасштабном производстве изоляции для кабелей, труб и трубопроводов, различных деталей для оборудования, сложных пластиков и при получении волокна. ПВХ имеет невысокую термическую стойкость, при температурах выше 200°C он разлагается с выделением HCl. При этом образуются сопряженные двойные связи в основной цепи, в результате чего полимер окрашивается. Во избежание такого окрашивания к полимеру добавляют стабилизаторы, в качестве которых часто используют оксиды щелочноземельных металлов, соли органических кислот, эпоксисоединения и амины.

Чистый ПВХ представляет собой роговидный материал и трудно перерабатывается. Поэтому обычно его смешивают с пластификаторами. Свойства конечного продукта варьируются от жесткого до очень гибкого пластика в зависимости от процента добавленного пластификатора. Во многих случаях содержание пластификатора доходит до 30 вес. %.

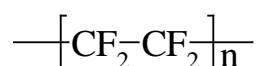
Поливинилхлорид широко используется в так называемых пластизолях или органозолях. Они представляют собой пастообразные смеси, которые получают при эмульсионной полимеризации

винилхлорида. Пластизоли производят диспергированием частиц ПВХ в пластификаторах. В отличие от этого органозоли получают диспергированием частиц полимера в подходящей смеси летучих органических жидкостей и пластификаторов. Пластизоли и органозоли содержат и другие компоненты – красители, наполнители, порообразователи и стабилизаторы. При обычных температурах частицы ПВХ в пластизолях или органозолях нерастворимы в жидкой фазе, а остаются в дисперсионном состоянии. При повышении температуры до 150–200°С ПВХ с пластификатором плавится и образует физически защитную структуру в форме конечного изделия.

Общее содержание хлора в ПВХ составляет 56.8 % и может быть увеличено до 60–65 % путем растворения в некоторых хлорсодержащих растворителях, например хлорбензоле, либо путем дополнительного хлорирования полимера при 100°С. Полученный таким образом полимер называют хлорированным ПВХ. Предполагается, что при хлорировании происходит замещение атомов водорода на хлор в –СН₃–, а не в –СНСl–группах. Основное достоинство хлорирования заключается в повышении устойчивости ПВХ к действию кислот и щелочей. Однако термическая стабильность и светостойкость полимера при этом уменьшаются. Хлорированный ПВХ в основном используют при производстве адгезивов, покрытий и волокна.

Политетрафторэтилен (фторопласт-4)

Политетрафторэтилен (**ПТФЭ**), известный под торговой маркой "тефлон", представляет собой полиэтилен, у которого все атомы водорода замещены на фтор:



Используемый мономер тетрафторэтилен при комнатной температуре – газ, кипящий при минус 70 °С. Известно несколько методов получения этого мономера. Один из них – дихлорирование симметричного дихлортetraфторэтана. Другой – декарбоксилирование перфторпропионата натрия. Пиролиз хлордифторметана также приводит к тетрафторэтилену. Еще один метод состоит в разложении тетрафторметана в электрическом разряде.

Полимеризацию тетрафторэтилена проводят эмульсионным способом под действием пероксидных инициаторов. Тетрафторэтилен может быть заполимеризован окислительно – восстановительными инициаторами, например пероксидом водорода и сульфатом железа (II). Полимеризация сопровождается выделением большого количества

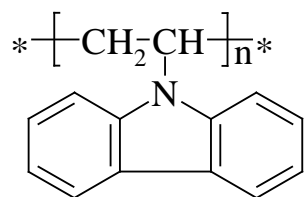
тепла, и, если не принимать специальных мер, это может привести к сильному разогреву и взрыву.

ПТФЭ – полимер высокой степени кристалличности с $T_{пл} \sim 330^{\circ}\text{C}$. Механическая прочность полимера остается практически неизменной в широком интервале температур – от минус 100°C до плюс 350°C . Он не растворяется ни в одной из сильных кислот, включая горячую, дымящую азотную кислоту. Он также устойчив по отношению к коррозирующим щелочам и большинству известных органических растворителей. Из тысяч опробованных химических реагентов только расплавленные щелочные металлы реагируют с ПТФЭ в заметной степени. Растворы некоторых щелочных металлов в аммиаке также способны реагировать с этим полимером. Возможно, это происходит из-за того, что щелочные металлы отнимают атомы фтора от полимера.

Необходимо отметить, что обычные методы переработки, используемые для других полимеров, не пригодны для ПТФЭ из-за очень низких скоростей течения его расплавов. Чаще всего для получения изделий из этого полимера используют метод прессования его тонкодисперсного порошка с последующим спеканием при температурах выше 380°C . Этот способ приводит к получению гомогенных изделий. ПТФЭ используют при изготовлении труб и кранов насосов, где требуется высокая химическая стойкость. Его используют также в бессмазочных подшипниках, а из волокна изготавливают приводные ремни, покрытия для фильтров и другие подобные предметы, от которых требуется повышенная стойкость к действию кислот и щелочей.

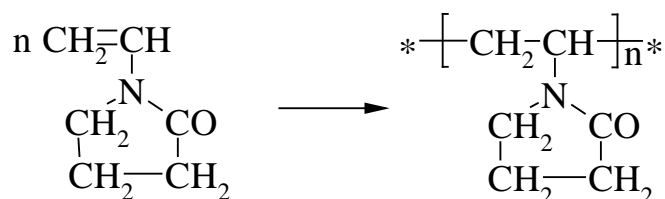
Поливинилкарбазол, поливинилпирролидон, поливинилоксазолидинон

Поливинилкарбазол получают из N-винилкарбазола. Структурная формула полимера следующая:



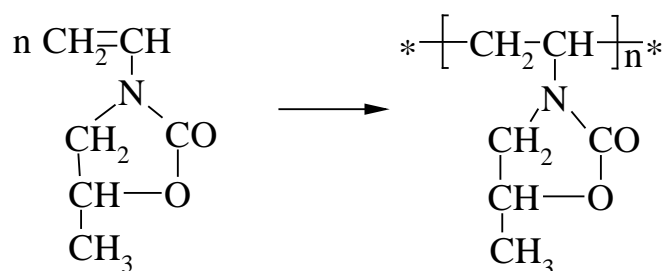
Полимеризацию инициируют с помощью пероксида бензоила. Полимер растворим в кетонах, простых эфирах, хлорированных углеводородах и т.д. Обычно он устойчив по отношению ко многим химическим реагентам и является хорошим заместителем материалов типа асбеста или слюды.

Поливинилпирролидон получают полимеризацией мономера – N-винил-пирролидона по радикальному или ионному механизму блочным методом или в растворе (под действием перекиси водорода):



Этот полимер широко известен как заменитель плазмы крови в экстренных случаях для сохранения жизни пострадавших. Соответствующие растворы полимера 2.3% -ной концентрации применяют в качестве искусственной плазмы крови. Эти растворы отличаются стабильностью и могут использоваться независимо от группы крови пациента. Другое важное применение этого полимера – добавки ко многим основным красителям, где полимер усиливает тональность исходного красителя.

Поливинилоксазолидинон синтезируют из мономера N-винил-5-метил-2-оксазолидинона:



Как гомо-, так и сополимеры этого мономера водорастворимы, их часто используют в качестве комплексообразователей по отношению ко многим неорганическим и органическим соединениям.

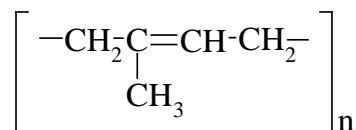
2.8. Эластомеры

Эластомерами называют полимеры, обладающие в широком температурном интервале высокоэластичными свойствами, т.е. способностью подвергаться значительным обратимым деформациям при малых значениях напряжений, вызывающих эти деформации (по сравнению с металлами или пластическими массами).

2.8.1. Natural rubber

Натуральный каучук является важным продуктом растительного происхождения и типичным представителем эластомеров. Его получают из млечного сока гевеи *Hevea brasiliensis*, родина которой – бассейн

реки Амазонки в Южной Америке. Каучук содержится в составе млечного сока (латекса), наполняющего систему сосудов в коре ствола растения. По химическому составу каучук является *цис*-1,4-полиизопреном:



Каучук, выделенный из млечного сока растений, содержит примеси. Его очистку производят путем избирательного растворения и фракционированного осаждения. Наилучшие результаты достигают обработкой латекса ферментами для гидролиза и удаления белков с поверхности глобул латекса. После такой обработки латекс центрифугируют; при этом некаучуковые вещества собирают главным образом в серуме. Освобожденный от серума коагулят экстрагируют ацетоном или спиртом и переосаждают из раствора в бензоле спиртом. Очищенный каучук представляет собой прозрачный эластичный материал с содержанием азота не более 0.005 %.

Типы натурального каучука различаются по методу получения и составу (главным образом по степени чистоты и окисленности). Сорты определяются на основании описаний в международных стандартах, по внешнему виду и путем сравнения каучука с международными эталонными образцами или копиями. Наиболее распространенными типами натурального каучука являются рифленый смокед-шитс и светлый креп.

Смодекс-шитс. Разбавленный до 15%-ной концентрации латекс смешивают с 1%-ной уксусной или 0.5%-ной муравьиной кислотой в специальных резервуарах. Коагуляция и уплотнение коагулята происходит в течении 3 – 4 часов. Полученные мягкие эластичные листы промывают в проточной воде и быстро направляют на батарею сдвоенных вальцов, где их отжимают, уплотняют и доводят до стандартных размеров. Рифление увеличивает поверхность листа, способствуя более быстрому высушиванию и копчению каучука, а также предотвращает слипание листов в процессе дальнейшей обработки. Рифленные листы просушивают на воздухе и отправляют в коптильные камеры, где они пропитываются составными веществами дыма, которые играют роль антисептиков и стабилизаторов окисления каучука. После выгрузки из камер листы протирают от копоти. В готовом виде листы имеют янтарную окраску и запах копченостей.

Крепы. При получении крепов латекс коагулируют в больших резервуарах. Коагулят после уплотнения хорошо промывают на быстро

вращающихся вальцах, из которых он выходит в виде тонких ажурных листов. Эти листы затем свальцовывают в более толстые (1 – 2 мм) и просушивают или на воздухе под навесом, защищающим от прямого солнечного света, или в сушильных камерах с хорошей вентиляцией при температуре не выше 100 °С. Наиболее ценным среди крепов является светлый креп, так как он изготавливается из высококачественного латекса.

Состав смоке-шитса и светлого крепа приведен ниже (в %):

	Смодекс-шитс	Светлый креп
Каучук	91.0–96.0	91.0–95.0
Белки	2.18–3.50	2.37–3.76
Зола*	0.20–0.85	0.10–0.90
Ацетоновый экстракт**	1.50–4.00	2.30–3.60
Сахара	0.28–0.30	0.30–0.35
Водный экстракт	0.3–0.85	0.20–0.40
Влага	0.3–1.20	0.18–0.90

* В состав золы, который зависит от способов выделения каучука, входят соединения натрия, калия, кальция, магния, фосфора, а также следы металлов переменной валентности.

** В ацетоновом экстракте содержатся жирные и аминокислоты, азотсодержащие и другие органические вещества, большинство из которых являются противостарителями или ускорителями вулканизации.

Натуральный каучук является каучуком общего назначения и применяется в производстве шин, клеев, эбонитов, губчатых резин, бытовых и медицинских резиновых изделий.

2.8.2. Синтетические каучуки

Синтетические каучуки подразделяются на две основные группы:

- *синтетические каучуки общего назначения*, которые применяются в массовом производстве изделий, при эксплуатации которых реализуется наиболее характерное свойство резины – высокая эластичность;

- *синтетические каучуки специального назначения*, используемые в производстве изделий, которые наряду с эластичностью должны обладать специфическими свойствами (бензо-, масло-, тепло-, морозо-, износостойкостью и т.д.).

Промышленные синтетические каучуки можно классифицировать в зависимости от типа реакции образования полимера следующим образом.

I Продукты полимеризации

1. Диеновые гомополимеры:

- полимеры бутадиена;
 - полимеры изопрена;
 - полимеры хлоропрена.
2. Сополимеры диенов с виниловыми соединениями:
 - сополимеры бутадиена со стиролом или α -метилстиролом;
 - сополимеры бутадиена с акрилонитрилом;
 - тройные сополимеры бутадиена, стирола и мономера, содержащего активные функциональные группы (карбокисильные, гидрокисильные, пиридиновые и т.д.);
 - сополимеры хлоропрена со стиролом, изопреном и другими мономерами.
 3. Полимеры и сополимеры олефинов:
 - сополимеры изобутилена с изопреном (бутилкаучуки);
 - сополимеры этилена и пропилена, в том числе тройные, содержащие небольшие количества диена;
 - сополимеры галогенированных олефинов (фторкаучуки);
 - сополимеры эфиров акриловой кислоты.
 4. Гетероцепные гомополимеры и сополимеры:
 - силоксановые каучуки;
 - эпоксидные каучуки.

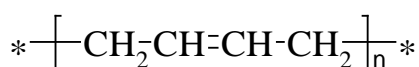
II Продукты конденсации

1. Уретановые каучуки.
2. Полисульфидные каучуки (тиоколы).

III Продукты химической обработки (модификации) полимеров

1. Хлорированный полиэтилен
2. Хлорсульфированный полиэтилен

IV Термопластичные эластомеры (термоэластопласты).

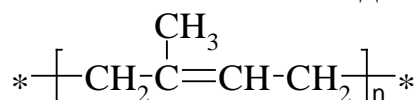


Полибутадиен

Стереорегулярные (содержат в цепях более 85 % мономерных звеньев в положении 1,4) бутадиеновые каучуки получают методом ионно – координационной полимеризаций с применением катализатора Циглера – Натта, металлического лития и литийалкила. Процесс проводят при температуре не выше 50 °С в среде инертного углеводородного растворителя – н-пентана, циклогексана, бензола.

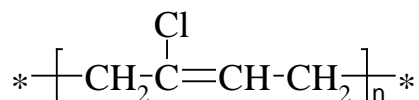
Радикальной полимеризацией в эмульсии получают эмульсионный полибутадиен, который содержит 69 % звеньев *транс*-1,4, не более 15 % *цис*-1,4-звеньев, и около 17 % 1,2-звеньев. Полибутадиеновые каучуки

используют в производстве автомобильных шин, изоляций кабелей и в производстве резиновых технических изделий.



Полиизопрен

Полиизопрен, приближающийся к натуральному каучуку по молекулярному составу, получают методом ионно-координационной полимеризации и используют для изготовления широко ассортимента резиновых изделий.



Полихлоропрен

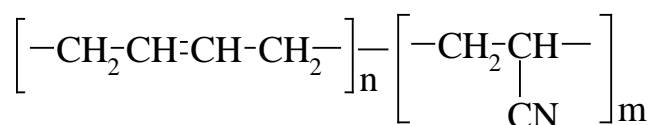
В промышленности получают эмульсионной полимеризацией. Эмульгаторами служат соли сульфокислот в сочетании с мылами на основе канифоли, а в качестве инициатора и регулятора молекулярной массы чаще всего применяют соответственно персульфат калия и меркаптаны или серу. В промышленности комбинируют регулирование молекулярной массы, используя серу и меркаптаны вместе. Реакцию обычно проводят при температуре 40 °С.

Полихлоропрен находит широкое применение для изготовления специальных резин и изделий из них, а также для производства клеев.

Бутадиен-стирольные каучуки. Бутадиен – стирольные каучуки представляют собой сополимеры бутадиена со стиролом или α-метилстиролом, получаемые главным образом эмульсионной полимеризацией при температуре около 5 °С в присутствии окислительно – восстановительной системы. Для этой цели используют композицию, в которой инициатором является гидропероксид изопропилбензола, а восстановителем является комплекс двухвалентного железа с этилендиаминтетрауксусной кислотой. Основным эмульгатором при пониженных температурах является калиевое масло синтетических жирных кислот с числом углеродных атомов C₁₀–C₁₆.

Бутадиен – стирольные каучуки относятся к каучукам общего назначения и широко применяются в производстве шин, резиновых технических изделий, резиновой обуви, искусственной кожи, кабельной изоляции и т.д.

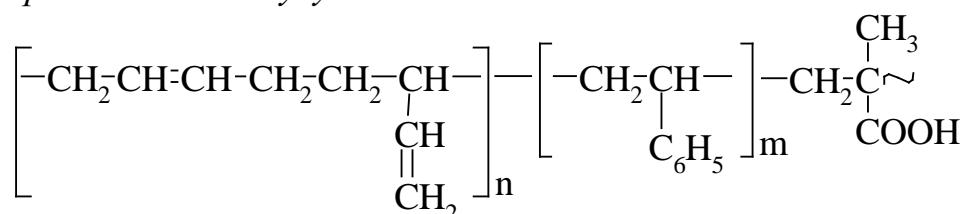
Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН)



Бутадиен – нитрильные каучуки являются продуктами совместной полимеризации бутадиена и акрилонитрила. Полимеризацию проводят в водной эмульсии в условиях, близких к условиям получения бутадиен-стирольного каучука.

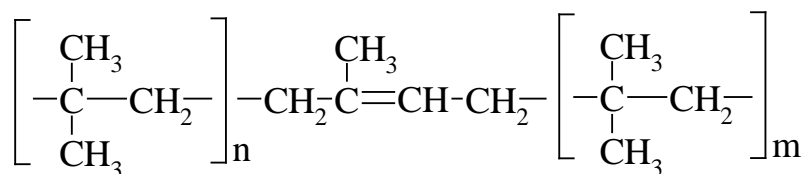
Наиболее важной особенностью, связанной с наличием полярных нитрильных групп, является то, что вулканизаты бутадиен – нитрильных каучуков характеризуются высокой стойкостью к действию агрессивных сред, мало набухают в углеводородных растворителях и маслах. Поэтому, бутадиен-нитрильные каучуки являются каучуками специального назначения и применяются для изготовления технических изделий, антикоррозионных покрытий и т.д.

Карбосилатные каучуки



Представляют собой полимеры бутадиена и изопрена, а также сополимеры бутадиена со стиролом и акрилонитрилом, которые содержат небольшое количество карбоксильных групп. Их получают эмульсионной полимеризацией (в кислой среде) диеновых мономеров или их смесей с виниловыми соединениями с одновременным введением в реакционную смесь акриловой, метакриловой или другой непредельной кислоты.

Карбосилатные каучуки вследствие повышенной склонности к подвулканизации (необратимые изменения пластичности резиновой смеси при ее изготовлении, формировании и хранении) не получили широкого распространения. Каучуки с высоким содержанием метакриловой кислоты применяют в качестве адгезивов, маслостойких прокладок, ремней и др. изделий.



Бутилкаучук

Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим количеством (не более 3 %) изопрена. Его получают ионной полимеризацией в растворе. Растворителем служит низкокипящий хлорированный углеводород, например метилхлорид или

четырёххлористый углерод. В качестве катализатора используют $AlCl_3$ или VF_3 .

Высокая прочность, стойкость к действию тепла, кислорода, озона и агрессивных сред, малая газопроницаемость определяют области применения этого эластомера. Наибольшее количество расходуется на производство автомобильных камер и внутреннего слоя бескамерных автопокрышек.

Этиленпропиленовый каучук. Представляет собой сополимер этилена и пропилена (двойной сополимер СКЭП) или этилена, пропилена и небольших количеств третьего компонента – ненасыщенного соединения с двумя изолированными двойными связями, например дициклопентадиена, циклогескадиена-1,4 и т.д. (тройной сополимер СКЭПТ).

Каучук получают полимеризацией в инертном растворителе, например в н-гексане, или в избытке пропилена в присутствии комплексного катализатора, содержащего соединения ванадия, алюминийалкилы, при 30 °С и давлении около 7 МПа.

Этиленпропиленовые каучуки отличаются высокой эластичностью, хорошими электроизоляционными свойствами, стойкостью к действию химических реагентов, стойкостью к старению и утомлению. Рост потребления этиленпропиленовых каучук сдерживается низкой прочностью сырых смесей, ограниченной совместимостью с другими типами каучуков, малой прочностью с металлами и тканями.

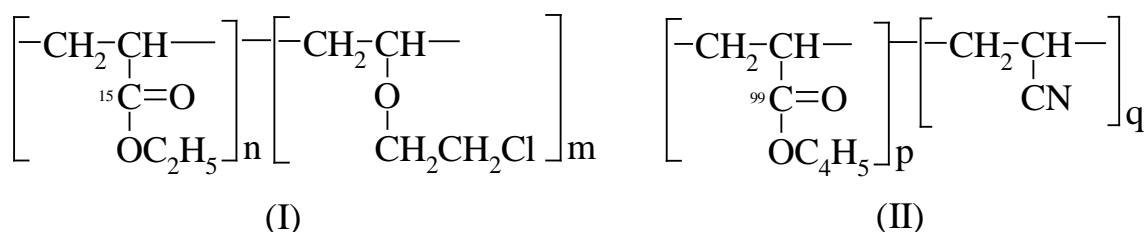
Фторкаучуки. Представляют собой эластомеры, содержащие в молекулах атомы фтора. Их получают эмульсионной полимеризацией частично или полностью фторированных диеновых и этиленовых соединений, а также виниловых и акриловых эфиров при 80 – 120 °С и давлении 2 – 10 МПа с инициатором – персульфатом аммония.

Наличие полярного атома фтора обеспечивает высокую стойкость к действию самых разнообразных масел, топлив, кислот и других агрессивных сред, которая сохраняется вплоть до 200 – 250 °С. Эти каучуки отличаются хорошей эластичностью и являются негорючими.

Фторкаучуки применяют для изготовления различных технических изделий – уплотнителей, рукавов, трубок, манжет, работающих при высоких температурах в контакте с органическими растворителями и агрессивными средами. Растворы этих каучук употребляют для прорезинивания тепло- и маслостойких электроизоляционных тканей и других изделий.

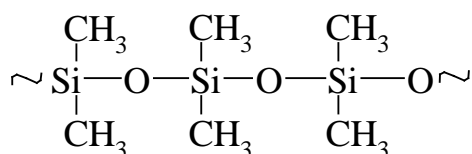
Акрилатные каучуки. Представляют собой сополимеры сложных эфиров акриловой кислоты друг с другом или акрилонитрилом. Полимеризация проводится в водных эмульсиях при температуре от 5 до

90 °С. Изменяя состав полимеризуемой смеси мономеров, можно в широких пределах изменять строение макромолекул акрилатного каучука. В настоящее время выпускается свыше 40 марок этого каучука. Наиболее распространенными являются сополимеры этилакрилата с β-хлорэтилвиниловым эфиром (I) и этил- или бутилакрилата с акрилонитрилом (II), содержащие небольшое количество третьего мономера (для облегчения вулканизации каучука):



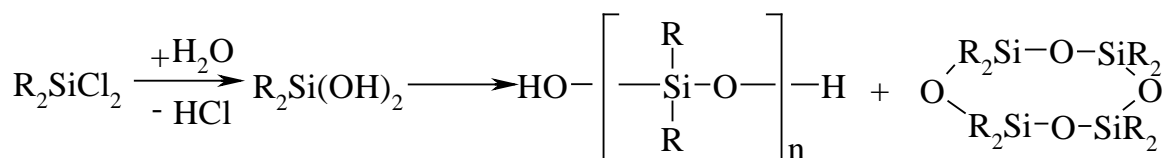
Основная масса акрилатных каучуков применяется для изготовления различных автомобильных деталей, а также в производстве масло- и термостойких транспортных лент, типографских валиков, сопел бензиновых рукавов, изоляции маслостойких кабелей и т.д.

Силоксановые каучуки. Представляют собой один из наиболее широко распространенных типов каучуков гетероцепной природы. В главной цепи этих каучуков атомы кремния и кислорода чередуются между собой, а в боковой цепи находятся органические заместители. Простейшим представителем силоксановых каучуков является полидиметилсилоксан:



Другие силоксановые каучуки рассматривают как модификации этого каучука, в которых часть метильных групп заменена на другие органические радикалы.

Силоксановые каучуки получают методами, как полимеризации, так и поликонденсации. В обоих случаях исходным продуктом является диметилдихлорсилан и другие диалкилдихлорсиланы. Вначале их подвергают гидролизу:



При полимеризационном процессе получаемую смесь циклических и линейных олигомеров подвергают термической (при 350 – 400 °С) или каталитической (при 180 – 200 °С) перегруппировке для увеличения выхода олигоциклосилоксана. Последний полимеризуют по катионному механизму при использовании кислотных катализаторов (серной кислоты) и по анионному под влиянием основных катализаторов (гидроксидов щелочных металлов, их алкоголятов или силоксанолятов и др.). Полимеризация происходит с разрывом цикла под действием катализатора.

Широкий температурный интервал высокоэластичности, стойкость к воздействию агрессивных сред, высокие диэлектрические показатели обусловили использование силоксановых каучуков для изготовления разнообразных технических изделий, которые работают при низких и высоких температурах, в том числе в самолето- и ракетостроении.

Уретановые каучуки

Являются продуктами взаимодействия полиэфиров линейного строения с диизоцианатами. В зависимости от состава полиэфиров промышленные уретановые эластомеры делят на три группы:

- Уретановые эластомеры на основе сложных полиэфиров, содержащих на концах гидроксильные группы;
- Уретановые эластомеры на основе полиэфирамидов;
- Уретановые эластомеры на основе простых полиэфиров.

По способу переработки в изделия различают:

- Литьевые уретановые каучуки, способные находиться в текучем состоянии и отверждаться в формах с образованием прочных эластичных изделий;
- Вальцуемые уретановые каучуки – высокомолекулярные линейные полимеры, способные перерабатываться на обычном оборудовании резиновой промышленности;
- Термоэластопласты, которые обрабатывают на оборудовании для переработки пластических масс.

Во всех случаях уретановые эластомеры получают в три стадии: синтез исходного полиэфира или другого полимера с концевыми гидроксильными группами; удлинение молекулярной цепи линейного полиэфира путем конденсации с диизоцианатом или другим бифункциональным соединением; формирование пространственной структуры вулканизата реакцией с изоцианатом или другим сшивающим агентом.

Вулканизаты уретановых каучуков обладают высокой прочностью и исключительной износостойкостью, поэтому эти каучуки представляют

особый интерес для изготовления литых массивных шин, низа обуви, трущихся деталей машин и других резиновых изделий с высоким модулем и твердостью. Высокая стойкость к действию озона, масел и агрессивных сред позволяет применять их в качестве обкладок для печатных валов, диафрагм, манжет, износостойких покрытий и т.д.

Эпоксидные каучуки

Получают методом ионной полимеризации и сополимеризации циклических органических оксидов. Пропиленоксидные каучуки получают полимеризацией в среде органических растворителей с применением в качестве катализаторов солей металлов. Эпихлоргидриновые каучуки получают полимеризацией эпихлоргидрина и сополимеризацией его с этиленоксидом. Сополимер содержит 68 - 70 % эпихлоргидрина и 30 – 32 % этиленоксида.

Сочетание хороших прочностных и технологических свойств с рядом специфических свойств и достаточно широким температурным интервалом эластичности, а также сравнительная доступность и невысокая стоимость исходных мономеров позволяет предполагать, что эти каучуки найдут широкое применение в производстве резиновых изделий.

2.8.3. Вулканизация эластомеров

Вулканизация – технологический процесс превращения пластичного каучука или «сырой» резиновой смеси в эластичную резину – материал, обладающий в достаточно широкой температурной области в основном высокоэластичными свойствами и необходимыми эксплуатационными характеристиками.

Сущность вулканизации – соединение линейных макромолекул каучука в единую «сшитую» систему, так называемую вулканизационную сетку. В результате вулканизации между макромолекулами образуются поперечные связи, число и структура которых зависят от метода вулканизации. При вулканизации некоторые свойства вулканизуемой смеси изменяются со временем не монотонно, а проходят через максимум или минимум. Степень вулканизации, при которой достигается наилучшее сочетание различных физико-механических свойств резин, называется *оптимумом вулканизации*.

Если каучук недостаточно пластичен, то его прежде всего подвергают пластикации, что облегчает или делает возможным проведения операций смешения (изготовление резиновых смесей), шприцевания, каландрования, экструзии, растворения и др. После того как пластичной резиновой смеси придана необходимая форма, ее подвергают

вулканизации. В процессе вулканизации форма фиксируется, и изделие приобретает необходимые механические свойства: прочность, эластичность, твердость, сопротивление раздиру и т.д.

Среди различных методов создания резиновых изделий наилучшим образом отвечающих требованиям эксплуатации, важное значение имеет правильный выбор агента вулканизации, так как при переходе от одного метода вулканизации к другому можно в широких пределах менять свойства резин на основе одного и того же каучука. Серноускорительные вулканизирующие системы позволяют получать резины с хорошими динамическими свойствами при умеренной теплостойкости; под воздействием пероксидов получают резины с повышенными теплостойкостью и сопротивлением к перестройке сетки при сжатии в условиях повышенных температур. Для вулканизаторов с алкилфенолоформальдегидными олигомерами характерна высокая стойкость к перегретому пару. Радиационные, пероксидные и тиурамные вулканизаты отличаются улучшенными диэлектрическими характеристиками, что важно при создании резин, например, для изоляции кабелей. Методы вулканизации, разработанные для диеновых каучуков общего назначения, непригодны для тепломасломорозостойких каучуков специального назначения. При выборе агента вулканизации необходимо учитывать также приемлемый способ ее проведения. Ряд изделий вулканизируются при комнатной, а другие при высоких (140 – 200 °С) температурах; при вулканизации резиновые заготовки контактируют с металлами, паром, горячей водой и расплавами неорганических солей.

Широкое разнообразие каучуков и способов вулканизации привело к разработке и промышленному использованию большого числа агентов вулканизации, относящихся к различным классам органических соединений. Основным агентом вулканизации диеновых каучуков являются серноускорительные системы. Кроме того, для вулканизации применяются органические пероксиды, органические полигалогениды и полисульфиды, алкилфенолоформальдегидные и эпоксидные олигомеры, диазосоединения, хиноны и хинондиоксиды, нитрозосоединения и их производные и пр. Процесс вулканизации может быть осуществлен действием активных излучений (радиационная вулканизация), а также нагревания (термовулканизация).

2.8.3.1. Изменение свойств каучука при вулканизации

При вулканизации прежде всего изменяются физические и механические свойства, причем в большей степени заметно улучшение эластических свойств. Наиболее точной характеристикой степени эластичности является равновесный модуль эластичности.

На практике часто измеряют величину напряжения при заданном удлинении вулканизата (например, 100, 200, 300 %), определяемого при заданной скорости растяжения (например, 500 мм/мин). Эта величина пропорциональна числу сшивок в широком интервале значений, и ее используют для полуколичественной оценки степени вулканизации.

Возникновение химических связей между молекулярными цепями приводит к уменьшению остаточных деформаций. Чем выше эластичность, тем меньше остаточная деформация резины.

Температурная область эластичности в результате вулканизации расширяется благодаря повышению температуры размягчения (текучести) эластомера.

Вулканизация приводит и к увеличению прочности эластомера. Прочность при растяжении для резиновых смесей не превышает 1 МПа, а для резин достигает 25 – 35 МПа. Подавление пластических деформаций при вулканизации ограничивает предельную деформируемость материала. Это выражается, в частности, в уменьшении относительного удлинения при разрыве, которое для хороших вулканизатов в зависимости от типа каучука находится обычно в пределах 300 – 800 %.

В значительной степени при вулканизации изменяются и другие механические и физические свойства, такие как твердость, сопротивление раздиру, истиранию и т. д. Многие свойства находятся в сложной зависимости от совокупности тех процессов, которые имеют место при вулканизации. Например, плотность эластомера меняется как вследствие соединения молекулярных цепей химическими связями, так и в результате присоединения агента вулканизации, если последний отличается по плотности от эластомера. Как правило, плотность изменяется линейно с количеством вулканизирующего агента, связанного с каучуком.

Вследствие соединения молекулярных цепей химическими (вулканизационными) связями каучук теряет способность к самопроизвольному растворению в растворителях, характерных для исходного невулканизованного каучука. После образования пространственной сетки вулканизат способен лишь к ограниченному набуханию. Равновесная степень набухания уменьшается с увеличением концентрации поперечных химических связей. Для качественной характеристики степени вулканизации обычно принимается величина, обратная равновесной степени набухания.

В результате вулканизации изменяются влаго- и газопроницаемость, диэлектрическая проницаемость и коэффициент

диэлектрических потерь, показатель преломления, теплопроводность, температура стеклования и другие свойства эластомера. При получении мягких (ненаполненных) резин, содержащих кроме каучука лишь вулканизирующую систему, изменения этих свойств незначительны, поскольку они определяются в основном составом эластомера. Их изменение более заметно при введении ингредиентов резиновых смесей (наполнителей, мягчителей и т. д.), необходимых компонентов технических резин.

При вулканизации резко улучшаются динамические свойства материала, определяющие поведение резин при ударных, периодических или других переменных внешних механических воздействиях. Уровень этих свойств определяется динамическим модулем и модулем внутреннего трения. Работоспособность резины в условиях циклических механических деформаций характеризуется усталостной или динамической выносливостью, теплообразованием при многократном сжатии массивного образца, сопротивлением образованию трещин и т. д.

В результате химических реакций при вулканизации происходит не только соединение, но и изменение структуры цепей. Так, в диеновых каучуках при вулканизации наблюдаются процессы циклизации и изомеризации, перемещение двойных связей, внутримолекулярное присоединение вулканизирующих агентов, окисление, деструкция и т. д. Конечно, эти процессы имеют подчиненное в сравнении со сшиванием значение, но тем не менее они часто влияют на механические свойства эластомера и их изменение при эксплуатации материала. Поэтому они также учитываются при изучении закономерностей процессов вулканизации.

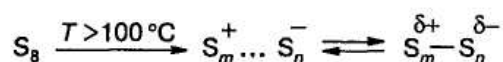
2.8.3.2. Серная вулканизация

Методом серной вулканизации получают большое количество разнообразных резиновых изделий из ненасыщенных каучуков. Мировое потребление серы, используемой для вулканизации, заметно превышает 100000 т в год, при среднем содержании серы в резиновой смеси 1.5 %.

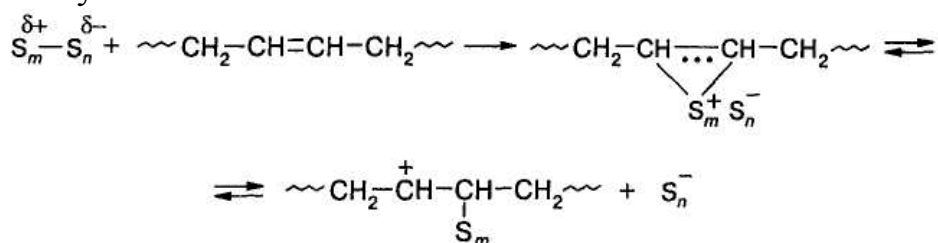
Согласно первоначальной точке зрения, реакция серы с каучуком протекает по радикальному механизму. Радикалы возникают вследствие гомолитического разрыва восьмичленных циклов S_8 при высокой температуре. Радикальный механизм вулканизации в определенной степени опирается на аналогию – превращение восьмичленной серы в линейную, в ходе которого в реакционной системе были зафиксированы свободные радикалы. В первом случае, однако, они не были обнаружены, более того, как оказалось, типичные инициаторы и ингибиторы

радикальной полимеризации не оказывали влияния на скорость вулканизации. Поэтому был предложен альтернативный – ионный механизм вулканизации.

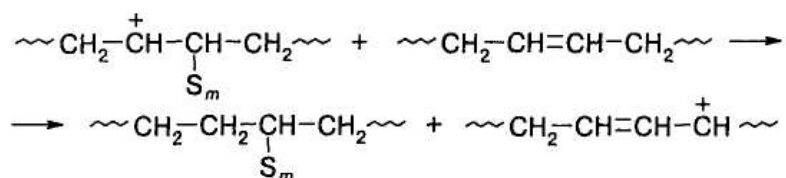
В пользу ионного механизма вулканизации свидетельствуют многие факторы – ускоряющие действие кислот и оснований, а также полярных растворителей. Считается, что при высокой температуре циклическая сера может претерпевать как гомолитический, так и гетеролитический распад, в последнем случае образуются ионные пары или разделенные ионы:



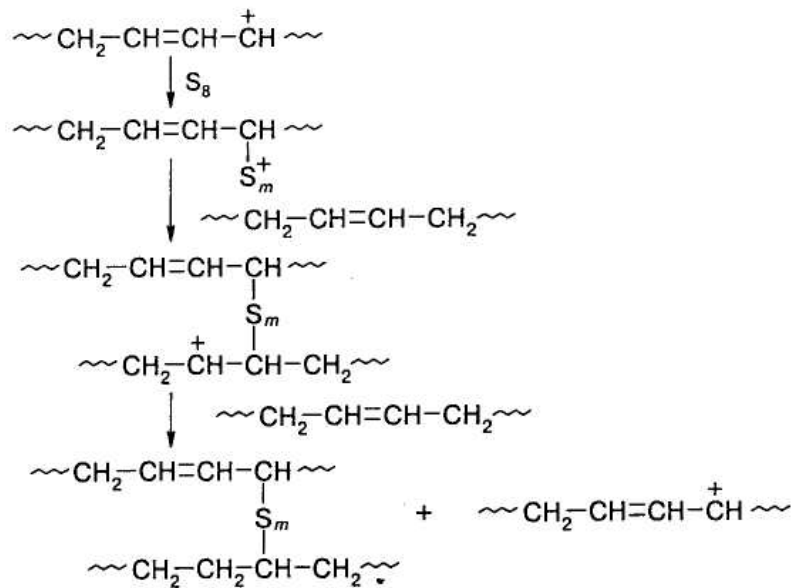
Реакция инициирования вулканизации заключается в присоединении сульфониевого иона к ненасыщенной связи макромолекулы:



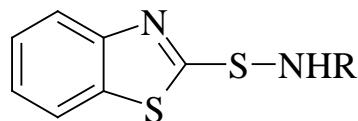
Образовавшийся карбокатион быстро превращается в более устойчивый аллильный карбокатион в результате реакции с другой макромолекулой:



Дальнейшая последовательность реакций с участием серы приводит к возникновению сшивки и регенерации карбокатиона:



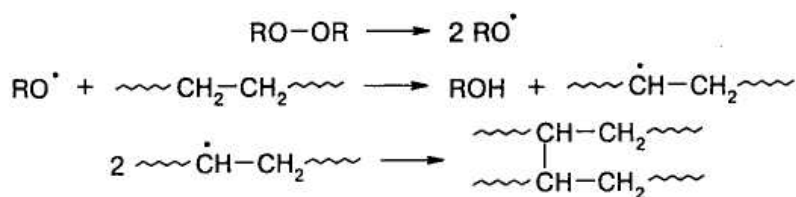
Согласно обоим механизмам – радикальному и ионному – серная вулканизация полимеров диенов-1,3 является цепным процессом. На практике процесс вулканизации ускоряется добавками ускорителей и активаторов вулканизации. В качестве первых применяются органические соединения, наиболее эффективным из которых являются 2-меркаптобензотиозол:



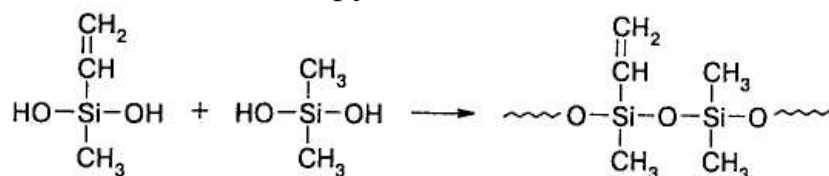
и его производные. В качестве активаторов, усиливающих действие ускорителей, применяются смеси оксидов металлов, например ZnO с жирными кислотами.

При серной вулканизации натурального каучука максимум прочности (29 МПа) при достаточно большой эластичности (850 %) наблюдается при введении 4 – 5 % серы. Примерно такое количество вводится в каучук при превращении в резину, применяемой в автомобильной промышленности для изготовления шин и камер. При содержании 50 % серы каучук превращается в эбонит – жесткий и прочный материал, практически не способный к деформации.

В том случае, когда макромолекулы не содержат ненасыщенных групп, их сшивка осуществляется пероксидами, распадающимися при высокой температуре, например дикумил- и ди-*трет*-бутилпероксидами. Радикалы, возникающие при распаде пероксида, отрывают атомы водорода от макромолекул, срединные радикалы соединяются, образуя сшивку:



В том случае, когда такой способ оказывается недостаточно эффективным, в полимер вводят путем сополимеризации небольшое количество звеньев, содержащих ненасыщенные звенья. Это легко, например, сделать при полимеризации силанов, содержащих, наряду с насыщенными, ненасыщенные группы:



Сшивка пероксидами такого сополимера гораздо более эффективна по сравнению с обычным полидиметилсилоксаном, поскольку она осуществляется в основном за счет реакции полимеризации ненасыщенных связей.

2.9. 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 на:

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

Иногда к химическим волокнам относят также волокна, полученные из неорганических соединений (металлические, стеклянные, базальтовые, кварцевые), из тугоплавких оксидов, а также карбидокремниевые, борные и нитридборные.

Химические волокна имеют в основном текстильное назначение и должны характеризоваться очень большим отношением длины к диаметру (не менее 10 000), а также своеобразными механическими свойствами:

- высокой прочностью (до 10 ГПа);
- большим относительным удлинением (до 500–600 % полиуретановые);
- эластичностью и быстрым исчезновением деформаций, возникающих под воздействием внешних сил;
- минимальными пластическими (остаточными) деформациями после снятия нагрузки;

- максимальной устойчивостью к многократным и знакопеременным нагрузкам.

Химическое волокно представляет собой одиночное (элементарное) волокно, которое образуется из струйки растворенного или расплавленного полимера, вытекающей из одного отверстия фильеры.

На предприятиях химических волокон вырабатываются:

- комплексные нити, состоящие 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 (одиночное волокно) большой длины.

Комплексные нити могут быть подразделены на две большие группы – текстильные и технические.

К *текстильным химическим нитям* относятся тонкие крученые нити, используемые преимущественно для изготовления изделий народного потребления. Ранее такие нити назывались шелком.

К *техническим* причисляются относительно толстые нити повышенной прочности и повышенной крутки, применяемые в основном при изготовлении пневматических шин и резиновых технических изделий.

Переработка текстильной нити и штапельного волокна различна. Если крученая нить представляет собой готовую пряжу и может применяться непосредственно для изготовления ткацких и трикотажных изделий, то штапельное волокно должно быть предварительно переработано в пряжу.

Производство штапельного волокна значительно проще, чем комплексной нити, так как исключается процесс кручения и упрощаются отделочные операции. При этом резко повышается (в 20 – 100 раз) производительность основного агрегата – прядильной машины, на которой формуется волокно. Целесообразность выпуска комплексной нити или штапельного волокна и соотношение объема их производства определяются конкретными технико-экономическими условиями, в частности мощностями прядильных и ткацких или трикотажных фабрик, а также ассортиментом вырабатываемых изделий, особенно из смеси природных и химических волокон. В тех случаях, когда необходимо значительно увеличить ресурсы текстильного сырья и имеются достаточные мощности прядильных фабрик или когда изделия изготавливаются из смеси различных

волокон, целесообразно в первую очередь развивать производство штапельного волокна.

Предприятия, вырабатывающие штапельное волокно, имеют обычно в несколько раз большую мощность, чем заводы, производящие комплексную нить. У нас в стране успешно развивается производство как комплексной нити, так и штапельного волокна. Благодаря простоте технологического процесса стоимость штапельного волокна в среднем в 2 раза меньше стоимости комплексной нити.

Мононити (моноволокно) получили распространение только в последние годы в результате применения для производства химических волокон и синтетических полимеров, обладающих высокими эластическими свойствами.

Мононити в большинстве случаев получают из расплава тех полимеров, которые обычно используются для формования комплексной нити и штапельного волокна. Полиамидные тонкие мононити применяют для изготовления чулок и некоторых других трикотажных изделий. Возможно, что в будущем высокоэластичные мононити (полиамидные или полиэфирные) можно будет использовать и для производства корда, что обеспечит упрощение и резкое снижение трудоемкости производства.

В настоящее время в России и других странах производится целый ряд многотоннажных волокон общего и технического назначения на основе карбо- и гетероцепных природных и синтетических полимеров. Данные о выпуске текстильных волокон со времени начала их производства в XX веке приведены в табл. 12, куда включены также сведения о выпуске и основных видах натуральных волокон.

Таблица 12

Мировое потребление основных видов текстильных волокон (в млн.т)

Год	Хлопок	Шерсть	Целлюлозные волокна	Синтетические волокна	Всего
1900	3.2	0.7	0	0	3.9
1960	10.1	1.5	2.6	0.7	14.9
1980	14.6	1.6	3.5	10.8	30.2
1990	18.7	1.7	3.0	15.9	34.0
1995	19.0	1.7	2.5	19.0	42.2
2000	19–19.5	1.7–1.9	2.3–2.6	27–29	50–53

2.9.1. Основные требования к исходным мономерам

Для производства химических волокон могут быть применены природные и синтетические высокомолекулярные соединения, удовлетворяющие определенным требованиям. Основными из них являются:

- сравнительно высокий молекулярный вес (степень полимеризации);
- вытянутая (асимметричная) форма макромолекул, минимальное количество разветвлений и отсутствие поперечных химических связей (сетчатой структуры) между ними.

Кроме того, исходные полимеры должны отвечать ряду дополнительных требований. К числу таких требований относят:

- наличие, как правило, полярных групп в макромолекуле;
- способность растворяться и образовывать концентрированные растворы или плавиться и переходить в вязкотекучее состояние без разложения;
- доступность исходных материалов и наличие широкой сырьевой базы для их получения (при производстве многотоннажных волокон массового применения).

2.9.2. Классификация волокон

Природные волокна классифицируют по происхождению, которое определяет их химический состав, на волокна растительного, животного и минерального происхождения (табл. 13).

Таблица 13

Классификация природных волокон

Происхождение	Вид
Из органических природных высокомолекулярных веществ	
Растительное	
семенные	хлопок, капок и др.
стеблевые	лен, пенька, джут, кенаф и др.
лиственные	абака, сизаль, формиум, юкка и др.
плодовые	койр, листочник и др.
ЖИВОТНОЕ	
волосные	шерсть овец, коз, верблюдов и др.
выделяемые железами	шелк тутового, дубового и других шелкопрядов
Из неорганических природных высокомолекулярных веществ	
Минеральное, горных пород и лавы	асбест, базальт

Классификация искусственных и синтетических волокон приведена в таблицах 14 – 16.

Таблица 14

Синтетические волокна из синтетических высокомолекулярных органических соединений

Происхождение	Вид
из органических гетероцепных	
Из синтетических полиамидов	найлон
Из полигексаметиленадипамида	
Из поликапролактама	капрон
Из прочих полиамидов и их сополимеров	
Из полиэфиров	
Из полиэтилентерефталата	лавсан
Из полиуретанов	альгиновые
Из сополимера тетраметиленгликоля и гексаметилендиизоцианата	перлон
из органических карбоцепных	
Из углеводов	казеиновые
Из полиэтилен	политен
Из полипропилена	моплен
Из полистирола	полифайбр
Из галогенпроизводных виниловых соединений	зеиновые
Из хлорсодержащих	Хлорин, саран
Из сополимеров хлорсодержащих с другими соединениями	Виньон, санив
Из фторсодержащих	Фторлон, тефлон
Из производных карбоновых кислот	прочие
Из полиакрилонитрила	Нитрон, орлон
Из сополимеров полиакрилонитрила	Акрилан, ворел
Из сополимера винилиденцианида с винилацетатом	дарван
Из поливинилового спирта	винилон

Таблица 15

Искусственные волокна из неорганических соединений

Происхождение	Вид
Из соединений кремния	стекловолокна искусственные базальтовые волокна прочие
Из металлов, их сплавов и солей	Металлические, прочие

Искусственные волокна из природных высокомолекулярных
органических гетероцепных соединений

Происхождение	Вид
из высших углеводов	
Из гидратцеллюлозы	вискозное, медно-аммиачное, омыленное ацетатное
Из производных целлюлозы	ацетатные из ди- и триацетата
Из производных альгиновой кислоты	альгиновые
из полиамидов (белков)	
Из казеина	казеиновые
Из зеина	зеиновые
Из прочих белков	прочие

2.9.3. Технологический процесс получения химических волокон

Технологический процесс производства химических волокон, как правило, включает три стадии. Исключение составляет только производство полиамидных, полиэтилентерефталатных и некоторых других волокон, где технологический процесс начинается с синтеза волокнообразующего полимера.

Первой стадией процесса является получение прядильного раствора или расплава. На этой стадии исходный полимер переводится в вязкотекучее состояние растворением или плавлением. В отдельных случаях перевод полимера в вязкотекучее состояние происходит также в результате пластификации. Полученный прядильный раствор или расплав подвергается смешению и очистке (фильтрация, обезвоздушивание). На этой стадии, для придания волокнам определенных свойств в прядильный раствор или расплав иногда вводят различные добавки (термостабилизаторы, красители, матирующие вещества и т. п.).

Вторая стадия – формование волокна – заключается в том, что полученный и подготовленный соответствующим образом прядильный раствор или расплав продавливается через отверстия фильеры в виде тонких струек, из которых образуются бесконечные элементарные нити при застывании расплава или осаждения полимера из раствора, в результате испарения растворителя или действия коагулянтов.

В зависимости от числа отверстий в фильере (от одного до 100 000 и более) формируются мононити, комплексные нити бытового или технического назначения или пучок элементарных нитей (жгут), который затем режется на короткие отрезки (волокно) или перерабатывается в нерезанном виде.

Иногда элементарные нити из фильеры поступают на транспортер и выпускаются в виде волокнистого слоя (ватина).

Формование волокон является важнейшим этапом производства химических волокон, так как в процессе застывания расплава или высаживания полимера из раствора образуется надмолекулярная структура волокон с элементами определенных размеров и степени совершенства (фибриллы, сферолиты, кристаллиты) и с различной степенью их ориентации.

При формовании волокон из прядильного раствора формируются пористые волокна. Размер и расположение капилляров и пор зависят от условий осаждения полимера из раствора и сильно влияют на сорбционные свойства волокон (крашение, водопоглощение).

В процессе формования волокна приобретают определенный комплекс физико-механических показателей (разрывная нагрузка, разрывное удлинение и др.) которые можно варьировать в довольно широких пределах, изменяя условия формования волокна.

Проводя формование волокон в свободном состоянии (без натяжения), можно получить мягкие и гибкие волокна с малой усадкой в воде или при нагревании. Такие волокна и нити из них сильно удлиняются при нагружении (обладают небольшим модулем деформации) и отличаются невысокой прочностью в продольном направлении.

При формовании волокон из прядильного раствора или расплава под натяжением или в условиях вытягивания резко изменяются физико-механические свойства волокон и нитей: возрастают прочность и модуль деформации, уменьшаются их гибкость и мягкость. Однако усадка в воде или при нагревании таких волокон возрастает.

Благодаря широким возможностям изменения условий формования из одного и того же исходного полимера можно получить волокна, сильно различающиеся по свойствам, что является одним из основных преимуществ химических волокон перед природными.

Метод формования существенно влияет на свойства получаемых волокон. Волокна, полученные из растворов, часто имеют поперечный срез изрезанной формы. Волокна, полученные из расплава, характеризуются повышенной плотностью упаковки макромолекул, гладкой поверхностью и круглым срезом. Получение волокон из расплава имеет ряд преимуществ, так как отпадает необходимость в использовании больших количеств растворителей и их регенерации. Кроме того, при этом способе значительно уменьшается выброс паров растворителя в атмосферу и попадание его в сточные

воды, что имеет существенное значение для решения экологических проблем промышленности химических волокон.

Третьей стадией является последующая обработка свежесформованных волокон, к которой относится промывка, сушка, нанесение замасливающих и антистатических препаратов, текстурирование волокон, кручение и т. д.

На этой стадии происходит закрепление и совершенствование образующейся при формировании надмолекулярной структуры. Наибольшую роль в этом процессе играют дополнительное вытягивание, термообработка после отделки и сушка. Эти операции также существенно влияют на физико–механические и эксплуатационные свойства готовых волокон. В зависимости от условий вытягивания и термообработки значительно изменяются прочность, модуль деформации, усадка, устойчивость к многократным деформациям и другие характеристики волокон.

Помимо вышеперечисленных стадий получения химических волокон в ряде случаев технологический процесс дополняется четвертой стадией – модификацией волокна. Модификацию свежесформованных волокон можно проводить физическими и химическими методами. В результате модификации можно изменить химическое строение и структуру волокон (прививка боковых цепей различного состава, создание поперечных сшивок между макромолекулами), ввести различные добавки в состав волокон (красители, люминофоры, оптические отбеливатели, бактерицидные вещества и т. п.), изменить форму волокон (профилирование сечения, извитость, шероховатость, объемность и т. п.). Все это позволяет в широких пределах изменять свойства волокон и получать волокна с заранее заданными свойствами. Благодаря этому появляется возможность значительно расширить ассортимент изделий из химических волокон и получать волокна с определенными свойствами, необходимыми для той или иной отрасли переработки. При использовании различных методов модификации были получены бактерицидные, хемосорбционные, огнестойкие, высокоэластичные, объемные, формоустойчивые и другие волокна.

2.9.4. Методы формирования химических волокон

Формование является основной технологической стадией процесса получения химических волокон, так как именно условия формования определяют структуру, а следовательно, и комплекс физико–механических свойств волокон. Обычно к формованию относят только

процессы, проводимые непосредственно на формовочной машине: образование струек прядильного раствора или расплава; затвердевание этих струек и их превращение в волокна путем охлаждения расплава или высаживанием полимера из раствора в результате испарения растворителя или действия коагулянтов; вытягивание свежесформованных волокон и прием их на специальные устройства (бобины, кружки, центрифуги, контейнеры, транспортирующие вальцы и т. п.).

Однако такие процессы, как отделка, сушка, ориентационное вытягивание, термообработка химических волокон, по существу также являются стадиями формования, поскольку на этих этапах формируется и окончательно закрепляется надмолекулярная структура волокна. Поэтому можно считать, что процесс формования химических волокон включает следующие этапы: образование струй; пластическое вытягивание струй; фазовые превращения – образование волокон с химическим превращением полимера или без него; вытягивание (утонение, упрочнение) волокон; удаление примесей (промывка, отделка) и обработка ПАВ (авиваж, замасливание); сушка и термообработка; прием на паковку (с круткой, гофрировкой и т. п.).

В зависимости от свойств исходного волокнообразующего полимера процесс формования может осуществляться различными методами. Наиболее простой и экономичный метод – формование из расплава. Его применение возможно только для тех полимеров, которые плавятся без разложения и термостабильны в расплавленном состоянии (полиамиды, полиэтилен-терефталат, полистирол, полиолефины, полиметиленоксид, неорганические стекла). При формовании из расплава прядильный расплав продавливается в виде струек в газовую (реже – жидкую) среду, где охлаждается и затвердевает в виде волокон.

В том случае, когда полимер плавится с разложением, формование волокна можно проводить только из раствора по сухому или мокрому методу. *Сухой метод* формования из растворов применяется в тех случаях, когда полимер растворим в летучих растворителях. При этом затвердевание струйки прядильного раствора происходит вследствие испарения растворителя в среде нагретого газа. Недостатком этого метода формования волокна является необходимость рекуперации растворителя, которая обычно сопровождается значительными потерями. По сухому методу формируют волокна из ацетата целлюлозы, сополимеров полиакрилонитрила и поливинилхлорида.

Мокрый метод формования из растворов применяется для получения волокна из полимеров, которые плавятся с разложением и не растворяются в летучих растворителях (целлюлоза, ароматические полиамиды, поливиниловый спирт, протеины). При мокром формовании прядильный раствор в виде струек поступает в осадительную ванну – жидкость, содержащую осадитель растворенного полимера. Затвердевание струи происходит в результате разделения фаз и гелеобразования, которые в отдельных случаях протекают с химическими превращениями полимера.

Изложенные выше три метода формования являются основными в производстве химических волокон. Следует добавить, что эти методы существенно различаются по скоростям формования волокна, а следовательно, и по производительности формовочных машин. Наивысшие скорости формования (от 500 до 6000 м/мин) возможны при получении волокон из расплава. Этот фактор, а также исключение применения растворителей и осадителей и сравнительная простота аппаратного оформления позволили значительно повысить экономичность этого метода по сравнению с другими. Скорости формования из раствора по сухому методу меньше скоростей формования из расплава и составляют 200 – 800 м/мин. При формовании же из раствора по мокрому методу скорости формования ограничены гидродинамическим сопротивлением движению нити в осадительной ванне и редко превышают 80 – 120 м/мин.

При сопоставлении трех основных методов формования следует учитывать скорость затвердевания струек после выхода из фильеры, т. е. устойчивость формования, которая оказывается наибольшей при формовании из раствора по мокрому методу. Устойчивость формования определяет в свою очередь целесообразность использования того или иного метода для получения волокон различных видов (текстильная нить, штапельное волокно и т. п.).

При формовании текстильной или технической нити число отверстий в фильере не должно превышать 10 – 1000, иначе струйки прядильного раствора или расплава, выходя из отверстий фильеры, не успевают затвердеть и образуют склейки между собой. В этом случае замедленное затвердевание струек при формовании из расплава или из раствора по сухому методу не вызывает осложнений. Однако при формовании штапельного волокна, когда число отверстий в фильере должно достигать нескольких десятков тысяч, эти методы формования оказываются экономически малоэффективными несмотря

на большие скорости формования. Поэтому штапельные волокна получают преимущественно по мокрому методу, так как в этом случае высокая устойчивость формования позволяет применять фильеры с максимальным числом отверстий.

3. ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ И СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1. Лакокрасочные материалы

Основное назначение лакокрасочных покрытий – защита материалов от разрушения (например, металлов – от коррозии, дерева – от гниения) и декоративная отделка изделий. Существуют также лакокрасочные покрытия специального назначения – электроизоляционные, флуоресцентные, термоиндикаторные, термостойкие, бензо- и маслостойкие и др. При правильной эксплуатации срок службы лакокрасочных покрытий может достигать нескольких лет, они не дороги, просто наносятся и ремонтируются, придают защищаемой поверхности красивый внешний вид.

Важнейшие требования к лакокрасочным покрытиям – прочное сцепление (адгезия) отдельных слоев друг с другом, а нижнего слоя – также и с подложкой, твердость, прочность при изгибе и ударе, влагонепроницаемость, атмосферостойкость, комплекс декоративных свойств (прозрачность или укрывистость, цвет, степень блеска, узор и др.).

При получении многослойных лакокрасочных покрытий применяют следующие материалы: грунтовки; шпатлёвки; краски; лаки. Общая толщина многослойных лакокрасочных покрытий составляет обычно 40 – 300 мкм.

Лакокрасочными материалами называют композиции, способные обеспечить формирование на подложке сплошных полимерных покрытий с заданным комплексом свойств (адгезия, механическая прочность, термо- и химическая стойкость, цвет и пр.).

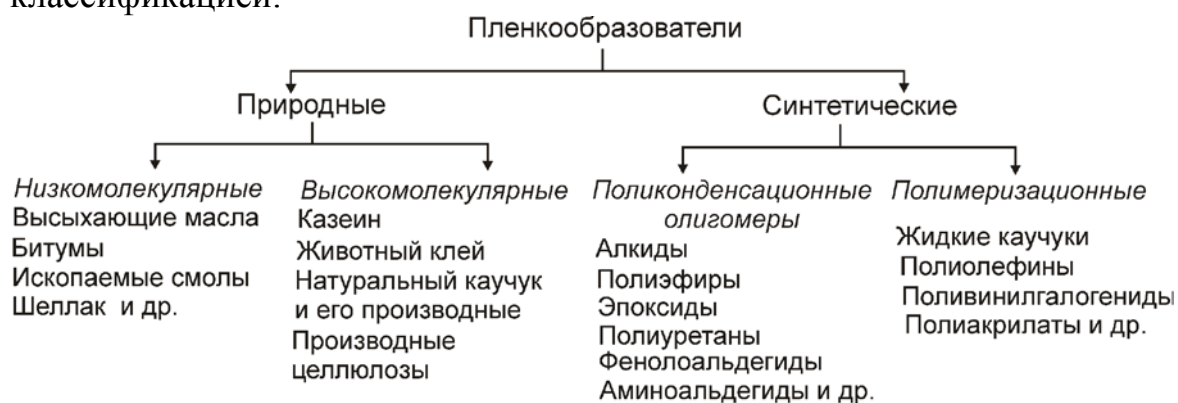
Основной компонент лакокрасочных материалов – *плёнкообразующие вещества*, которые занимают первое место по объёму и важности в производстве компонентов лакокрасочных материалов.

Большинство лакокрасочных материалов содержит также растворители, пигменты, наполнители и различные добавки специфического назначения, придающие необходимые свойства лакокрасочным покрытиям.

Пленкообразующим веществом (пленкообразователем) называют полимеры, олигомеры, мономеры или их композиции, способные формировать адгезированную пленку (покрытие) в результате физико – химических или химических превращений на подложке.

Основная часть пленкообразующих веществ предназначена для получения лакокрасочных покрытий; некоторое количество расходуется для других целей – пропитка бумаги и картона, аппретирование тканей, электроизоляционная пропитка, получение свободной пленки, клеенки, искусственной кожи и т. д.

Существуют различные способы классификации пленкообразующих веществ – по химической природе, молекулярной массе, способности к химическим превращениям при формировании покрытия, происхождению и т. д. Чаще всего пользуются следующей классификацией:

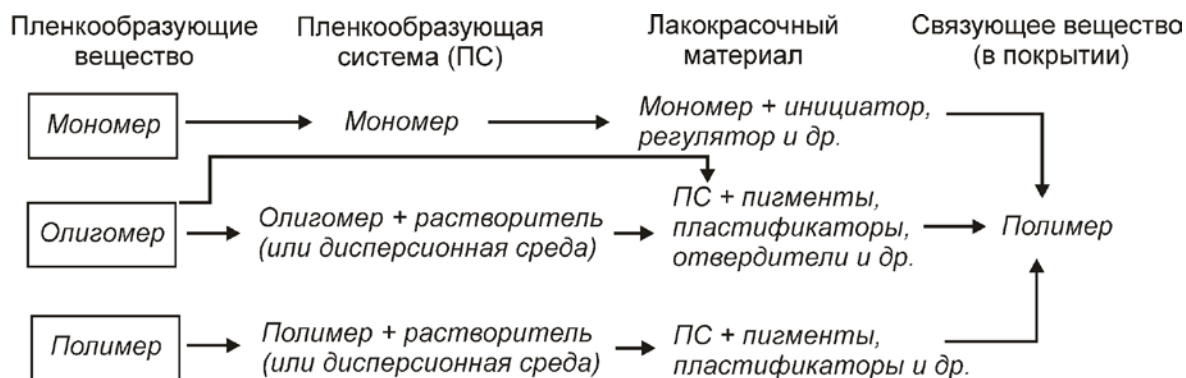


Переходя в состояние адгезированной пленки, пленкообразующее вещество обычно подвергается химическим и структурным изменениям; для того чтобы отличить это новое состояние на подложке от исходного, можно пользоваться термином *связующее вещество*. Основными требованиями к связующему веществу являются:

- достаточная химическая инертность после его превращения в адгезированное покрытие; природа «активной» внешней среды определяется, естественно, условиями эксплуатации покрытий (температура, концентрация химических реагентов, активность газовой и жидкой фаз и пр.);
- низкая проницаемость; необходимо, чтобы компоненты внешней среды не только не разрушали покрытие, но и не проникали через него в течение заданного периода;
- высокая адгезия; необходимо, чтобы прочность сцепления покрытия с подложкой не изменялась (или изменялась незначительно) при заданных режимах эксплуатации изделия;

- комплекс физико-механических показателей (прочность, твердость, гибкость и пр.).

Различные варианты перехода от пленкообразующего вещества к связующему представлены ниже:



Первым этапом после синтеза или выделения из природного сырья пленкообразующего вещества является его превращение в пленкообразующую систему.

Пленкообразующая система – это состояние пленкообразующего вещества, обеспечивающее возможность его смешения с другими компонентами лакокрасочных составов (пигментами, наполнителями, пластификаторами, отвердителями и т. д.) и последующего пленочного распределения всей композиции на подложке.

Лаками называются пленкообразующие системы или лакокрасочные материалы, представляющие собой раствор полимерного или олигомерного пленкообразующего вещества в летучей жидкости. Низкомолекулярные компоненты лаков, испаряющиеся при формировании покрытия, называются растворителями или разбавителями.

Грунтовками называются лакокрасочные материалы, предназначенные для получения первого (от подложки) слоя лакокрасочного покрытия. Основные функции грунтовки – обеспечение адгезии всего покрытия к подложке и антикоррозионная защита (грунтовки по металлам). Грунтовки по металлам, как правило, содержат пигменты, ингибирующие электрохимическую коррозию металла.

Шпатлевки, шпаклёвки, пастообразные лакокрасочные материалы предназначены для исправления дефектов (выравнивания) окрашиваемой поверхности. Помимо плёнкообразующих веществ, шпатлевки содержат наполнители (мел, тальк, барит и др.) и пигменты (например, цинковые белила, охра). Различают лаковые, масляные и

клеевые шпатлевки, основой которых служат соответственно лаки, олифы, природные клеи.

Шпатлевки наносят обычно по слою грунтовки. Для нанесения густых шпатлевок применяют шпатель или кусок резины; шпатлевки, разбавленные небольшим количеством растворителя, наносят методом пневматического распыления. Лаковые шпатлевки применяют главным образом в машиностроении, клеевые и масляные – преимущественно в строительстве.

Эмали предназначены для получения верхних слоев покрытия, от которых требуется соответствующая микрофактура (глянцевые, матовые покрытия), декоративность (цвет, белизна), физико-механические характеристики (твердость, гибкость) и стойкость к внешним воздействиям.

Термин *краска* ранее применялся преимущественно к пигментированным композициям на основе высыхающих масел и олиф. В настоящее время термин «краска» сохранился применительно к порошковым составам, лакокрасочным составам строительного назначения (клеевые, воднодисперсионные, силикатные и другие краски) и материалам для других неметаллических подложек (художественные краски, краски по коже, резине, древесине и т. д.).

Принципиальной разницы между красками и эмалями нет, но эмали содержат большее количество (причем, как правило, синтетического) пленкообразователя на единицу объема пигментов и наполнителей (т. е. это относительно малонаполненные системы) и поэтому образуют более блестящие и декоративные покрытия.

Окрашенные изделия могут эксплуатироваться в самых различных условиях (атмосферостойкие покрытия автомобилей и другого наземного транспорта, подводные «необрастающие» покрытия кораблей, термостойкие покрытия ракет, электроизоляционные покрытия в электро- и радиотехнике, защитные покрытия химического оборудования, отделочные покрытия в строительстве, покрытия деревянной мебели, искусственных кож и т. д.). В соответствии с этим к ним предъявляется комплекс специфических требований, в частности по атмосферостойкости, водостойкости, термостойкости, химической стойкости, твердости, эластичности, адгезии, цвету, гляncу и т. д. Отсюда вытекают и соответствующие требования к лакокрасочному материалу, который должен обеспечить получение покрытия с заданными свойствами.

Лакокрасочные покрытия обладают рядом преимуществ перед другими покрытиями (гальванические покрытия, анодирование и

фосфатирование, металлизация, электрохимические методы антикоррозионной защиты и др):

- невысокая стоимость в сравнении с гальваническими покрытиями в промышленности, облицовкой – в строительстве и т. д.;
- простота получения вплоть до возможности окраски изделия в сборе;
- возможность защиты различных подложек одними и теми же лакокрасочными материалами;
- возможность варьировать защитные и декоративные свойства покрытия, применяя разные материалы.

Отверждение это совокупность физико – химических или химических процессов, приводящих к формированию полимерного покрытия с определенной структурой и свойствами. В этих процессах принимают участие пленкообразователь и некоторые целевые добавки (отвердители, инициаторы и др.), а в некоторых случаях и пигменты.

Различают химическое и физико – химическое отверждение. Химическое отверждение сопровождается химическими превращениями пленкообразователя и приводит преимущественно к формированию пространственного полимера. Физико – химическое отверждение сводится в основном к удалению растворителя или дисперсионной среды и к образованию пленки в результате межмолекулярных взаимодействий макромолекул пленкообразователя.

Распространенным приемом в лакокрасочной технологии является *модификация* компонентов покрытия (пленкообразователей, пигментов) на различных стадиях получения покрытия – от синтеза компонентов до формирования пленки на подложке. Под этим термином понимается любое улучшение свойств лакокрасочного материала или его компонентов.

Особое место в лакокрасочной технологии занимает *модификация пленкообразующих веществ*. Так, полиэфирные химически модифицируют жирными кислотами растительных масел для повышения эластичности, адгезии и придания способности к химическому отверждению при естественной сушке (химическая модификация). Кроме того, их комбинируют (смешивают) с фенолоальдегидами или аминоальдегидами для повышения твердости (физическая модификация); однако некоторые из таких композиций способны к химическому взаимодействию при отверждении на подложке (смешанная модификация).

В зависимости от назначения краски подразделяют на строительные, полиграфические, художественные. Последние, в отличие от др. красок,

могут быть не только укрывистыми, но и прозрачными, что достигается введением в состав красок неукрывистых пигментов, например ультрамарина.

Применяют также разнообразные краски специального назначения: светящиеся, способные к люминесценции; термочувствительные, позволяющие контролировать температуру на поверхности окрашенного изделия; необрастающие, препятствующие обрастанию раковинами моллюсков подводных частей морских судов, и др.

Применение красок в народном хозяйстве и в быту преследует две основные цели: придание изделиям красивого внешнего вида и защиту поверхности от разрушения под воздействием влаги, солнечной радиации, химических реагентов, высоких температур, плесени и др.

3.2. Клеи и герметики

Клеи, композиции на основе веществ, способных соединять (склеивать) материалы благодаря образованию прочной адгезионной связи между поверхностью материала с клеевой прослойкой.

Основное достоинство клеев – простота технологии и малая трудоёмкость их применения. Клеевые соединения обладают высокой прочностью, вибростойкостью, герметичностью и другими ценными показателями, что обуславливает всё возрастающие масштабы применения клеев в различных областях народного хозяйства и быту. Широкий ассортимент современных клеев позволяет решать самые разнообразные задачи – от создания железобетонных мостов со склеенными конструкциями до производства миниатюрных электронных приборов, от изготовления клеёной одежды и обуви до наложения клеевых швов при операциях на внутренних органах человека, от склеенных игрушек до винтов современных вертолётов и деталей космических кораблей.

Прочность клеевого соединения зависит от адгезии клея к склеиваемым поверхностям, когезии клеевой плёнки и свойств склеиваемых материалов. При склеивании необходимо обеспечить хорошее смачивание клеем соединяемых поверхностей, их плотное прилегание друг к другу и максимальную поверхность склеивания. Это достигается специальной обработкой соединяемых поверхностей (механической очисткой, обезжириванием, шероховкой и т.п.) и конструированием склеиваемых деталей с учётом получения большей поверхности склеивания и работы клеевого шва при благоприятном распределении нагрузок, т. е. на сдвиг или равномерный отрыв, а не на изгиб или отслаивание. Обычно адгезия клея к склеиваемой

поверхности превышает когезию внутри клеевой плёнки, поэтому желательно получить клеевой шов минимальной толщины. Склеивание происходит в результате отверждения клеевой плёнки вследствие испарения растворителя из клея-раствора, охлаждения ниже температуры текучести клея – расплава или за счёт химических превращений компонентов клея.

По физическому состоянию клеи представляют собой жидкости различной вязкости (жидкие мономеры, растворы, суспензии и эмульсии), плёнки, порошки или прутки, расплавляемые перед употреблением или наносимые на горячие поверхности.

По природе основного компонента различают неорганические, органические или элементоорганические клеи.

К неорганическим клеям относятся жидкие стекла (водные растворы силиката натрия и калия) и клеи – фритты (водные суспензии композиций, содержащих окислы щелочных и щелочноземельных металлов). Жидкие стекла применяют для склеивания целлюлозных материалов, клеи-фритты – для склеивания металлов и керамики.

К органическим клеям относятся композиции на основе природных и синтетических полимеров. В производстве клеев на основе природных полимеров используют: вещества животного происхождения — продукты переработки мездры, костей и чешуи (коллаген), крови (альбумин) и молока (казеин); растительного происхождения – камеди, смолы, крахмал, декстрин, натуральный каучук, гуттаперчу, зеин и соевый казеин. Клеи на основе природных полимеров применяют для склеивания древесины, бумаги, кожи, текст, материалов и т.д. Эти клеи обладают невысокой устойчивостью к действию микроорганизмов и воды. В крупнотоннажном производстве они в значительной мере вытесняются синтетическими клеями.

Для изготовления синтетических клеев используют большинство синтетических полимеров, производимых в промышленном масштабе. Эти клеи обеспечивают высокую прочность склеивания различных материалов, обладают устойчивостью к факторам внешнего воздействия и находят широкое применение при склеивании металлов, стекла, керамики, пластмасс, древесины, текстильных, целлюлозных и др. материалов (карбамидный клей, полиакриловые клеи, полиуретановые клеи, резиновые клеи, феноло-альдегидные клеи, эпоксидные клеи).

Элементоорганические клеи изготавливают на основе кремнийорганических, борорганических, металлоорганических и других полимеров. Клеи этой группы обладают очень высокой термостойкостью и термостабильностью (обеспечивают высокую прочность соединения различных материалов при кратковременном

нагреве до температуры порядка 1000 °С и выше и выдерживают длительное нагревание при 400 – 600°С). Элементоорганические клеи используют для склеивания металлов, графита, термостойких пластмасс и др. Наиболее широкое применение нашли кремнийорганические клеи.

В таблице приведены свойства и технологические характеристики типичных клеевых композиций на основе природных и синтетических терморезистивных и термопластичных полимеров.

Клеевые соединения, полученные с использованием синтетических клеев, обладают хорошей устойчивостью к длительному воздействию бензина, минеральных масел и алифатических растворителей. Клеи на основе терморезистивных синтетических полимеров, кроме того, устойчивы к воздействию ароматических растворителей. Водостойкость клеевых соединений этого типа также достаточно высока, за исключением соединений на основе мочевиноформальдегидных, карбинольных и поливинилацетатных клеев.

По функциональному назначению клеи подразделяются на конструкционные, неконструкционные и специальные.

К конструкционным клеям относят композиции, обеспечивающие передачу динамических и статических нагрузок от одной части детали или изделия к другой, сопряжённой с ней посредством клеевой плёнки. Основные требования, предъявляемые к клеям этой группы: достаточно высокая прочность при различных видах нагружения в интервале температур эксплуатации изделия, отсутствие ползучести под действием длительной нагрузки и т.п.

Неконструкционные клеи – композиции, применяемые для приклеивания декоративных, облицовочных или изоляционных материалов и покрытий, контровки резьбовых соединений, крепления мелких ненагруженных деталей (датчиков различного назначения, токопроводящих элементов электронных приборов и т.п.).

К специальным клеям относят композиции, обладающие дополнительными функционально важными свойствами, например токопроводящие клеи, оптические клеи, медицинские клеи и т.п.

Герметизирующие составы, герметики, пастообразные или вязкотекучие композиции главным образом на основе каучуков, которые наносят на болтовые, клепаные или другие соединения с целью обеспечения их непроницаемости.

Кроме полимера, герметики содержат обычно наполнители, вулканизирующие агенты или отвердители и др. компоненты.

Герметики применяют в виде паст, замазок или растворов в органических растворителях. Герметизирующий материал образуется непосредственно на соединительном шве в результате вулканизации

(отверждения) полимерной основы герметизирующей системы или испарения растворителя.

Основные требования к герметикам: прочность и эластичность; высокая адгезия к металлам; устойчивость к действию рабочих сред (керосин, бензин, масла, спирт, кислоты, щёлочи, вода и др.); тепло- и морозостойкость. Кроме того, герметики не должны вызывать коррозии металлов.

Герметики, применяемые для защиты радиоэлектронной аппаратуры, должны обладать высокими электроизоляционными свойствами.

Герметики широко используют в авиационной, химической, автомобильной, судостроительной и др. отраслях промышленности, в строительстве. Они находят применение также и в областях, не связанных с их основным назначением, например в криминалистике, технике зубопротезирования и др. для изготовления точных слепков и отливок.

4. ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ К ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

4.1. Стабилизаторы

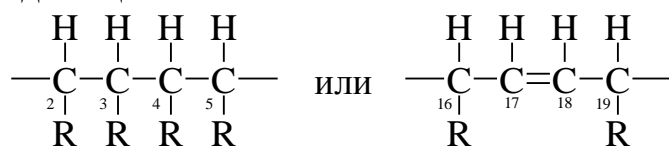
4.1.1. Механизм действия и структура стабилизаторов

Стабилизаторами называют органические и неорганические соединения, способные замедлять процессы, ухудшающие эксплуатационные показатели полимеров под действием внешних условий (тепло, свет, действие озона, радиация, механические нагрузки). Под влиянием этих факторов снижается эластичность, ухудшаются электроизоляционные и другие свойства. Эти явления, называемые в совокупности *старением*, приводят к необратимым изменениям свойств полимерных материалов и сокращают срок службы изделия из них.

При эксплуатации большинство полимерных материалов находится в контакте с кислородом воздуха, т. е. в окислительной среде. Реакции, протекающие при старении в естественных условиях, в большинстве случаев носят характер окислительной деструкции и представляют собой радикально-цепной окислительный процесс. Этот процесс активируется различными внешними воздействиями – тепловым, радиационным, химическим, механическим.

Характерная особенность радикально-цепных окислительных процессов – возможность их резкого замедления путем введения небольших количеств ингибиторов (стабилизаторов). Добавление стабилизаторов – наиболее эффективное средство защиты полимеров от старения. Стабилизаторы с высокой скоростью реагируют с пероксидными радикалами, обрывая цепной процесс окисления. Такие соединения, как тио(диалкилпропионаты) взаимодействуют с гидропероксидами, разрушая их без образования свободных радикалов.

Основу макромолекулы большинства полимеров общего назначения составляет углеродная цепь типа:



R - H, Alk или Ar

Механизм окисления углеводородов можно представить схемой:



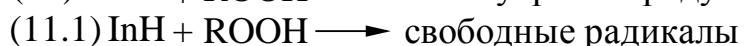
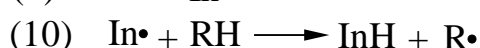
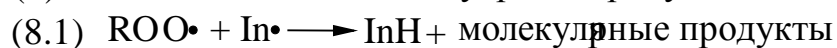
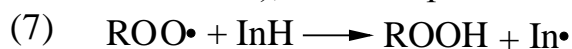
Окисление карбоцепного полимера в твердой фазе по сравнению с жидкофазным окислением углеводородов имеет ряд важных особенностей – эстафетный механизм передачи валентности за счет сегментальной диффузии, зависимость скорости окисления от жесткости полимера, повышенная стабильность алкильных макрорадикалов и др. Тем не менее эти процессы протекают по единому механизму цепной автоиницированной реакции с участием алкильных и пероксидных радикалов в реакции продолжения цепи и обрывом цепи по бимолекулярной реакции (4).

В результате действия кислорода на углеводород или полимер образуются активные пероксидные радикалы $\text{ROO}\cdot$, которые атакуют полимерную цепь по реакции (2). От концентрации этих радикалов и скорости реакции (2) зависит процесс окисления в целом. По мере

накопления гидропероксида ROOH происходит его распад с образованием свободных радикалов, способных генерировать новые цепи окисления, – реакции (3) – (3.3).

Наиболее эффективные ингибиторы, в частности производные аминов и фенолов, с высокой скоростью реагируют с пероксидными радикалами, обрывая цепной процесс окисления. Другие соединения, например тио(диалкилпропионаты), взаимодействуют с гидропероксидами, разрушая их без образования свободных радикалов.

Реакции, протекающие в присутствии ингибитора InH (ингибированное окисление), можно представить схемой [2]:



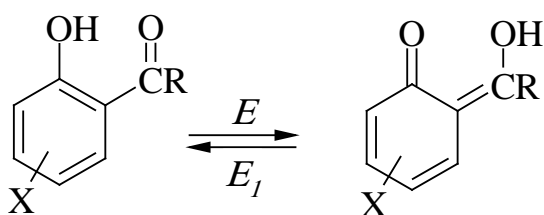
Взаимодействуя с ROO· по реакции (7), стабилизатор снижает концентрацию пероксидных радикалов и замедляет окисление. Образующийся при этом радикал In· может вступать в реакцию с другими свободными радикалами, давая молекулярные продукты. Вместе с тем этот радикал должен быть мало активным и не должен вступать в реакцию (10), чтобы не могли возникнуть новые цепи окисления. Для эффективного стабилизатора отношение констант скоростей k_{10}/k_2 реакций (10) и (2) должно быть очень малым, а отношение k_7/k_2 большим. По реакциям (11) гидропероксид разрушается. Эти реакции уменьшают скорость вырожденного разветвления цепей окисления и тем самым тормозят процесс.

Практическое значение для защиты от окисления имеют ингибиторы, обрывающие цепи при реакции с пероксидными радикалами (фенолы, ароматические амины), и ингибиторы, разрушающие гидропероксиды (азот-, серо- и фосфорсодержащие органические соединения). Молекула, содержащая несколько функциональных групп, например гидроксильную группу и атом серы, может оказаться ингибитором смешанного типа, реагирующим и с пероксидными радикалами, и с гидропероксидами. Чаще всего в качестве разрушителей гидропероксидов используют

монофункциональные соединения, например органические сульфиды, не содержащие других функциональных групп, в частности тио(дилаурилпропионат) $S(CH_2CH_2COOC_{12}H_{25})_2$ широко используемый в сочетании с фенольными антиоксидантами для защиты полиолефинов (эффект синергизма).

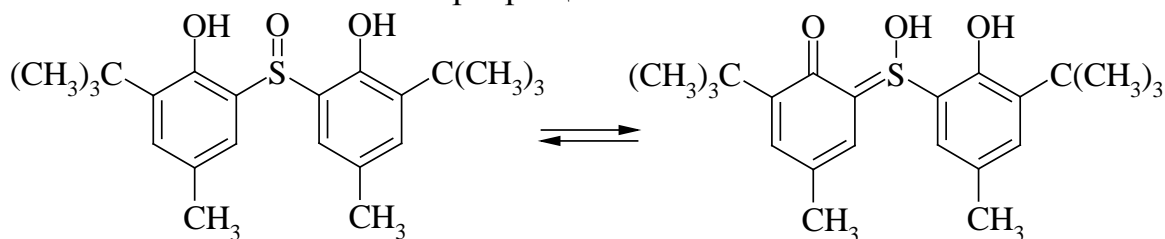
На свойства полимеров сильно влияет солнечный свет. Старение полимеров под его действием получило название *фотодеструкции*. Фотодеструкция полимеров в общем случае представляет собой сложный многостадийный процесс. Важнейший способ повышения стабильности полимерных материалов – введение в полимер светостабилизаторов, которые поглощают часть химически активного света и превращают поглощенную энергию в тепло. В качестве светостабилизаторов находят применение производные о-гидроксифенона, бензтриазола, триацетонамина.

Защитное действие о-гидроксифенонов и о-гидроксифенилсульфоксидов связано с передачей энергии при обратимом кетоенольном превращении:

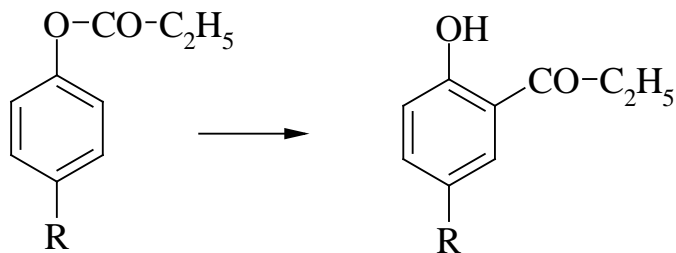


При этом непосредственно поглощенная световая энергия (или энергия электронного возбуждения макромолекул полимера и примесей) превращается в форму, безопасную для полимера.

Свойства светостабилизатора проявляют о-гидроксифенилсульфоксиды, способные трансформировать световую энергию за счет обратимого тион – тиольного превращения:

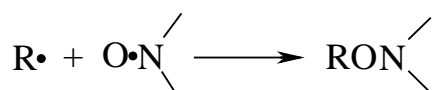


В некоторых случаях фотостабилизация может осуществляться за счет фотохимической реакции в полимерной матрице. Например, эфиры салициловой или бензойной кислоты, введенные в полимер под действием света, превращаются в гидроксифенилкетоны:

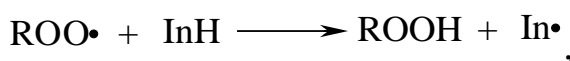


В действительности механизм действия эфиров, по-видимому, более сложен, так как исходный эфир в некоторых случаях был более эффективен, чем гидроксibenзофенон.

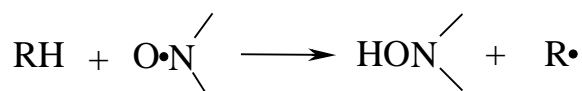
Изучение механизма действия нового класса светостабилизаторов – производных триацетонамина – показало, что сам амин не является светостабилизатором. Его стабилизирующее действие связано с продуктами окисления – нитроксильными радикалами. Механизм светозащитного действия нитроксильных радикалов пока еще мало изучен. Нитроксильные радикалы реагируют с алкильными радикалами, а с пероксидными не взаимодействуют. Преимущество нитроксильных радикалов состоит в том, что они вступают с активными радикалами в реакцию присоединения:



а фенолы и амины, как отмечалось выше, – в реакцию замещения:



приводящую к образованию гидропероксида – потенциального источника радикалов. В реакции присоединения гидропероксид не образуется. В условиях фотоокисления нитроксильные радикалы также обрывают цепь по реакции с алкильными радикалами. В то же время электронновозбужденные нитроксильные радикалы способны инициировать окисление полимеров:



При фотоокислении полимеров нитроксильные радикалы могут гасить возбужденные состояния и поглощать энергию светового излучения.

Одна из основных причин сокращения сроков службы резиновых изделий – процессы *озонного старения*. Во всем мире ведутся интенсивные поиски способов защиты резин от действия озона. Основной способ защиты – введение небольших количеств веществ, способных замедлять растрескивание резин и получивших название

химических антиозонантов (в отличие от физических антиозонантов – восков, создающих на поверхности резины барьер, препятствующий доступу озона). Механизм действия химических антиозонантов весьма сложен. Для объяснения процесса озонного старения был предложен ряд гипотез, согласно которым антиозонанты катализируют разрушение озона или вместе с продуктами озонлиза образуют на поверхности резины пленку, защищающую двойные связи полимера от атаки озоном, соединяют разорванные концы макромолекул, препятствуя возникновению и разрастанию трещин, или реагируют с озоном, выступая конкурентом в реакции озона с полимером.

Важнейшую группу антиозонантов составляют производные *p*-фенилендиамина. Взаимодействие антиозонантов с озоном протекает очень быстро, а между скоростью реакции и эффективностью антиозонанта существует определенная зависимость.

В таблице 17 сравниваются эффективность защитного действия некоторых соединений (характеризуемого временем до появления трещин при экспозиции резины в озонной камере) и константа скорости реакции соединения с озоном.

Таблица 17

Эффективность защитного действия антиозонантов

Соединение	Формула	Время до появления трещин, мин	$k \cdot 10^6$, л/(моль с)
N,N'-Ди- <i>n</i> -октил- <i>p</i> -фенилендиамин	$C_8H_{17}-NH-\text{C}_6\text{H}_4-NH-C_8H_{17}$	840	7
N,N'-Диизопентил- <i>p</i> -фенилендиамин	$C_5H_{11}-NH-\text{C}_6\text{H}_4-NH-C_5H_{11}$	870	8
N-Изопропил-N'-фенил- <i>p</i> -фенилендиамин	$(CH_3)_2CH-NH-\text{C}_6\text{H}_4-NH-C_6\text{H}_5$	500	7
N,N'-Ди- α -метилбензил- <i>p</i> -фенилендиамин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(CH_3)(H)-NH-\text{C}_6\text{H}_4-NH-\text{C}(CH_3)(H)-\text{C}_6\text{H}_5$	250	5
N- α -Метилбензиланиидин	$CH_3O-\text{C}_6\text{H}_4-NH-\text{C}(CH_3)(H)-\text{C}_6\text{H}_5$	90	4
Метилолеат	$\begin{array}{c} CH-(CH_2)_2-CH_3 \\ \\ CH-(CH_2)_7-CO-OMe \end{array}$	80	1

Видно, что константы скорости взаимодействия озона с большинством представленных соединений значительно выше, чем с двойной связью углеродной цепи. В системах полимер – антиозонант вначале с озоном реагирует антиозонант, а макромолекулы полимера остаются практически неизменными, и только после израсходования большей части антиозонанта начинается деструкция полимера.

Реальный процесс озонного растрескивания резин осложняется действием солнечной радиации и кислорода, протекает очень сложно, и механизм его нельзя считать точно установленным.

При деформации резин под действием механических нагрузок («утомление») могут происходить разрывы полимерных цепей с образованием макрорадикалов $R\cdot$, быстро окисляющихся до $ROO\cdot$. Обычные ингибиторы окислительных процессов проявляют при взаимодействии с $ROO\cdot$ такую же активность, как при термическом окислении полимеров. Обычно не выделяют особый класс противоутомителей, так как их действие не обусловлено какой-либо спецификой.

4.1.2. Классификация стабилизаторов

В настоящее время ассортимент стабилизаторов наиболее удобно классифицировать по химическим признакам (*химическая классификация*) и по техническим свойствам и областям применения (*техническая классификация*).

В основу химической классификации положен тип функциональных групп, играющих основную роль при ингибировании процессов деструкции полимеров. По химическому строению стабилизаторы можно разделить на 7 основных классов.

1. *Производные ароматических аминов* характеризуются наличием в молекуле атома азота, связанного с ароматическим ядром.

2. *Гетероциклические азотсодержащие соединения* характеризуются наличием гидрохинолинового, бензтриазольного или бензимидазольного циклов, связанных с ароматическим ядром.

3. *Производные тиокарбамида и дитиокарбаминовой кислоты* характеризуются наличием группировки – $C(=S)N=$.

4. *Производные фенолов* характеризуются наличием в молекуле одной или нескольких пространственно затрудненных гидроксильных групп.

5. *Фосфорсодержащие соединения*. Важнейшие из них—фосфиты, которые характеризуются наличием атома фосфора, связанного с группировкой – $O - Ag$ (или Alk).

6. *Тио(диалкилпропионаты)* характеризуются наличием атома серы, связанного с группировкой – CH₂ – CH₂ – COOR.

7. *Металлсодержащие соединения* – различные соли органических и неорганических кислот, оловоорганические соединения.

При классификации по областям применения (техническая классификация) по характеру действия можно разделить стабилизаторы на 6 групп. Деление это условно потому, что некоторые соединения могут защищать полимер от нескольких видов старения.

1. *Термостабилизаторы, или антиоксиданты*, защищают полимер от термической и термоокислительной деструкции.

2. *Антиозонанты* защищают резины от озонного и светоозонного старения.

3. *Светостабилизаторы* защищают полимеры от действия УФ-лучей и в целом от влияния естественных погодных условий.

4. *Противоутомители* защищают полимерные материалы (главным образом резины) от растрескивания при действии переменных нагрузок.

5. *Пассиваторы* поливалентных металлов защищают полимеры от разрушающего действия металлических «ядов», главным образом от примесей продуктов разложения катализаторов, используемых при полимеризации.

6. *Антирады* защищают полимерные материалы от разрушающего действия γ -излучения.

Наряду с химической и технической классификацией в практике применения стабилизаторов сложилось их деление на группы по некоторым специфическим признакам.

1. *Окрашивающие и неокрашивающие* стабилизаторы. При выборе стабилизатора для защиты конкретного полимера важно учитывать влияние добавки на цвет полимера в процессе изготовления и эксплуатации изделий. Стабилизаторы, окрашивающие полимерный материал, используют только для производства темных изделий и материалов, а неокрашивающие стабилизаторы применяют для изготовления белых и светло – окрашенных изделий.

В некоторых случаях возникновение окраски может быть вызвано взаимодействием стабилизатора с другими компонентами полимерной композиции.

2. *Токсичные и нетоксичные* стабилизаторы. Расширение областей применения полимеров, использование полимерных изделий в медицинской и пищевой промышленности, для изготовления игрушек и т. п. требует применения нетоксичных стабилизаторов. Токсичные стабилизаторы можно использовать только для полимеров технического назначения. Нетоксичные стабилизаторы применяют в композициях,

непосредственно соприкасающихся с пищевыми продуктами или с организмом человека.

В целом санитарно – гигиенические требования значительно ограничивают выбор стабилизатора, пригодного для контакта с организмом человека.

3. *Летучие и нелетучие стабилизаторы.* Интенсификация режимов переработки полимеров, ужесточение условий эксплуатации и повышение требований к стабильности свойств изделий из полимерных материалов вызвали необходимость при выборе стабилизатора учитывать его летучесть.

4.2. Пластификаторы

Пластификаторы (от греч. *plaslós* – лепной, пластичный и лат. *facio* – делаю) – органические соединения, применяемые для модификации свойств полимеров – придания им эластичности, морозостойкости, снижения температуры переработки.

Пластификатор растворяет пленкообразователь или по меньшей мере вызывает его набухание. Таким образом, пластификатором может служить растворитель с очень высокой температурой кипения, который удерживается в пленке даже после ее высыхания, главным образом за счет эффекта сольватации.

Присутствие пластификатора в составе смеси улучшает поведение лака или краски во время сушки, предотвращая возможность осаждения твердого пленкообразующего вещества и добавленных к нему смол; сам по себе пластификатор часто способен обеспечить растворимость комплекса твердых веществ в процессе сушки и по ее окончании.

Присутствие пластификатора вызывает также понижение вязкости непосредственно перед началом отверждения смеси; благодаря этому улучшается растекание краски, следы от кисти исчезают, получается ровная и гладкая пленка с хорошим, долго сохраняющимся блеском.

Но основная цель введения пластификатора состоит в получении эластичной пленки.

4.2.1. Требования к пластификаторам

Летучесть. Необходимым требованием к пластификатору является его малая летучесть, так как он не должен удаляться из пленки, несмотря на соприкосновение ее поверхности с атмосферой.

Настоящий пластификатор должен иметь температуру кипения не ниже 250°C. Естественно, что на практике давление паров пластификатора значительно ниже давления паров чистого вещества

вследствие присутствия в композиции значительных количеств смол, производных целлюлозы или других пленкообразователей. Поскольку испаряться могут только молекулы пластификатора, находящиеся на поверхности пленки, необходимо принимать в расчет скорость диффузии пластификатора внутрь пленки. Благодаря диффузии замедляется испарение даже очень летучих пластификаторов.

В настоящее время известны промышленные пластификаторы, обладающие ничтожным давлением пара (ниже 0.01 мм. рт. ст.) при нормальной температуре и совсем не улетучивающиеся из пленки.

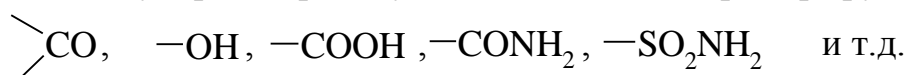
Светостойкость. Пластификатор, остающийся в пленке, так же как и основной материал пленки, не должен обладать чувствительностью к свету. Применение ртутных ламп позволяет определять светостойкость новых пластификаторов ускоренным способом.

Устойчивость к действию высоких и низких температур. При нагревании пленка может приобрести хрупкость; некоторые пластификаторы, например фталаты и фосфаты, способствуют сохранению разрывной прочности пленок и их способности к удлинению.

Холод производит более сильное действие; при низкой температуре пленка становится очень хрупкой, а после восстановления нормальных условий обнаруживаются необратимые изменения свойств пленки. Создается впечатление необратимой перегруппировки материала, не вызывающей, однако, внешних изменений испытуемых образцов, — уменьшается главным образом растяжимость пленки.

Это явление не связано с температурой плавления пластификатора, как это предполагалось, потому что камфора, плавящаяся при 178°C, дает материалы, прекрасно сопротивляющиеся действию низких температур, тогда как трикрезилфосфат, представляющий собой жидкость еще при минус 20°C, образует с некоторыми нитратами целлюлозы ломкие целлулоиды.

Пластифицирующее действие. Пластификаторы должны обладать высоким молекулярным весом, так как необходимо, чтобы они имели слабую летучесть. Желательно, чтобы к углеродному скелету молекулы было присоединено возможно большее число функциональных групп, придающих высокую растворяющую способность, например групп:



Для установления механизма действия пластификаторов и зависимости между механическими свойствами полученных материалов и физической природой пластификаторов и полимеров проведено

большое число исследований. Изучались многочисленные композиции, причем определялись их вязкости, температуры размягчения или растворения, пределы совместимости и числа разбавления, сопротивление растяжению, прочность к удару, твердость, деформация, упругость, электрические показатели и т. д. Установлено, что пластифицирующее действие тесно связано со структурой испытуемых полимеров, так как действие пластификатора состоит в ослаблении внутримолекулярных сил, действующих в этих полимерах.

Для объяснения отдельных связей и закономерностей было выдвинуто много гипотез, которые, однако, не имеют обобщающего значения для разнообразных продуктов. Наши знания в этой области как теоретические, так и практические очень быстро пополняются ввиду их большого промышленного значения. Поэтому есть надежда, что многие эмпирические закономерности, которыми руководствуются в настоящее время специалисты при создании рецептур, скоро будут вытеснены более научно обоснованными законами, обеспечивающими надежную работу и воспроизводимые результаты.

4.2.2. Исходное сырье для производства пластификаторов

В промышленности получение пластификаторов (главным образом сложных эфиров) основано на взаимодействии кислот или их ангидридов и хлорангидридов с гидроксилсодержащими соединениями – алифатическими спиртами, гликолями, фенолами.

Кислоты. Основными кислотными компонентами при производстве пластификаторов являются моно-, ди-, три-, тетракарбоновые алифатические и ароматические кислоты или их ангидриды, а также хлорангидрид ортофосфорной кислоты – фосфорилхлорид.

В качестве основного исходного сырья для получения пластификаторов на основе ароматических кислот применяется о-фталевый ангидрид.

Несмотря на довольно высокую степень чистоты о-фталевого ангидрида, синтезируемого различными методами, в нем в виде примесей могут присутствовать бензойная кислота, малеиновый ангидрид, 1,4-нафтохинон, антрахинон, фталимид, нафталин и пр. Эти примеси (особенно 1,4-нафтохинон и антрахинон) оказывают значительное влияние на цвет получаемых пластификаторов. Поэтому стандарт, определяющий качественные показатели о-фталевого ангидрида, устанавливает жесткие ограничения по содержанию в нем примесей.

В значительно меньшем объеме выпускаются пластификаторы на основе менее доступных и более дорогих ангидридов пиромеллитовой и тримеллитовой кислот. Главными побочными продуктами синтеза пиромеллитового ангидрида могут быть о-фталевый ангидрид, метилизопропилфталевый ангидрид; 4,5-диметилфталевый ангидрид, замещенные ароматические углеводороды. В тримеллитовом ангидриде возможно также присутствие таких цветообразующих примесей, как 3,4-динитробензойная или пикриновая кислота.

Помимо орто-фталатов практическое применение в качестве пластификаторов нашли эфиры терефталевой кислоты, получаемые на основе диметилтерефталата. При синтезе пластификаторов обычно применяют диметилтерефталат, а не терефталевую кислоту, из-за легкости выделения диметилового эфира в чистом виде и более низкой температуры кипения по сравнению с кислотой. Для получения пластификаторов на основе алифатических кислот применяются адипиновая, субериновая (пробковая), азелаиновая, себациновая, 1,10-декандикарбоновая. В качестве побочных продуктов в высших дикарбоновых кислотах могут присутствовать низшие дикарбоновые кислоты (щавелевая, янтарная, глутаровая и пр.), а в адипиновой кислоте – монокарбоновая (муравьиная) кислота.

В небольшом объеме выпускаются пластификаторы на основе жирных кислот таллового или соевого масла. Очищенное талловое масло в основном состоит из олеиновой, линолевой, линоленовой кислот, а соевое масло содержит насыщенные и ненасыщенные кислоты. Значительно меньшее распространение получили монокарбоновые кислоты – синтетические жирные кислоты $C_7 - C_9$ и 2-этилгексановая кислота. Кислоты $C_7 - C_9$ содержат в виде примесей эфиры монокарбоновых кислот и неомыляемые вещества, в частности углеводороды, 2-этилгексановая кислота содержит изогептаны, гептан, 2-этилгексаналь, 2-этилгексанол.

Фосфорсодержащие пластификаторы выпускаются на основе хлорангидрида неорганической ортофосфорной кислоты – фосфорилхлорида.

Спирты и фенолы. В качестве спиртового компонента сложноэфирных пластификаторов для реакции этерификации и переэтерификации применяются алифатические и ароматические спирты, гликоли и их эфиры, фенолы, алкилфенолы.

Из низших алифатических спиртов для производства пластификаторов используется метанол, этанол, н-бутанол.

Среди высших алифатических спиртов самым многотоннажным является 2-этилгексанол, причем 80% его объема расходуется на производстве пластификаторов.

Известны три основных промышленных способа производства 2-этилгексанола: конденсация н-бутанола; конденсация ацетальдегида, полученного из этилена; процесс оксосинтеза из пропилена (сначала получают масляный альдегид и подвергают его последующей конденсации). Наиболее перспективным является процесс оксосинтеза 2-этилгексанола из пропилена (доступного и дешевого сырья).

При получении специальных марок пластификаторов находит применение бутилцеллозол, получаемая в основном оксиэтированием н-бутанола. Вследствие недостаточной чистоты исходного сырья и из-за протекания побочных процессов бутилцеллозол может содержать примесь н-бутанола, бутилового эфира масляной кислоты, этиленгликоля, диэтиленгликоля, ненасыщенных и карбонильных соединений. Все эти примеси, особенно карбонильные соединения, влияют на цвет пластификатора.

Из циклических спиртов при производстве диэфирных пластификаторов употребляется циклогексиловый и бензиловый спирты, а при производстве фосфорсодержащих фенол, и алкилфенолы (крезол, ксиленолы, изопропилфенол, п-изобутилфенол). Одним из главных источников получения смеси крезолов и ксиленолов является коксохимическая смола или газойли нефтепереработки. Основным промышленным методом получения дикрезольной и ксиленольной смеси синтетическим путем является окисление толуола или ксилола. При любом способе производства изомерный состав крезолов и ксиленолов существенно зависит от природы исходного топлива или способа синтеза.

4.2.3. Общая технологическая схема процесса получения пластификаторов

Процесс получения пластификаторов состоит из следующих стадий: подготовки исходного сырья, синтеза эфира, нейтрализации кислых компонентов, промывки, отгонки летучих веществ, осветления, фильтрации, ректификации оборотных спиртов, ректификации и упарки сточных вод. В зависимости от выбранной технологической схемы последовательность операций может изменяться, а некоторые стадии вообще исключаться из процесса. Например, при синтезе диэфирных пластификаторов на амфотерных катализаторах

исключены стадии промывки эфира – сырца и ректификации обратного спирта, а при получении полиэфирных пластификаторов полиперэтерификацией отсутствуют стадии нейтрализации и промывки.

Процессы этерификации и перэтерификации обычно проводятся в присутствии катализаторов. Практическое применение для производства диэфирных пластификаторов находят кислые катализаторы – серная кислота, п-толуолсульфоокислота и бензолсульфоокислота и амфотерные катализаторы – гидроксид алюминия и тетрабутоксититан. Иногда процесс проводят без катализатора. Полиэфирные пластификаторы синтезируют полиперэтерификацией в присутствии ацетата цинка, н-дибутилоловодикаприлата или тетрабутоксититана в смеси с активированным углем и конденсационной полимеризацией в присутствии кислых катализаторов или соединений титана. При получении триарилфосфатов используют катализаторы хлорид магния и хлорид алюминия; триалкилфосфаты можно получать в отсутствие катализатора или в присутствии; соединений титана.

Синтез пластификаторов осуществляют по периодической или непрерывной схеме. Наибольшее распространение в промышленности получила периодическая схема процесса. Это объясняется тем, что при периодическом способе на одной установке можно вырабатывать очень широкий, ассортимент пластификаторов. Например, цех по производству пластификаторов фирмы «Рейнхольд» (США) мощностью 17.5 тыс. т/год, оснащенный установками периодического действия, выпускает более 40 типов различных пластификаторов.

К достоинствам периодически действующих установок относятся низкие капиталовложения, а также возможность быстрого перевода на новую рецептуру. Разработка непрерывных процессов, связана со значительными затратами на исследовательские и опытные работы, которые при малых масштабах производства не окупаются. Поэтому периодические установки часто применяют для отработки новых процессов, которые впоследствии заменяют реакторами непрерывного действия.

Использование непрерывного процесса позволяет стабилизировать качество эфира, снизить потери сырья и расходные нормы, сократить число обслуживающего персонала, повысить эффективность использования объема аппаратов, автоматизировать процесс и значительно улучшить условия труда.

Недостатком непрерывных производств является потеря движущей силы процесса по сравнению с периодическим. Поэтому при

одинаковых условиях достижение одинаковой степени превращения в непрерывном процессе требует увеличения продолжительности синтеза, а значит соответственно и объема реактора. Это связано с усложнением его конструкции и возрастанием стоимости и затраты металла.

Для сокращения времени процесса совмещают вспомогательные операции (загрузку, выгрузку, подогрев и др.). Причем, чем больше времени приходится в периодическом процессе на вспомогательные операции, тем заметнее экономия.

Установки непрерывного действия сложнее и дороже периодических. Они оснащаются большим числом приборов контроля и автоматического регулирования и для их обслуживания требуется – более квалифицированный персонал. Все это приводит к увеличению капитальных затрат, которые окупаются быстрее при более высокой производительности. Поэтому непрерывные процессы целесообразно применять только в крупнотоннажных производствах. В настоящее время они реализованы при получении наиболее распространенных пластификаторов, в основном диалкилфталатов, на агрегатах мощностью 15 000 – 50 000 т/год и более, а также при получении фосфорсодержащих пластификаторов.

К.п.д. аппаратов непрерывного действия может быть существенно повышен за счет секционирования зоны реакции. Секционированная схема имеет вид последовательно соединенных аппаратов с мешалками, колонны, разделенной на ряд секций, или горизонтального реактора с внутренними перегородками. Наиболее значительное возрастание к. п. д. наблюдается при числе секций 6 – 8. Дальнейшее увеличение числа секций заметно не сокращает продолжительность процесса, но усложняет конструкцию реакторного устройства, повышает его массу. Кроме того, увеличивается занимаемая им площадь. Поэтому на практике число реакторов в каскаде обычно составляет 4 – 6, а число секций в колонных аппаратах не превышает 10 – 12.

5. ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ФРЕОНЫ)

Галогенированные углеводороды (или фреоны) были созданы, после того как в 1928 г Мидгель и его коллеги открыли дихлордифторметан (в последствии получившего название "фреон-12").

Производство фреонов было впервые налажено компанией "Дженерал Моторс", основным производителем до недавнего времени являлась компания "Дюпон" (США). Крупнейшие страны-производители фреонов представлены в табл. 18.

Страны-производители фреонов

П/н	Страна-производитель	Объем производства, %
1	США	31
2	Западная Европа	30
3	Япония	12
4	Россия	10
5	Китай	10

Объем производства фреонов на территории России в настоящее время достигает 15 тыс. тонн в год. Однако, по расчетам специалистов, потенциал этой отрасли гораздо больше, и при благоприятной экономической ситуации производство фреонов может достигать более 100 тысяч тонн в год.

5.1. Теоретические основы фторирования галогенированных углеводородов

Все продажные хлорфторуглеводороды представляют собой галогенированные производные обычных алканов и содержат, по крайней мере, один атом фтора.

Фтор – самый активный из известных элементов, и в неконтролируемых условиях он бурно реагирует с многими веществами. Однако для фторалканов характерна низкая химическая активность, причем их реакционная способность тем меньше, чем больше содержание фтора в молекуле.

Для получения хлорфторуглеводородов в качестве исходных соединения используют в основном четыреххлористый углерод, хлороформ и гексахлорэтан. Каждое из этих соединений при взаимодействии с фтористым водородом дает ряд производных.

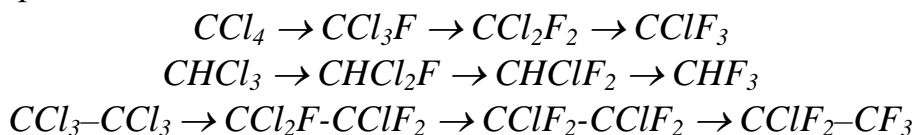
К замещению атома хлора фтором способны хлорпроизводные с достаточно подвижным атомом галогена, причем в этом отношении сохраняется обычная зависимость реакционной способности от строения: $RCOCl > C_6H_5CH_2Cl > CH_2=CHCH_2Cl > RCl > ArCl$.

Для замещения менее подвижных атомов галогена в лабораторной практике пользуются фторидами серебра, ртути и сурьмы (AgF , HgF_2 , SbF_3). Трифторид сурьмы получил наибольшее применение. Он не способен замещать атом хлора в монохлоралканах и используется только для реакций с хлорпроизводными, имеющими не менее двух атомов галогена при одном углеродном атоме. Образующиеся хлориды сурьмы можно перевести во фториды при помощи HF и снова

использовать их для фторирования.

Целесообразнее совмещать оба процесса – замещение атомов хлора в хлорпроизводных и регенерацию галогенидов сурьмы. В этом случае суммарный эффект сводится к замещению атомов хлора при помощи фторида водорода, когда хлориды и фториды сурьмы играют роль катализаторов или, вернее, переносчиков фтора: $CHCl_3 + HF \rightarrow CHCl_2F + 2HCl$.

Такой способ проведения реакции получил наибольшее распространение в промышленности, поскольку он значительно упрощает процесс, позволяя осуществлять его в одну стадию в одном аппарате. Замещение атомов хлора протекает по типу последовательно-параллельных реакций, и состав продуктов зависит от соотношения исходных реагентов:



Тем не менее, выход целевого продукта в ряде случаев можно легко регулировать, благодаря тому, что при последовательном замещении атомов хлора на фтор температура кипения получающихся веществ постепенно снижается (табл. 19). Проводя реакцию при определенной температуре и таком давлении, чтобы целевой продукт отгонялся из реакционной массы по мере образования, избегают получение более высокофторированных соединений. В то же время вышекипящий исходный и недофторированный реагенты остаются в жидкой реакционной массе, пока не превратятся в более летучий целевой продукт.

От летучести целевого продукта и зависит выбор давления при синтезе сравнительно летучих фторорганических соединений. Выбор температуры определяется реакционной способностью исходного хлорпроизводного. Для полихлоралканов с группировкой – CCl_3 при замещении в ней одной или двух атомов хлора достаточна температура около 100 °С, а третий атом хлора замещается значительно медленнее.

По изложенным причинам замещение атомов хлора в пентахлорэтано протекает последовательно до образования тетрафторида: $Cl_2CHCCl_3 \rightarrow Cl_2CHCCl_2F \rightarrow Cl_2CHCClF_2 \rightarrow ClFCHCClF_2 \rightarrow F_2CHCClF_2$.

Другие соединения, имеющие практическое значение, содержат наряду с фтором бром, например $CBrF_3$, $CBrF_2-CBrF_2$, или являются циклическими фторуглеводородами, например октафторциклобутан $(CF_2)_4$.

Таблица 19

Температуры кипения (или конденсации) некоторых фреонов
при атмосферном давлении

Название фреона	Химическая формула	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$
R21	CHCl_2F	+8.9
R22	CHClF_2	-40.8
R23	CHF_3	-82.2
R11	CCl_3F	+23.7
R12	CCl_2F_2	-29.8
R13	CClF_3	-81.5
R14	CF_4	-128.0
R113	$\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$	+47.5
R114	$\text{CClF}_2-\text{CClF}_2$	+3.5
R114B2	$\text{CBrF}_2-\text{CBrF}_2$	-4.0
R115	$\text{CClF}_2-\text{CF}_3$	-38
R125	CHF_2CF_3	-48.50
R134a	CH_2FCF_3	-26.50
R152a	CH_3CHF_2	-24.70
R124	CHCF_2CF_3	-11.00
R142b	CH_3CClF_2	-9.80
R123	CF_3CHCl_2	27.90

5.2. Номенклатура фреонов

Одна из особенностей хлорфторуглеродов, которая бросается в глаза – это похожие и очень длинные названия. Поэтому во избежании путаницы была разработана единая система цифровых обозначений хлорфторуглеродов. В технике для обозначения фреонов приняты специальные названия, состоящие из буквы *R* или Φ (в зависимости от

страны-изготовителя) и трехзначного числа XYZ , где Z – количество атомов фтора в молекуле, Y – число атомов водорода, увеличенное на единицу, X – число атомов углерода, уменьшенное на единицу (если последняя величина равна нулю, то цифру X опускают).

Например, CF_2Cl_2 обозначается индексом $R12$ (у зарубежных производителей) или $\Phi-012$, $\Phi-12$ (у отечественных производителей), т. е. здесь $X=0$, $Y=1$, $Z=2$, а 1,2-Дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан имеет обозначение $R114$.

Присутствие атомов брома в молекуле указывается буквой B (у зарубежных производителей), после которой идет цифра, показывающая число атомов брома. Например, $CBrClF_2$ обозначается как $R12B1$, а $CBrF_3$ – как $R13B1$.

5.3. Физико-химические свойства фреонов

Фреоны – это газообразные вещества или низкокипящие жидкости со слабым запахом, как правило, хорошо растворимые в органических растворителях, а также во многих смазочных маслах и практически нерастворимы в воде. Ниже приведены физико-химические характеристики некоторых фреонов (табл. 20).

Таблица 20

Физико-химические характеристики некоторых фреонов

Название фреона	Физико-химические свойства
Фреон-11 (фтортрихлорметан)	Жидкость. При 100 °С разлагается с образованием HCl , HF и менее $COCl$, при 400-500 °С разлагается с образованием CO и $COCl_2$.
Фреон-12 (дифтордихлорметан)	Бесцветный газ со слабым запахом четыреххлористого углерода. Инертен, термически устойчив, не горит, но выше 550 °С разлагается с выделением HF , HCl , фосгена и CO_2 .
Фреон-21 (фтордихлорметан)	Газ с запахом, напоминающим хлороформ. На холоду не расщепляется. Не горит, но при высокой температуре разлагается, образуя HCl , HF и, возможно, фосген.
Фреон-22 (дифторхлорметан)	Бесцветный газ со слабым запахом хлороформа. Химически инертен, не горит, не взрывоопасен, устойчив к действию кислот и щелочей. При температуре выше 400°С разлагается с образованием HCl , HF и карбонилдифторида.

Фреоны малотоксичные соединения с низкой биологической активностью (в организме человека они не подвергаются метаболическим превращениям и выделяются через органы дыхания в неизменном виде). Токсичность фреонов из групп метана и этана снижается с увеличением количества атомов фтора в молекуле фреона.

Фреоны негорючи, не образуют взрывоопасных смесей с воздухом и относительно химически инертны; однако при контакте с открытым пламенем фреоны разлагаются с образованием токсичных дифтор- и фторхлорфосгена. Фреоны устойчивы к действию серной кислоты и концентрированных щелочей, они не взаимодействуют с большинством используемых в технике металлов и сплавов (за исключением латуни и сплавов на основе магния).

5.4. Промышленные способы получения фреонов

Фреоны получают действием фтористого водорода или фторидов сурьмы на соответствующие хлоруглеводороды. Важнейшие фреоны получают в промышленности замещением атомов хлора на фтор в хлороформе, тетрахлорметане, тетра-, пента- и гексахлорэтане и метилхлороформе, которую ведут в жидкой или паровой фазах.

В *жидкофазном процессе* смесь соответствующего хлоруглеводорода и безводного фтористого водорода нагревают в автоклавном реакторе, содержащем хлорфторид сурьмы (катализатор), при температуре 100-150 °С и давлении 1-3 МПа (10-30 атм). Например реакцию получения дифтордихлорметана – фреон-12 (рис. 16) проводят при 100 °С и 3 Мпа.

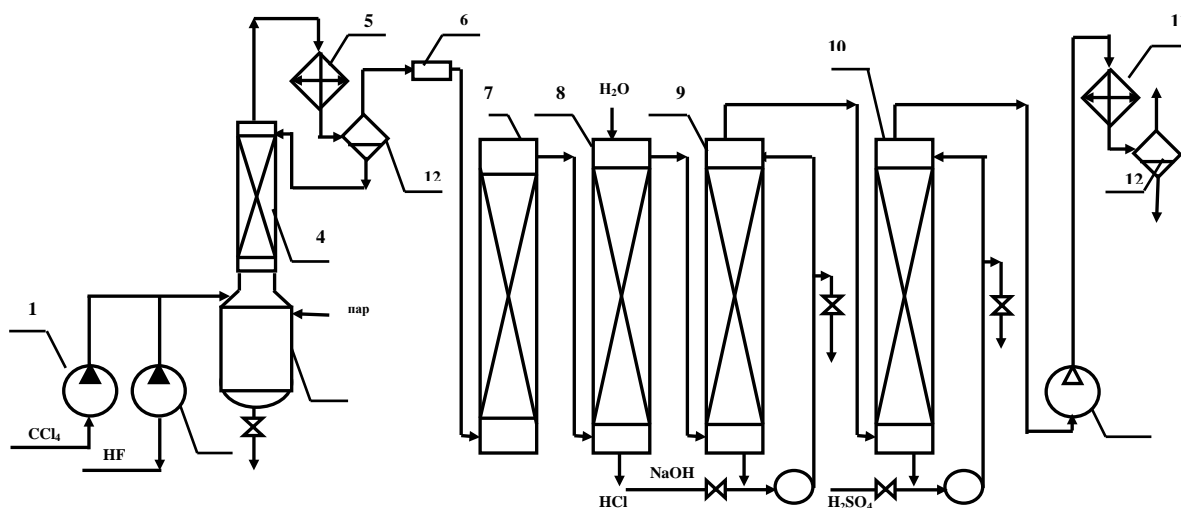


Рис. 16. Технологическая схема получения дифтордихлорметан: 1,2 – насос, 3 – реактор, 4 – дефлегматор, 5 - конденсатор, 6 – дроссельный вентиль, 7 – очистная

башня, 8, 9 – скруббер, 10 – осушительная колонна, 11 – холодильник, 12 – газоотделитель, 13 – компрессор

При этом давлении CCl_4 , CCl_3F и HF находятся в жидком состоянии и CCl_2F_2 можно отгонять по мере образования, в результате предотвращается получение значительных количеств $CClF_3$.

Паро-фазный процесс осуществляется при атмосферном давлении и более высокой температуре (250-300 °С) в присутствии угольного катализатора. В этом случае CCl_4 и безводный HF раздельно испаряют, смешивают, подогревают в теплообменнике выходящими из реактора газами и пропускают над катализатором.

Для получения фреонов разработан и внедрен в промышленность также *газо-фазный синтез* из CCl_4 и HF в псевдооживленном слое гетерогенного катализатора на основе сурьмы при 400 °С. Подобно совмещенным процессам хлорирования, предложено совмещать хлорирование углеводорода (метан, этан) с замещением хлора при помощи HF . Реакцию проводят, регулируя температуру за счет рециркуляции не превращенных и недостаточно профторированных хлорпроизводных.

При использовании в качестве исходного вещества CCl_4 оба процесса дают смесь *R11* (CCl_3F) и *R12* (CCl_2F): $2CCl_4 + 3HF \rightarrow CCl_3F + CCl_2F_2 + 3HCl$. Полученная смесь содержит также следы $CClF_3$, однако, обычно стремятся избежать образования этого соединения, так как потребность в нем невелика. Соотношение продуктов можно варьировать в широких пределах, изменяя условия реакции и скорость подачи реагентов.

5.5. Области применения фреонов

5.5.1. Использование в качестве хладагентов

Главной областью применения хлорфторуглеводородов являются *холодильные машины* для создания искусственного холода, кондиционирования воздуха.

Работа парокомпрессорной системы происходит следующим образом: сжиженный хладагент (находящийся под давлением собственного пара, соответствующему температуре жидкости), проходит через регулирующий вентиль в камеру большего объема (сторона низкого давления системы); там жидкость испаряется, причем переход её в пар сопровождается расширением и понижением температуры (необходимое для испарения тепло отбирается от окружающей металлической конструкции); пары засасываются

компрессором и сжимаются до высокого давления (причем при компрессии происходит повышение температуры); горячие сжатые пары при прохождении по радиатору охлаждаются и конденсируются в жидкость (радиатор представляет собой решетку из тонких трубок, расположенную на задней стенке холодильника); жидкий хладагент проходит к регулирующему вентилю, и весь цикл повторяется снова.

Самым распространенным хладагентом является *дихлордифторметан (R12)*, который пригоден для использования в центробежных, ротационных и поршневых компрессорах. Он применяется в крупных установках для создания искусственного климата, а также в бытовых холодильниках. *Хлордифторметан (R22)* находит широкое применение для получения низких температур в бытовых и промышленных морозильных аппаратах. Важное значение имеют также азеотропные смеси типа $CCl_2F_2 + CH_3CHF$ и $CClF_2CF_3 + CHClF_2$.

5.5.2. Использование в качестве аэрозольных пропеллентов

Аэрозоль – это взвесь мельчайших частиц твердого вещества или жидкости в газе или воздухе (например, дым или туман). Однако в быту под аэрозолем подразумевают упаковку, содержимое которой выводится наружу благодаря избыточному давлению, существующему в этой упаковке. Сюда относятся такие разнообразные препараты, как инсектициды, средства по уходу за волосами, краски, кремы для бритья. Рабочее давление в аэрозольной упаковке создается либо давлением паров сжиженного газа, либо за счет сжатого газа. Сжатые газы (азот, двуокись углерода) применяются гораздо реже, поскольку их рабочее давление падает по мере расходования продукта и увеличения объема парового пространства. В случае пропеллентов типа сжиженного газа такое падение давления не имеет места, так как, несмотря на постепенное испарение жидкого пропеллента для заполнения все возрастающего парового пространства, давление пара над сжиженным газом остается постоянным вплоть до тех пор, пока не испарится последняя капля жидкости.

Обычно основным пропеллентом служит *дихлордифторметан*, давление пара которого понижают до приемлемого уровня с помощью *трихлофторметана* или других летучих растворителей таких как этиловый спирт, хлористый метилен и др. Однако некоторые составы содержат значительное количество воды (например, кремы для бритья, одеколоны, духи). Трихлофторметан и хлорорганические растворители склонны к гидролизу, и поэтому вместо них в подобных случаях для

понижения давления CCl_2F_2 применяют *1,2-дихлортетрафторэтан*.

5.5.3. Использование в качестве растворителя

Очень мягким растворителем является – *трихлортрифторэтан*, пригодный для снятия масел, смазки и подобных загрязнений с большинства пластических материалов. Поэтому он может быть использован в электротехнической и электронной промышленности, где существуют многочисленные проблемы, связанные с очисткой поверхностей контакта металлов с пластмассами.

Другая область применения – это точное машиностроение, в частности производство авиакосмической и военной техники, где особенно важны такие свойства растворителей, как химическая стойкость, отсутствие корродирующего действия и способность легко испаряться, не оставляя остатка.

Кроме того, трихлортрифторэтан употребляется для химической чистки одежды. Мягкость растворяющего действия и низкая температура кипения делают это соединение весьма подходящим для обработки нежных и трудно очищаемых изделий, таких как изделия, из меха, замши и термически нестойких тканей. Для этой цели находят применение также *трихлорфторметан* имеющий несколько более высокую растворяющую способность. Он служит также обычным растворителем для промывки холодильных систем перед их заполнением свежим хладагентом.

5.5.4. Использование в качестве пламегасителей

Все хлорфторуглероды не горят и в той или иной степени способны гасить огонь. Однако чаще всего в качестве огнегасящих агентов используются бромсодержащие хлорфторуглероды: $CBrClF_2$, $CBrF_3$, $CBrF_2-CBrF_2$. Самым распространенным огнегасящим веществом типа испаряющейся жидкости является $CBrClF_2$. Он не слишком быстро испаряется при выпуске в атмосферу и достигает пламени в форме облака паров, содержащего капельки жидкости. Это повышает вероятность проникновения огнегасящего агента к центру пожара. Такие вещества хорошо подходят для ручных и передвижных средств пожаротушения, особенно при борьбе с загораниями бензина и других горючих жидкостей. Кроме ручных и передвижных огнетушителей, $CBrClF_2$ используется в стационарных системах пожаротушения, которыми оборудуются самолеты, машинные отделения, электроагрегаты.

5.6. Влияние фреонов на окружающую среду

Фреоны обладают низкой токсичностью и совместимыми со многими материалами, что и позволяет использовать их в самых различных целях. Но из-за высокой стабильности и стойкости их сейчас ассоциируют с истощением защитного озонового слоя Земли.

Выбросы фреонов в атмосферу росли очень быстро до начала 1970 годов, пока некоторые страны не ввели ограничения на их применение. Рост концентрации фреонов в атмосфере связан с их медленным разрушением. Так время жизни фреона-11 составляет 80 лет, а фреона-12 – 170 лет, так что к 2000 г фреоны, выброшенные в 1990 г, останутся в прежнем количестве, к 2010 г их останется 39 %, к 2030 году – 7 %.

Химики из Беркли – М. Молин и Ф. Роулэнд в 1973 г обнаружили молекулы фреонов с атомами хлора в стратосфере Земли и предположили, что в условиях стратосферы хлор, отделившись от молекулы фреона, окисляется, образуя окись хлора, и попутно превращает озон в кислород. Это цепная реакция, поэтому один атом хлора может разрушить 100000 атомов озона, пока не уйдет из стратосферы. Атомы хлора могут также, например, реагировать с метаном с образованием соляной кислоты, которая либо опускается в тропосферу и выпадает на поверхность в виде кислого дождя, либо опять разрушается и выпускает атом хлора.

К озоно-разрушающим веществам (**ОРВ**) относят фреоны, содержащие хлор и бром: R11, R12, R21, R22, R13, R113, R114, R115, R502, R142b, R12B2, R114B2, R141b и др. Эти фреоны обладают большим потенциалом разрушения озонового слоя (**ОДР**). Так, у R11 и R12 ODP = 1, а у R22 – 0,055. У бромированных фреонов ODP "зашкаливает" за 10 (один атом брома способен превратить в кислород до миллиона молекул озона).

Фреоны являются одними из "виновников" глобально потепления. Так, эмиссия в атмосферу 1 кг шестифтористой серы эквивалентна 20 т диоксида углерода. Иначе говоря, потенциал глобального потепления (**GWP**) шестифтористой серы более двадцати тысяч. Потенциалы других фреонов меньше, но тоже впечатляют (табл. 21).

Таблица 21

Потенциал глобального потепления (GWP) некоторых фреонов

Фреон	R23	R125	R134a
GWP	12100	3200	1300

Для России квота сокращения эмиссии фреонов от уровня 1995 г до 2008– 2012 гг. – нулевая, Германии – 25 %, США – 7 %. В целом для

Евросоюза – 8 %.

Эмиссии хладагентов это прямое воздействие на климат Земли. Значимо косвенное воздействие, поскольку для работы холодильных систем требуются немалые затраты электроэнергии. В развитых странах до 15 % производимой энергии идет на обслуживание "холода". При производстве 1 кВт·ч энергии за счет сжигания топлива в атмосферу эмиссируется от 0,6 до 1,1 кг диоксида углерода. Нетрудно подсчитать эмиссию диоксида углерода от работы обычного домашнего холодильника в течение 10 - 20 лет, учитывая при этом, что в мире подобных холодильников более миллиарда, а с 1990 г их число удвоилось. Доля косвенного воздействия домашних холодильников может превысить 98 %, т. е. прямое воздействие на климат в результате возможной утечки хладагента составляет не более 2 %.

Велики значения эмиссии хладагентов в транспортных холодильных системах, в первую очередь – у автомобильных кондиционеров. О количестве кондиционеров можно судить по числу компрессоров, производимых в мире для этих целей: более 20 млн штук в год.

Основным путем предотвращения надвигающейся экологической катастрофы является прекращение производства и выбросов фреонов. Поэтому были заключены несколько международных соглашений о запрещении производства фреонов: *1980 г – Венская конвенция* по сокращению выпуска хлорфторуглеводородов; *1987 г – Монреальский протокол* о замораживании производства и потребления хлорфторуглеводородов к 1990 г на уровне 1986 г, сокращении производства на 20 % к 1994 г, на 30 % к 1999 г; *1990 год – Лондонский протокол* о 50 % сокращении производства и потребления хлорфторуглеводородов к 1995 г и полном прекращении к 2000 г.

В результате принятых соглашений с 1996 г прекращено производство фреона-12. С 2030 г эта участь ждет фреон-22. Индия и Китай до 2006 г могут производить, но не продавать фреон-12 и до 2040 г – фреон-22. Опережая даже США, Евросоюз готов досрочно запретить выпуск R22.

5.7. Перспективы замены фреонов

В настоящее время фреоны можно заменить хладагентами, схожими по свойствам, но не разрушающим озоновый слой – это *гидрофторуглеводороды* и *гидрохлорфторуглеводороды*. Следовательно, фторуглеродные соединения теперь обозначаются следующим образом:

CFC – полностью галогенированные хлорфторуглероды, применение которых стремительно сокращается (например, *CFC-11* и *CFC-12*);

HFC – гидрофторуглероды без содержания хлора, в результате чего не производящие разрушающего воздействия на озоновый слой (к сожалению, пока еще нет достаточного количества таких соединений, обладающих требуемыми свойствами, чтобы заменить все хлорфторуглероды, применяемые в настоящее время), все гидрофторуглероды (например *R-134a*), являются новыми видами продукции;

FC – существует еще несколько видов фторуглеродов, содержащих только углерод и фтор, и они также не оказывают вредного воздействия на озоновый слой;

HCFC – гидрохлорфторуглероды, которые содержат хлор, но не являются полностью галогенированными, некоторые виды гидрохлорфторуглеродов, в частности *HCFC-22*, уже давно известны и широко применялись еще до возникновения озоновой теории, другие же виды, например *HCFC-123*, являются новыми.

Иногда гидрохлорфторуглероды и гидрофторуглероды собирательно называют гидрофторалканами *HFA*.

Установлено, что *HFC* и *HCFC* обладают свойствами и эксплуатационными характеристиками, схожими с фреонами, но в значительно меньшей степени влияют на окружающую среду.

Некоторые из веществ этой серии являются низко токсичными, слабо воспламеняющимися, а в большинстве случаев и вовсе негорючими веществами, отличаются стойкостью при нормальных условиях эксплуатации, не создают эффекта "смога" при их производстве и требуют минимальной переналадки оборудования по сравнению с другими альтернативными заменителями, не относящимися к данному классу.

Хотя в большинстве случаев композиции *HFA* можно использовать в качестве "прямых" заменителей хладагентов *CFC* и их смесей, для получения желаемых результатов систему необходимо все же оптимизировать (табл. 22). Изменение дозировки состава позволяет использовать наилучшим образом конкретные свойства альтернативных композиций. Аналогичный процесс имел место, когда впервые внедрялись в производство хлорфторуглероды, пришедшие на смену ранее существовавшим хладагентам, которые были или токсичны, или огнеопасны, или то и другое.

Таблица 22

Некоторые композиции гидрофторалканов – заменителей
хлорфторуглеродов

Хладагент	Области применения хладагента
HFC-23	Низкие температуры: заменитель CFC-13 или R-503.
HFC-125	Низкие и средние температуры: заменитель R-502.
HCFC-22	Низкие и средние температуры: заменитель R-502. Охлаждение товаров на торговых предприятиях, бытовое и промышленное кондиционирование воздуха. Составная трехкомпонентного хладагента.
HFC-134a	Средние температуры: заменитель CFC-12. Охлаждение воды и товаров в бытовых и промышленных условиях. Кондиционирование воздуха в автомобилях.
HFC-152a	Средние температуры: заменяет CFC-12 и R-500. Составная трехкомпонентной смеси, применяемой в качестве рабочей зарядки при охлаждении и кондиционировании воздуха в автомобильных системах
HCFC-124	Заменитель CFC-114. Составная трехкомпонентной смеси. Водоохладители.
HCFC-123	Заменитель CFC-11. Водоохладители.

Композиция *HCFC-123* успешно используется для замены композиции *CFC-11* непосредственно в крупных проточных водоохладителях, предназначенных для кондиционирования воздуха и регулирования температуры. Эксплуатационные характеристики и степень совместимости были неодинаковы, а масло использовалось то же. Следует обратить особое внимание на совместимость с эластомерными соединениями и прокладками, т.к. *HCFC-123* является более сильным растворителем, чем *CFC-11*.

Стойкость системы *HFC-134a* по всей вероятности снизится, если в ней содержатся ионы хлорида. Поэтому, хотя композиция *HFC-134a* и является приемлемым заменителем *CFC-12* в новой установке, не содержащей ранее композиции хлорфторуглерода, ее не следует использовать в системе, ранее работавшей на *CFC-12*. По меньшей мере, потребуется очень тщательная промывка всей установки. Минеральные масла, которые обычно применяются вместе с композицией *CFC-12*, фактически не растворяются в композиции *HFC-134a*.

В настоящее время создаются соответствующие масла, трехкомпонентные смеси фирмы Дюпон, состоящие из *HCFC-22*, *HFC-152a* и *HCFC-24*, которые можно "подогнать" до близкого соответствия композициям *CFC-12* или *R-500*. Эта смесь предназначена для сервисного использования в качестве заменителя *R-12* в существующих

системах, когда, как предполагается, композиция *CFC-12* сойдет с производства. Данная смесь растворяется в алкилбензольных маслах и совместима с ними.

Особый класс – "переходные" хладагенты, рассчитанные на замену ОРВ в существующих холодильных машинах на менее, как правило, но все-таки озоноопасные. Переходные хладагенты отечественного производства – смеси *C1*, *CM1*, *C10M1*, *Экохол*, *C10M1*, *C10M1B* (за рубежом подобные смеси известны как *R401A*, *R401B*, *R402A*, *R406A*). В последнее десятилетие XX века синтезированы озоносберегающие хладагенты, имеющие нулевой ODP: *R134a*, *R125* и их смеси (*R404A*, *R407C*, *R410A*, *R507* и *R508*).

На сегодняшний день перспективным является направление – использования природных хладагентов, лучшим из которых является *аммиак*. Конкурентов аммиаку в области промышленного применения не было даже в годы "победного шествия" фреонов. Сегодня аммиак "де факто" присутствует в транспортных установках, в том числе на флоте, в коммерческих холодильных установках, в тепловых насосах.

Начинается осмысление истинных перспектив применения *диоксида углерода*. Известно, что термодинамический цикл с диоксидом углерода не самый лучший. Однако там, где эмиссий в атмосферу избежать невозможно, существует так называемый эколого-энергетический анализ систем. При таком подходе диоксид углерода не имеет конкурентов: не горюч, взрывобезопасен, экологичен и т.д. Проблемы, связанные с высоким давлением диоксида углерода, в значительной степени нивелируются его высокой объемной холодопроизводительностью и, вследствие этого, высочайшей компактностью систем с CO_2 .

Эффективно также применение *углеводородов*. При грамотном учете пожаро- и взрывоопасности, можно обеспечить безопасное и эффективное функционирование таких холодильных систем. В Европе работают десятки миллионов холодильных шкафов на изобутане, смесях изобутана с пропаном, реально подтверждая подобные рассуждения.

6. ПЕСТИЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ

Пестициды - собирательный термин, охватывающий химические соединения различных классов, применяемые для борьбы с вредными организмами в сельском хозяйстве, здравоохранении, промышленности, нефтедобыче и многих других случаях. Пестициды начали использовать еще в войсках Александра Македонского для борьбы с паразитами человека (порошок долматской ромашки). В здравоохранении

пестициды применяют для борьбы с членистоногими – переносчиками таких опасных заболеваний, как малярия, чума, туляремия, энцефалит, сонная и слоновая болезнь, многие кишечные заболевания. В здравоохранении и ветеринарии, кроме того, пестициды используют в качестве дезинфицирующих средств, в промышленности - для предохранения неметаллических материалов (полимеров, древесины, текстильных изделий), борьбы с обрастанием морских судов, особенно в южных морях, для борьбы с сероводородобразующими бактериями, для предохранения труб от коррозии.

В наибольших масштабах пестициды используют в сельском хозяйстве для борьбы с членистоногими (*инсектициды и акарициды*), нематодами (нематоциды), грибными (фунгициды) и бактериальными (*бактерициды*) заболеваниями растений и животных, а также для борьбы с сорняками (*гербициды*). К пестицидам относят также регуляторы роста растений (*ретарданты*), используемые для борьбы с полеганием различных культур, для дефолиации (удаления листьев) и десикации (подсушивания растений на корню), чтобы облегчить уборку урожая, а также для предохранения от заморозков и засухи.

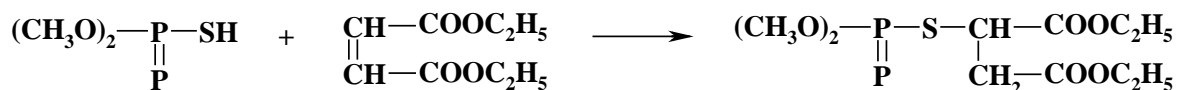
Формы применения пестицидов: *порошки* – для опыливания или опудривания; *гранулированные* (зернистые) – для обработки растений, и для внесения в почву; *микрокапсулированные* – для обработки растений и для внесения в почву; *растворы* – для опрыскивания; *концентраты эмульсий* - при разбавлении водой, образующие эмульсии для опрыскивания; *аэрозоли* и другие.

6.1. Инсектициды

Переходя к характеристике современных пестицидов, отметим, что в качестве инсектицидов для борьбы с членистоногими используют главным образом фосфорорганические соединения, синтетические пиретроиды и частично, в основном в Африке, Китае и Южной Азии, хлорорганические соединения.

6.1.1. Фосфорорганические инсектициды

Одним из типичных представителей органических соединений фосфора, получившим большое распространение в качестве инсектицида является карбофос. Основным способом получения карбофоса является присоединение диметилдитиофосфорной кислоты к эфиру малеиновой кислоты. Реакция протекает очень легко в присутствии основных катализаторов, как в среде различных органических растворителей, так и без них:

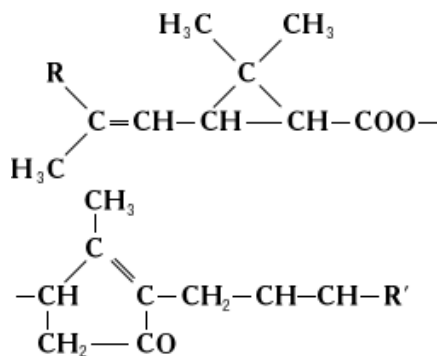


Технический карбофос, полученный по описанному способу, содержит небольшие количества триметилдитиофосфата, диэтилмалеата и растворитель. В качестве растворителя при синтезе карбофоса чаще всего используют ксилол. Выход карбофоса по этой реакции более 80 % от теоретического. Очистку карбофоса от летучих примесей, в том числе от триметилдитиофосфата, можно проводить отгонкой с острым паром, а от избытка диметилдитиофосфорной кислоты отмывкой щелочами или раствором сульфида натрия. Не прореагировавший диэтилмалеат гидролизуют. Для устранения неприятного запаха препарат подвергают окислению кислородом в присутствии тяжелых металлов.

Поскольку фосфорорганические инсектициды обычно способны к биоразложению путем гидролиза, то при их использовании почти не возникает проблемы персистентных остатков. В настоящее время они сохраняют свое доминирующее положение среди полевых инсектицидов. В то же время эффективность веществ этого класса все более уменьшается вследствие возрастания резистентности насекомых к фосфорорганическим инсектицидам, являющейся результатом их широкого использования.

6.1.2. Синтетические пиретроиды

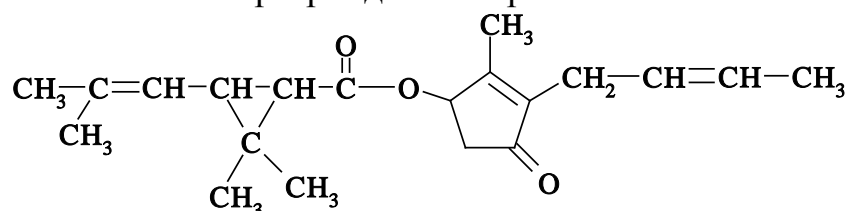
Применение пиретринов в виде размолотых в тонкий порошок цветов далматской ромашки для борьбы с вредными насекомыми было известно еще до нашей эры, однако строение их было установлено только в пятидесятых годах XX века. Действующее инсектицидное начало цветов далматской ромашки состоит из: пиретрин I (I), пиретрин II (II), цинерин I (III), цинерин II (IV), жасмолин I (V), жасмолин II (VI):



I R= -CH ₃	R'= -CH=CH ₂
II R= -OCOCH ₃	R'= -CH=CH ₂
III R= -CH ₃	R'= -CH ₃
IV R= -OCOCH ₃	R'= -CH ₃
V R= -CH ₃	R'= -CH ₂ -CH ₃
VI R= -OCOCH ₃	R'= -CH ₂ -CH ₃

Получают перетрины экстракцией измельченных цветков ромашки (пиретрума) смесью полярных и неполярных растворителей (метанол — керосин), реже одним каким-либо растворителем (хлористый метилен, дихлорэтан и др. хлорированные углеводороды). Сопутствующие вещества удаляют осаждением, адсорбцией на угле или вымораживанием с последующей фильтрацией. Технический 25%-ный экстракт содержит 10% пиретрина I, 9% пиретрина II, 3% цинерина I, около 3% цинерина II и следы жасмолинов.

В связи с тем, что синтез пиретринов и цинеринов сложен, разработаны и предложены для применения различные синтетические аналоги пиретринов и цинеринов, так называемые «синтетические пиретроиды», использование которых в практических условиях обходится на 10 – 20 % дешевле, чем природных препаратов, выделенных из цветов далматской ромашки. Практическое применение для борьбы с вредными насекомыми (главным образом с мухами) получил синтетический пиретроид – аллетрин:

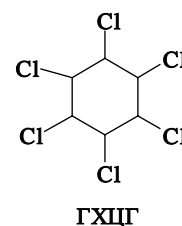


аллетрин

Синтетические пиретроиды получают обычно взаимодействием хлорангидрида монокарбоновой кислот с соответствующим спиртом в присутствии третичных аминов, чаще всего пиридина или триэтиламина.

6.1.3. Хлорорганические инсектициды

Среди галоидопроизводных алициклических углеводородов найдено большое число соединений, имеющих практическое значение. Из моноциклических производных широкое применение получил гексахлорциклогексан (ГХЦГ). В промышленности ГХЦГ получают хлорированием бензола, циклогексана или циклогексена.



гхцг

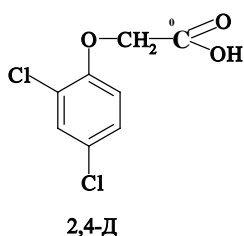
Для борьбы с вредителями растений гексахлорциклогексан используется главным образом в виде 99,5 - 100 % γ -изомера (препарат линдан). Однако применение ГХЦГ сокращается в связи с возможностью накопления в тканях животных и попадания в молоко и мясо. Практический интерес представляют и другие изомеры гексахлорциклогексана, так называемые нетоксичные изомеры,

которые могут быть использованы для производства ценных препаратов для сельского хозяйства и промышленности. Некоторых из этих продуктов приведены ниже:

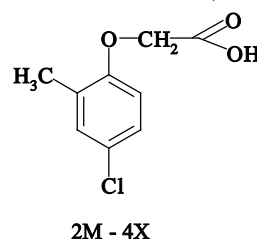
Трихлорбензол	растворитель, трансформаторная жидкость
Гексахлорбензол	полупродукт для органического синтеза,
2,5-Дихлорфенол	полупродукт для органического синтеза,
2,4,5-Трихлорфенолят меди	антисептик неметаллических материалов.

6.2. Гербициды

Ассортимент гербицидов весьма значителен и используется применительно к разным культурам. Препаратами, не потерявшими своего значения и сейчас, являются 2,4-Д (2,4-

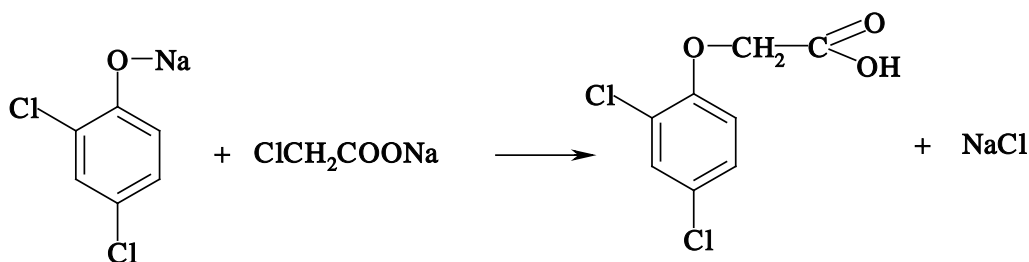


дихлороксифеноксиуксусная кислота) и ее производные, 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота и ее производные, которые пока еще в широких масштабах используют для борьбы с сорняками в посевах



зерновых культур.

Феноксиуксусные кислоты получают в промышленности взаимодействием соответствующего фенолята натрия с хлоруксусной кислотой. Известно большое число методов получения 2,4-Д, но практическое значение для промышленного производства имеет конденсация солей монохлоруксусной кислоты с 2,4 - дихлорфенолятами щелочных металлов или аммония в водной или безводной среде:



Для уменьшения гидролиза монохлоруксусной кислоты реакцию можно проводить с избытком 2,4-дихлорфенолята, который удаляют после подкисления реакционной среды отгонкой с острым паром. При использовании 2 моль 2,4-дихлорфенолята натрия на 1 моль монохлорацетата натрия выход достигает 94 % от теоретического, тогда как без избытка фенолята в аналогичных условиях он не превышает 83 %. Отогнанный с паром 2,4-дихлорфенол далее может быть

возвращен в процесс. Для подавления гидролиза к реакционной смеси предложено также добавлять хлористый натрий.

Следует отметить, что для производства 2,4-Д целесообразно применять, возможно, более, чистый 2,4-дихлорфенол, чтобы уменьшить расход ценного монохлорацетата на образование побочных продуктов. Кроме того, при использовании чистого 2,4-дихлорфенола получается 2,4-Д более высокого качества. Технический препарат почти всегда содержит небольшое количество 2,4-дихлорфенола и вследствие этого обладает неприятным запахом. Принципиальная технологическая схема производства 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты этим методом приведена на рис.17.

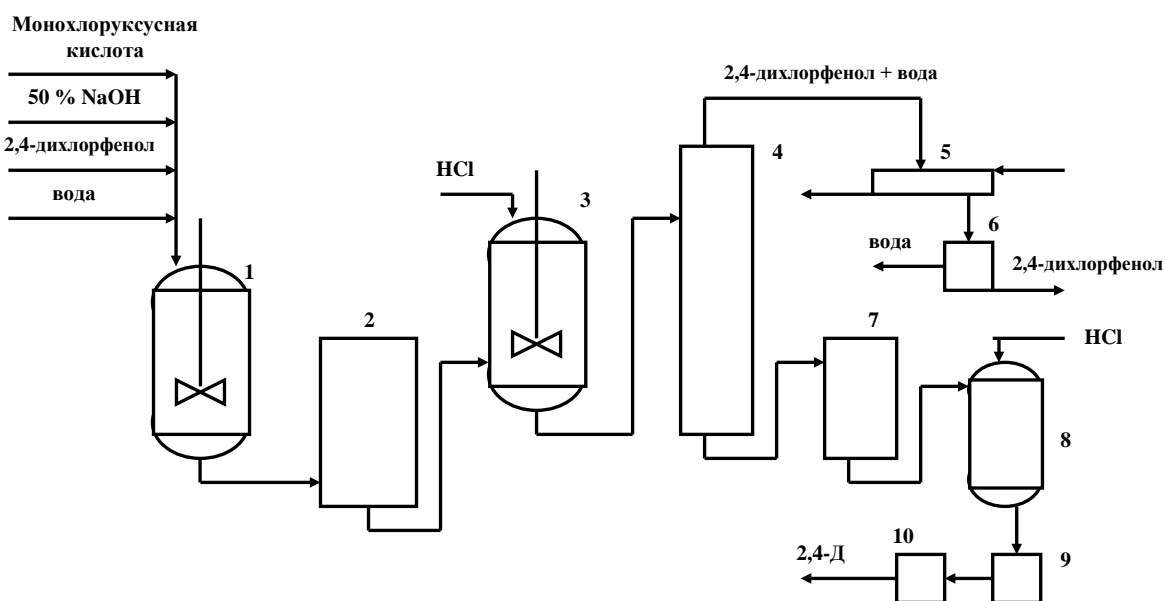


Рис. 17. Принципиальная технологическая схема получения препарата 2,4-Д: 1 - реактор синтеза натриевой соли 2,4 Д; 2 - промежуточная емкость; 3 - аппарат для выделения избытка 2,4-дихлорфенола; 4 - дистиллятор для 2,4-дихлор-фенола; 5 - теплообменник; 6 - декантатор; 7 - сборник раствора натриевой соли 2,4-Д; 8 - аппарат для выделения 2,4-Д; 9 - центрифуга; 10 - сушилка.

Однако, эффективность 2,4-Д и её солей в борьбе с различными сорными растениями значительно ниже эффективности эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты. Из большого числа изученных эфиров этой кислоты практическое применение нашли этиловый, изопропиловый, бутиловый, амиловый и др.

Промышленное производство эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты осуществляется этерификацией кислоты соответствующими спиртами или хлорированием эфиров феноксиуксусной кислоты. Этерификацию обычно проводят в присутствии кислотных

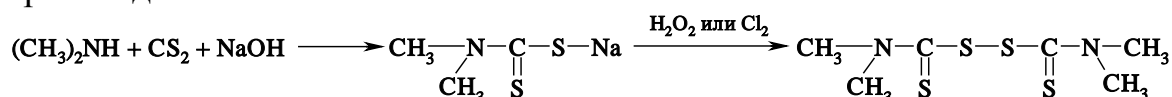
катализаторов с отгонкой воды в виде азеотропной смеси с органическим растворителем.

Из препаратов для борьбы с сорняками в посевах злаков укажем также на производные арилоксифеноксипропионовой кислоты, а для борьбы с сорняками в посевах сахарной свеклы успешно применяется препарат фюзилад-супер.

В последнее время широко применяются производные сульфонилмочевины, из которых в практических условиях используют более десяти препаратов.

6.3. Фунгициды

В качестве фунгицидов и протравителей семян в значительных количествах используются дитиокарбаматы. Среди дитиокарбаматных следует назвать набам, синтезируемый на основе этилендиамина. Так как разбавленные растворы набамы окисляются на воздухе, его переводят в более стабильное цинковое (цинеб) или марганцевое (манеб) производное:

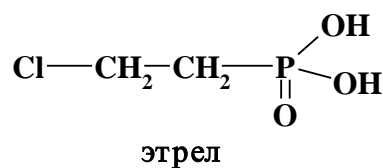


Дитиокарбаматы – дешевые и высокоактивные фунгициды, которые до сих пор пользуются большим спросом.

Большим достижением последних десятилетий является открытие системного фунгицидного действия у бенлата, производных триазола и морфолина (системными фунгицидами называются вещества, способные передвигаться по сосудистой системе растений). Наиболее распространенными препаратами триазолового ряда являются байтан и байлетон (действующее вещество – 3,3-Диметил-1-(1Н-1,2,4-триазолил-1-)-1-(4-хлорфенокси)бутанон-2) и пропиконазол (действующее вещество – пропил-1-[2-(2,4-дихлорфенил)-1,3-диоксолан-2-ил-метил]-1Н-1,2,4-триазол).

6.4. Ретарданты

Большое значение имеет борьба с полеганием особенно зерновых культур, при котором теряется до 20 % урожая. Средства борьбы с полеганием - ретарданты в настоящее время также находят широкое применение в сельском хозяйстве. Наиболее широко используются хлорхолинхлорид и 2-хлорэтилфосфовая кислота (этрел).



Бытует мнение, что применение пестицидов представляет большую опасность для человека и животных. Это связано с применявшимися ранее очень ядовитыми соединениями мышьяка. Современные пестициды за редким исключением обладают низкой токсичностью, приближающейся к токсичности поваренной соли, и во много раз менее ядовиты, чем кофеин. Отметим также, что современные пестициды в течение одного вегетационного периода полностью разрушаются в окружающей среде.

7. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Поверхностно активные вещества (ПАВ) – вещества, способные накапливаться (сгущаться) на поверхности соприкосновения двух тел, называемой поверхностью раздела фаз, или межфазной поверхностью. На межфазной поверхности ПАВ образуют слой повышенной концентрации - адсорбционный слой.

7.1. Строение и свойства ПАВ

Поверхностно-активные вещества применяются для уменьшения поверхностного натяжения. Чем ниже поверхностное натяжение, тем меньшую работу нужно затратить, чтобы из объема жидкости перевести молекулу на поверхность.

Свойства молекул на поверхности вещества и в его объеме значительно отличаются друг от друга (рис. 18).

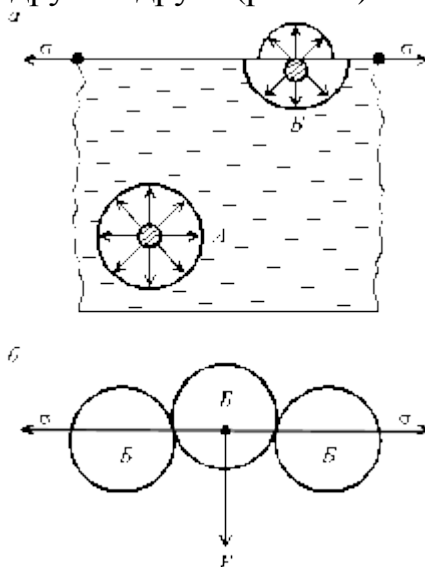


Рис. 18. Поверхностное натяжение σ в объеме (молекула А) и на поверхности (молекула Б) жидкости (а); схема образования поверхностного натяжения (б)

В объеме молекула окружена со всех сторон такими же молекулами, поэтому результирующая сила их межмолекулярного взаимодействия равна нулю; на поверхности молекула взаимодействует с соседями «сбоку» и «снизу», «сверху», естественно, нет этих молекул (рис. 18 а). В связи с этим силы взаимодействия нескомпенсированы, и равнодействующая сила (F) направлена вниз (рис. 18 б).

Поэтому молекулы жидкости стремятся втянуть внутрь молекулы с поверхности. Именно нескомпенсированное взаимодействие на поверхности и обуславливает наличие поверхностного натяжения.

Фундаментальным свойством ПАВ является дифильность их молекул: одна часть молекулы гидрофобна и неполярна, обычно представляет собой углеводородный радикал, не обладающий сродством к воде; другая часть молекулы – какая-либо функциональная группа, обладающая полярностью и сродством к воде. На рис. 19 молекула ПАВ, в частности стеариновой кислоты, представлена следующим образом: кружком изображена гидрофильная часть («голова») и чертой – гидрофобная («хвост»).

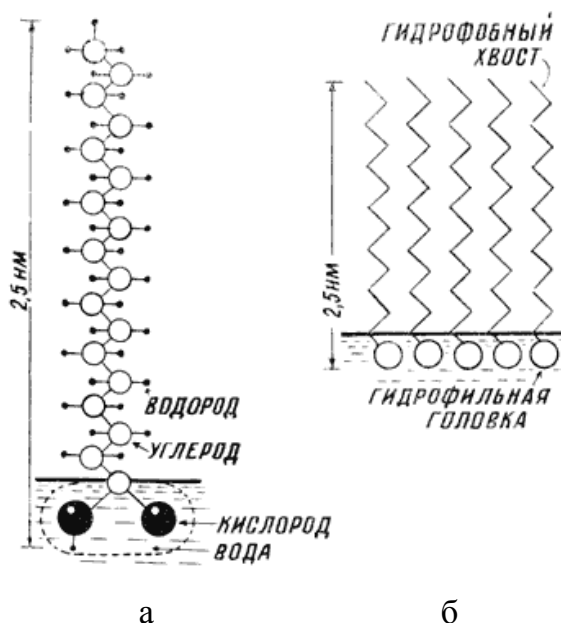


Рис. 18. Строение молекулы стеариновой кислоты (а) и адсорбционный слой ПАВ на границе раздела жидкость – газ (б)

7.2. Классификация поверхностно-активных веществ

Основу классификации ПАВ составляет химическая структура соединений. ПАВ разделяют на *ионогенные* и *неионогенные*, отличающиеся наличием или отсутствием групп, способных к диссоциации в водных растворах. Ионогенные вещества в свою очередь

бывают *анионо- и катионоактивными*, в которых поверхностно-активные свойства определяются соответственно анионом или катионом, образующимся при диссоциации. Представители каждого из этих классов различаются не только химическим строением, но и основными коллоидно-химическими свойствами, а также санитарно-гигиенической характеристикой.

Анионные ПАВ. В мировом производстве анионные ПАВ составляют большую часть. Среди них, кроме обычных мыл, можно выделить следующие основные группы:

- карбоновые кислоты (RCOOH), а также их соли (RCOOMe);
- соли сульфозэфиров (металл алкилсульфаты) ROSO_2OMe (первичные и вторичные);
- соли сульфоновых кислот (металл алкилсульфонаты) RSO_2OMe ;
- соли сульфоновых кислот (металл алкилсульфонаты) RSO_2Me ;
- соли тиосульфатов (металл S - алкилсульфаты) $\text{RS}_2\text{O}_3\text{Me}$;
- соли персульфатов $\text{ROSO}_2\text{OOSO}_3\text{Me}$;
- соли сульфаминовых кислот (металл ациламиносульфонаты) $\text{R}'\text{R}''\text{NSO}_3\text{Me}$;
- металл алкилфосфаты $\text{ROPO}(\text{OMe})_2$ и диалкилдифосфаты $(\text{RO})_2\text{P}_2\text{O}_3\text{Me}$;
- металл алкилфосфиты $\text{ROP}(\text{OMe})_2$
- металл алкилфосфонаты $\text{RPO}(\text{OMe})_2$, $\text{R}_2\text{PO}(\text{OMe})$
- алкил-арилсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OMe}$.

Неионогенные ПАВ. Второе место по объёму промышленного производства занимают следующие группы неионных ПАВ:

- одно – и многоатомные спирты ROH и $\text{R}(\text{OH})_n$;
- кислоты RCOOH ;
- амины $\text{RNR}'\text{R}''$;
- альдегиды и кетоны RCHO и RCOR' ;
- простые эфиры ROR' ;
- сложные эфиры одно- и многоатомных спиртов и кислот RCOOR' ;
- нитрилы RCN ;
- нитросоединения RNO_2 ;
- алкилгалогениды RHal .

Катионные ПАВ:

- соли аминов (первичных, вторичных и третичных), алкилгидразинов, гидразонов, гуанидинов и т.д. $\text{RNR}'\text{R}''\text{HX}$ (X - анион);
- четвертичные аммониевые основания и их соли $(\text{RN}(\text{R}'\text{R}''\text{R}'''))\text{X}$;

- четвертичные основания гетероциклических соединений и их соли $(RNC_5H_5)X$;
- четвертичные окиси аминов $RN(CH_3)_2O$;
- четвертичные фосфониевые основания $(RP(R'R''R'''))X$;
- третичные сульфониевые основания $(RS(R'R''))X$.

Амфотерные ПАВ:

- карбоксибетаины (триалкиламмонийалконаты) $(R'R''R''')N^+RCOO^-$;
- сульфобетаины (триалкиламмонийсульфонаты) $(R'R''R''')N^+RSO_3^-$;
- аминокарбоновые кислоты и их соли $H_2NRCOOH$ и $RR'R''R'''(CONHR''')_nCOOH$;
- фосфобетаины (триалкиламмонийалканфосфаты) RPO_3^-
 $(CH_2)_nN^+(R')_3$.

7.3. Получение поверхностно-активных веществ

7.3.1. Анионоактивные поверхностно-активные вещества

Анионными ПАВ называют вещества, содержащие в молекуле гидрофобную часть и одну или несколько полярных групп и диссоциирующие в водном растворе с образованием отрицательно заряженных длинноцепочечных органических ионов, определяющих их поверхностную активность. Гидрофобная часть обычно представлена предельными, непредельными алифатическими и алкилароматическими цепями. Гидрофильность молекулы обусловлена наличием функциональных групп: $COO(H, Me)$, $OSO_2O(H, Me)$, $SO_3(H, Me)$. Катион в анионных ПАВ может быть не только водородом или металлом, но и органическим основанием. Часто для этих целей применяют ди- и триэтанолалкины.

Основными представителями анионных ПАВ являются:

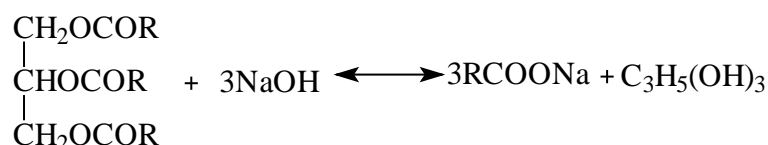
1. Мыла – производные карбоновых кислот;
2. Первичные и вторичные алкилсульфаты, алкилфенилэтилсульфаты, алкилциклогексилэтилсульфаты и т.д.;
3. Алкил и алкиларилсульфонаты, сульфонаты сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот, олефинсульфонаты;
4. Сульфозтоксилаты спиртов, карбоксиэтоксилаты спиртов, сульфозтоксилаты карбоновых кислот, сульфозтоксилаты алкилфенилэтиловых спиртов, диметаллические соли сульфоянтарной кислоты, соли сульфатов непредельных кислот;
5. Азотсодержащие ПАВ: амидосульфонаты, амиды сульфакрбоновых кислот, амидосульфаты, амидокарбоксилаты и т.д.;

6. Соединения с другими гидрофобными и гидрофильными группами: соли перфторированных карбоновых кислот, перфторированных сульфоацетатов, моно- и диалкилфосфатов и фосфонатов.

Соли карбоновых кислот (мыла) начали производить еще в VIII в. Мыло остается и еще долго будет оставаться распространенным ПАВ. Существует весьма большой ассортимент вырабатываемых мыл. Они отличаются происхождением жиров, методами их обработки, консистенцией, отношением к кислороду и т.д.

Чаще всего для получения натриевых или триэтаноламиновых солей карбоновых кислот применяют следующие жиры: масла растительные твердые – кокосовое, пальмовое, пальмоядровое, жидкие – арахисовое, касторовое, льняное, подсолнечное, рапсовое, рыжиковое, соевое, хлопковое; жиры животные – бараний, говяжий, конский, свиной, костный; саломасы (гидрированные жиры) – подсолнечный, хлопковый, соевый.

Суммарная реакция омыления нейтральных жиров выражается уравнением:



Вначале, поскольку жиры не растворяются в щелочи, скорость реакций не большая, а при содержании в реакционной массе 20 % мыла значительно возрастает. К концу процесса скорость реакции снова снижается вследствие уменьшения концентрации жира. Для сохранения эмульсии омыление сначала проводят при 60 °С, а после получения достаточно концентрированного мыльного клея температуру повышают до 100 °С. Реакция омыления экзотермична, её тепловой эффект составляет 310 кДж/кг.

Натриевые соли сульфозэфиров первичных спиртов (первичные алкилсульфаты) являются важнейшими представителями синтетических ПАВ. Натриевые соли – отличные моющие вещества массового назначения. Триэтаноламиновые соли составляют основу для приготовления различных шампуней. ПАВ типа алкилсульфатов можно разделить на три главные группы.

▪ Первичные алкилсульфаты, получаемые из первичных спиртов с линейной углеродной цепью. Эти спирты частично являются продуктами гидролиза природных жиров, но большей частью их синтезируют путем гидрирования высших жирных кислот, получаемых окислением парафина, алюминийорганическим синтезом или

оксосинтезом. В последних случаях в качестве сырья используют смеси первичных спиртов с подходящей длиной алкильной группы.

- Вторичные алкилсульфаты (типолы), получаемые из H_2SO_4 и олефинов линейного строения, а также из вторичных спиртов, получаемых прямым окислением мягкого парафина. Сульфозэфирные группы находятся в типолах (из-за изомеризации) в любых вторичных положениях, поэтому исходным сырьем могут служить не только α -олефины, но и *n*-олефины с внутренним расположением двойных связей, получаемые дегидрированием мягкого парафина.

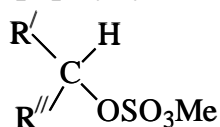
- Эфиросульфаты, получаемые сульфатированием продуктов присоединения 2-3 моль этиленоксида к спиртам или алкилфенолам.

Поверхностно-активные свойства алкилсульфатов зависят от строения и длины алкильной группы, а также от положения сульфатного остатка в ней. Эти свойства сильно снижаются при разветвлении углеродной цепи, что послужило одной из причин использования для их синтеза спиртов и олефинов линейного строения (другая причина состоит в том, что разветвление цепи приводит к плохой биоразлагаемости ПАВ).

Для синтеза моющих веществ типа алкилсульфатов наиболее пригодны первичные спирты и α -олефины $C_{12}-C_{18}$ с прямой углеродной цепью. Основные промышленные способы их получения – это гидрирование эфиров жирных кислот, восстановление эфиров жирных кислот металлическим натрием, прямое гидрирование жирных кислот, метод оксосинтеза, получение спиртов из оксида углерода (II) и водорода, получение первичных спиртов через органические соединения металлов, теломеризация и другие.

По моющим свойствам первичные алкилсульфаты относятся к числу лучших поверхностно-активных веществ; им уступают по качеству вторичные алкилсульфаты.

Соли сульфозэфиров вторичных спиртов (вторичные алкилсульфаты) имеют общую формулу:



Катионами могут быть ионы щелочных металлов (Na, K) или органические основания (моно-, ди- и триэтаноламин).

Соли сульфозэфиров вторичных спиртов получают в виде 25 - 30 % растворов в воде действием на олефиновые углеводороды серной кислоты по реакции:

$$RCH=CH_2 + H_2SO_4 \longrightarrow RCH(CH_3)OSO_3H$$

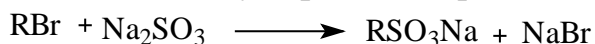
последующей нейтрализацией сульфозэфира щелочью или

триэтаноламином. Сульфозэтерификации подвергают олефиновые углеводороды с длиной углеводородной цепи от 8 до 18 атомов углерода, содержащие двойную связь в α -положении. В результате сульфозэтерификации сульфозэфирная группа оказывается присоединенной не только ко второму атому углерода, но и в положения 3, 4, 5 и т.д. Обычно получается определенная равновесная смесь всех возможных изомеров.

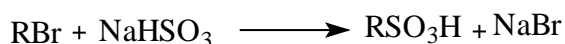
Миграция сульфозэфирной группы к центру алкильной цепи происходит в результате изомеризации двойной связи олефиновых углеводородов и протекания последовательных реакций присоединения серной кислоты и распада сульфозэфиров на кислоту и олефиновый углеводород. Изомеризация двойной связи зависит от концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности реакции. Решающую роль играет крепость сульфатирующего агента.

Кроме основной реакции образования моноалкилсульфозэфиров протекают нежелательные побочные реакции образования диалкилсульфозэфиров, первичных сульфокислот, продуктов окисления и полимеризации. Все эти продукты не обладают поверхностно-активными свойствами, и наличие их в конечном продукте нежелательно. Диалкилсульфозэфиры образуются в условиях избытка олефинового углеводорода по отношению к кислоте или в результате разложения моноалкилсульфозэфиров. Устранить их присутствие изменением условий сульфозэтерификации не удастся. Обычно снижение содержания диалкилсульфатов достигается гидролизом нейтрализованного продукта при 70°C в течение 2 ч.

Алкилсульфонаты обычно получают в виде смесей первичных и вторичных производных: RSO_3Na и $\text{RR}''\text{CHSO}_3\text{Na}$. Существенный недостаток алкилсульфонатов – гигроскопичность, поэтому их применяют лишь в композициях жидких средств различного назначения. Классический способ синтеза алкилсульфонатов основан на взаимодействии алкилгалогенида с сульфитом натрия или аммония:

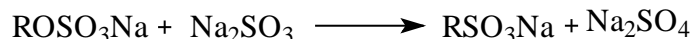


Этот синтез легко идет с низкомолекулярными алкилами. Для получения алкилсульфонатов с длиной цепи $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ лучшие результаты дает взаимодействие алкилгалогенидов с гидросульфитом натрия в присутствии пероксидных соединений:



Практическое получение алкансульфонатов стало возможным благодаря открытию Ридом и Хорном в 1936 г реакции сульфохлорирования парафиновых углеводородов. Реакция протекает

при облучении реакционной смеси светом (оптимальное отношение диоксида серы к хлору 2:1):



Практическое значение имеет также способ получения алкансульфонатов сульфокислением:



В последние десятилетия получили большое развитие сульфонаты с промежуточными функциональными группами, особенно сульфоацетаты, сульфопропионаты ($\text{RCH}_2\text{COOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) и динатриевые соли сульфоянтарной кислоты ($\text{RCH}_2\text{COOCH}_2\text{CHSO}_3\text{NaCOONa}$).

Азотсодержащие анионные ПАВ имеют нейтральную азотсодержащую функциональную группу. Это главным образом ПАВ с амидной и сульфоамидной группами. В основе классификации этих ПАВ лежит характер кислотных остатков, представляющих гидрофильную часть молекулы:

- Вещества с сульфогруппой (амидосульфонаты или карбамоилсульфонаты);
- Вещества с сульфэфирной группой (амидосульфаты или карбамоилсульфаты);
- Вещества с карбоксильной группой (амидокарбоксилаты или карбамоилсульфаты);
- Вещества с сульфогруппой и карбоксильной группой;
- Фосфаты, фосфонаты и др.

Главными представителями карбамоилсульфонатов являются производные 2-аминоэтансульфоокислоты (таурина). Это в первую очередь N-ацитил-N-алкилтауринаты (таураты). Близким к ним являются вещества, в которых атом азота находится в других группировках, кроме амидной: $\text{RXN}(\text{R}')\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, где X – это $-\text{SO}_2-$, $=\text{P}(\text{O})-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{HNCO}$ и др.

В обеих формулах R и R' могут быть также ароматическими или алкилароматическими, содержать заместители или промежуточные функциональные группы и т.д. Главным представителем является олеилметилтауринат – натриевая соль N-метил (9-октадецеомил)-2-карбамоилэтансульфоокислоты (который выпускают под различными названиями – метаупон, линон, хостапон): $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.

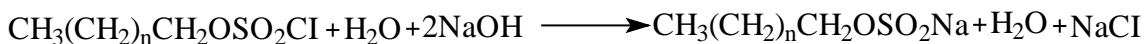
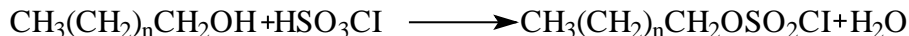
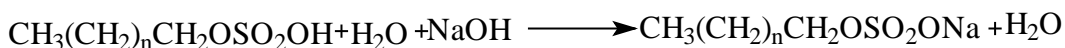
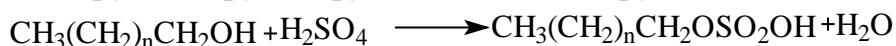
Большое развитие во многих странах получили вещества с сульфо- и карбоксильной группой. ПАВ, содержащие в молекуле амидную,

карбоксыльную и сульфогруппу представлены в первую очередь неполными эфирами алканоламидов жирных кислот и сульфополикарбоновых кислот. Главные представители их – моноэфиры этанолкарбамоилов сульфоянтарной кислоты: $RCONHC_2H_4OOCCH_2CHSO_3MeCOOMe$. Их выпускают под торговыми названиями ревоцид, шеркопол, элфонол, ДНС-А, АК и др.

7.3.2. Химия и технология получения анионных ПАВ

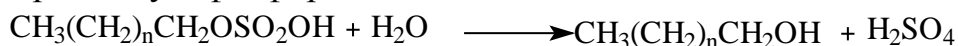
Высокая потребность в первичных алкилсульфатах $C_{10} - C_{16}$ явилась причиной промышленного освоения большого числа способов синтеза первичных спиртов. Однако на практике получение первичных алкилсульфатов осуществляют путем сульфозэтерификации разных спиртов различными способами.

Сульфатирующими агентами являются: серная кислота, моногидрат серной кислоты, хлорсульфоновая кислота, комплексы триоксида серы с диоксаном или пиридином и другие. Специальные способы сульфатирования применяют в случае присутствия вблизи гидроксильной группы другой функциональной группы:



Сульфатирование ведут в течение 1 ч, при 30-40 °С. Повышение температуры и увеличение продолжительности контакта с сульфатирующим агентом сопровождается рядом нежелательных реакций, из которых главными являются:

1) гидролиз сульфозэфиров:



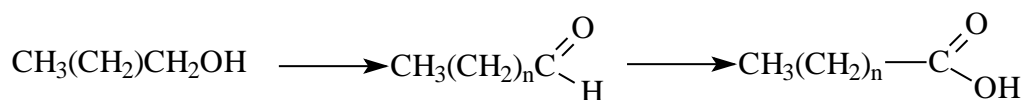
2) дегидратация спиртов с образованием алкенов:



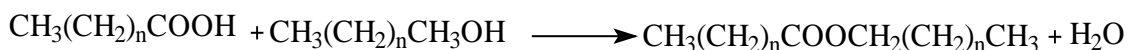
3) образование простых эфиров:



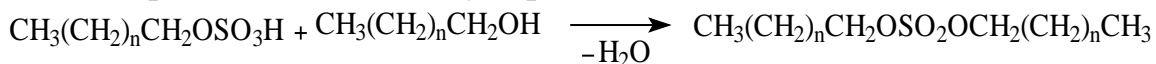
4) окисление:



5) образование сложных эфиров из исходных спиртов и образовавшихся жирных кислот:

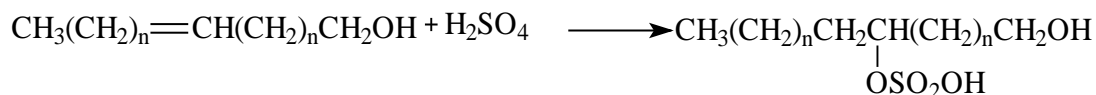


б) образование диалкилсульфатов:

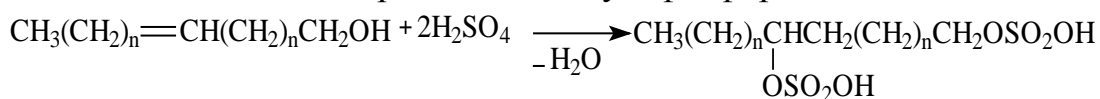


Последняя реакция играет особенно важную роль и обычно протекает в начале процесса сульфатирования при недостатке серной кислоты, по мере прибавления которой идет распад диалкилсульфатов и образование моноалкилсульфатов. Подбирая оптимальные условия сульфатирования, можно свести протекание побочных реакций к минимуму.

Сложнее обстоит дело с сульфатированием первичных ненасыщенных спиртов. Здесь возможности протекания побочных реакций больше и устранить их труднее. Вместо нормальной этерификации гидроксильной группы возможно присоединение серной кислоты по месту двойной связи:



Возможно также образование дисульфозэфира:



Сульфатирование насыщенных спиртов осуществляют при избытке сульфатирующего агента в 200 % от теоретического количества или 70-80 % по массе. При сульфатировании ненасыщенных спиртов количество серной кислоты превышает 60 % от массы спиртов. При этом глубина сульфатирования составляет не более 85 %.

Сульфатирование осуществляют при интенсивном охлаждении рассолом и перемешивании, необходимом для снятия диффузионных торможений и интенсификации теплопередачи.

При периодическом способе используют реактор с мешалкой, постепенно добавляя к кислоте спирт или олефин. При этом реакционная смесь, как и при синтезе любых ПАВ, загустевает, что затрудняет ее перемешивание и охлаждение. При непрерывном синтезе применяют каскады реакторов с мешалками, шнековые аппараты и др.

Технологическая схема производства моющего средства на основе алкилсульфата изображена на рис. 19.

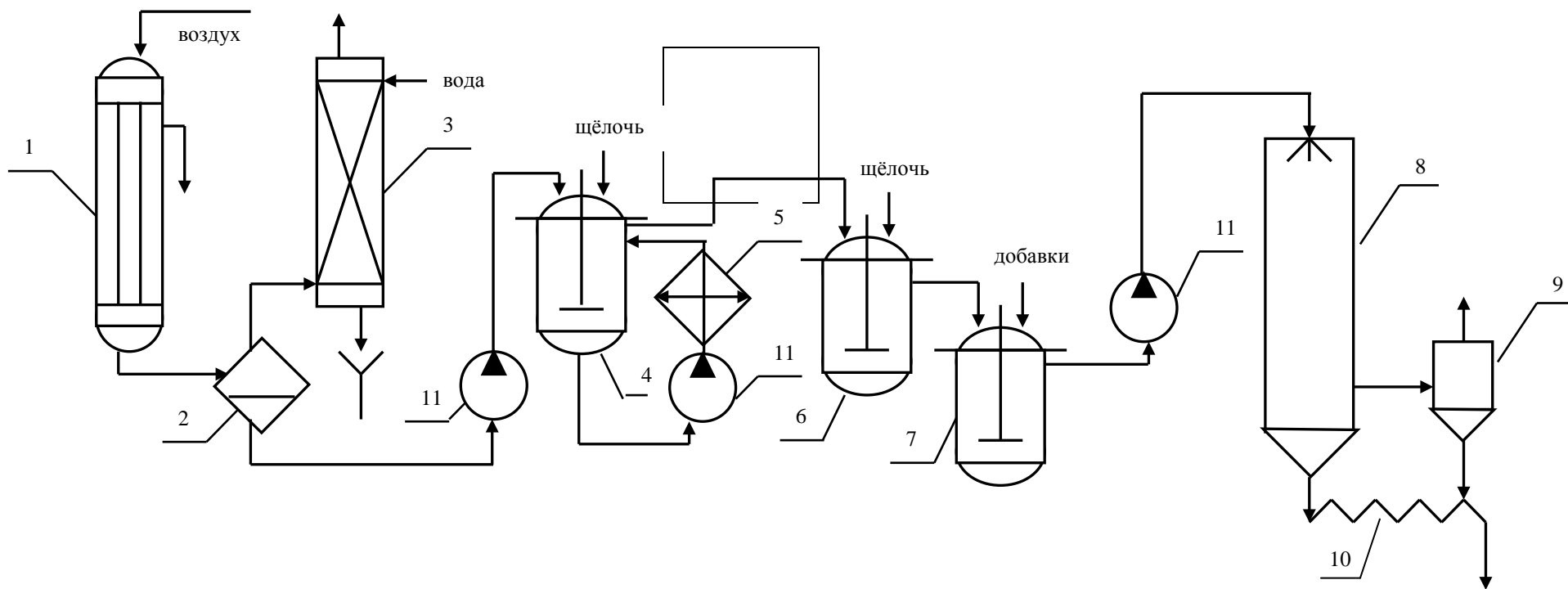


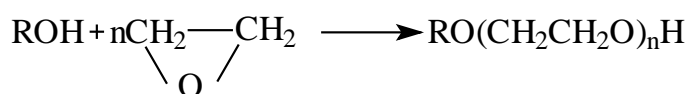
Рисунок 19. Технологическая схема получения моющего средства на основе алкисульфата: 1 – реактор, 2 – сепаратор, 3 – абсорбер, 4, 6 – нейтрализатор, 5 – холодильник, 7 – смеситель, 8 – сушилка, 9 – циклон, 10 – шнек, 11 – насос.

7.4. Неионогенные поверхностно-активные вещества

Неионогенные ПАВ (**НПАВ**) содержат длинную гидрофобную алкильную группу, присоединенную к высокополярной нейтральной группе. Полярная группа должна быть достаточно гидрофильной, чтобы гидрофобная группа могла «войти» в водный раствор.

Неионогенные ПАВ имеют общую формулу: $R-X(CH_2CH_2O)_nH$. Здесь R – алкил; X – может быть атомом кислорода, азота, серы или функциональной группой $-COO-$, $-CONH$, $-C_6H_4O-$.

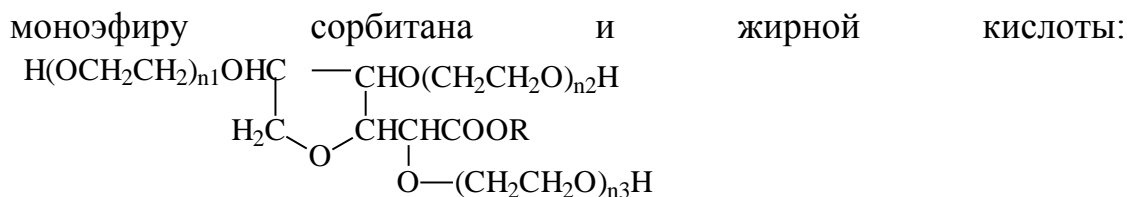
Многие соединения, содержащие подвижный водород (кислоты, спирты, фенолы, амины), конденсируясь с оксидом этилена, приводят к получению НПАВ:



НПАВ в зависимости от того, какие исходные вещества послужили основой получения их полигликолевых эфиров можно разделить на одиннадцать групп, различающихся строением гидрофобной части молекулы:

1. Спирты – предельные и непредельные, первичные, вторичные, циклические – $RO(CH_2CH_2O)_nH$;
2. Карбоновые кислоты – $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$;
Алкилфенолы $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$ и алкилнафтолы $RC_{10}H_8O(CH_2CH_2O)_nH$;
3. Амины $H(CH_2CH_2O)_nRN(CH_2CH_2O)_nH$, амиды $RCONH(CH_2CH_2O)_nH$,

$$H(CH_2CH_2O)_n-N \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{RC}=\text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{---} \text{CH}_2$$
 имидазолины ;
4. Меркаптаны $H(CH_2CH_2O)_nRSO_2N(CH_2CH_2O)_mH$ и сульфамиды $RS(CH_2CH_2O)_nH$;
5. Полимеры, этилен- и пропиленгликоли: плуроник – $H(CH_2CH_2O)_x(C_3H_6O)_n(CH_2CH_2O)_yH$, тетраник – $(H(CH_2CH_2O)_y(C_3H_6O)_x)_2NCH_2CH_2N(H(CH_2CH_2O)_y(C_3H_6O)_x)_2$;
6. Алкилацетиленгликоли $H(OCH_2CH_2)OR'CR''C\equiv CR''CR'O(OCH_2CH_2)H$;
7. Эфиры фосфорной кислоты – $(RO)_2POO(CH_2CH_2O)_nH$;
8. Эфиры пентаэритрита – $(RCOCH_2)_yC(CH_2O(CH_2CH_2O)_xH)_z$; $z + y = 4$.
9. Кремнийорганические НПАВ (например, аддукты диметилполисилоксанов).
10. Продукты конденсации глюкозидов с жирными спиртами, карбоновыми кислотами и оксидом этилена. К этому классу можно отнести группу твинов – продуктов присоединения оксида этилена к



Оксиэтилированные спирты. Наиболее распространенными НП АВ являются оксиэтилированные спирты (ОС) с общей формулой: $RO(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где R – гидрофобный радикал, n – число присоединенных молей оксида этилена.

ОС получают путем присоединения оксида этилена к соответствующим спиртам. Процесс ведут при 140 - 150 °С в присутствии 0,5 % раствора NaOH. Реакция присоединения оксида этилена к спиртам носит нуклеофильный характер и протекает по механизму $S_{\text{N}2}$.

Промышленность выпускает ОС в виде смеси гомологов C_{10} - C_{16} со среднестатистическим числом присоединенных молей оксида этилена. Для получения индивидуальных ОС с целью изучения коллоидно-химических свойств либо для применения в особо важных условиях можно использовать метод Вильямсона. Для этого в качестве спиртов берут индивидуальные гомологи, к которым присоединяют индивидуальные полигликоли.

Оксиэтилированные алкилфенолы (ОАФ). ОАФ являются весьма важными и распространенными представителями НП АВ. Общая формула $RC_6H_4O(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$, где R – гидрофобный углеводородный радикал C_6 – C_{10} , n – число присоединенных молей оксида этилена.

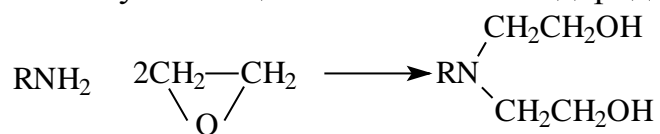
Алкилфенолы получают реакцией алкилирования фенолов алкенами или хлоралканами в присутствии катализаторов – бензолсульфокислоты или катионообменных смол. Катализаторы оксиэтилирования – едкие щелочи и метилат натрия. Применение метилата натрия позволяет снизить температуру реакции на 40-50 °С и уменьшить протекание нежелательных реакций образования ПЭГ. Оксиэтилирование в этих условиях идет уже при 90-100 °С.

В промышленных условиях получают смеси различных полиэтиленгликолевых эфиров со среднестатистическим числом присоединенных групп оксида этилена.

Эфиры. Эфиры, которые являются полноценными неионогенными ПАВ, получают взаимодействием жирных кислот с соответствующими спиртами в присутствии катализаторов, таких, как сильные кислоты – H_2SO_4 , HCl . К таким веществам, например, относят: пентол, Т-2 (неполные эфиры глицерина), спен (эфиры сорбитана и жирных кислот).

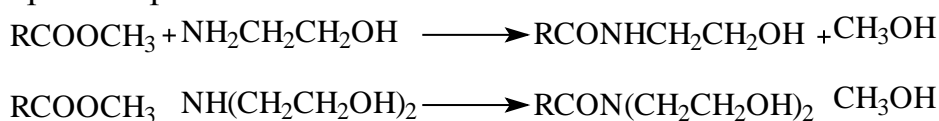
Алкиламины. Реакцию аминов (первичных, вторичных и третичных

и их реакционноспособных производных) с оксидом этилена впервые описали Шэлер и Виттвер в 1934 г. При присоединении оксида этилена к первичным аминам могут замещаться оба атома водорода у азота:



Исходный алкиламин более реакционноспособный, чем его оксиэтилированные производные, поэтому вначале весь алкиламин превращается в аминоспирт, а затем идет рост полигликолевых цепей. Катализаторами оксиэтилирования алкиламинов являются метилат и этилат натрия, едкие щелочи и кислоты Льюиса. Для получения НП АВ необходимо к аминам присоединить не менее 6 молекул оксида этилена.

Алкилоламиды. Наиболее распространенными и важными классом среди азотсодержащих НП АВ являются алкилоламиды жирных кислот. Эти вещества, обладая рядом ценных свойств, находят применение в косметике, в рецептурах жидких моющих средств и как промежуточные продукты для ряда других классов ПАВ. Наиболее простым и эффективным способом получения алкилоламидов является реакция между эфирами карбоновых кислот и этаноламинами:



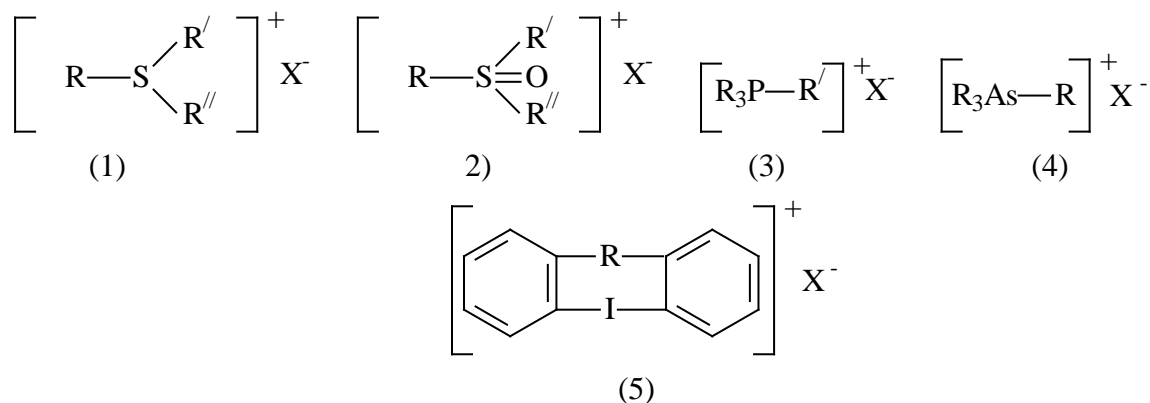
Оксиды аминов. N-оксиды третичных аминов начали внедрять в промышленную практику сравнительно недавно. Они обладают рядом ценных свойств и получаются сравнительно легко. N-оксиды алкилдиметиламинов синтезируют, проводя последовательно реакции образования третичных аминов с последующим окислением соответствующих третичных аминов различными окислителями.

Третичные амины получают методами, принятыми при синтезе амфолитных (бетаинов) и катионных ПАВ. В качестве окислителей используют пероксид водорода, органические пероксокислоты, гидропероксиды или озон. Наиболее распространенным окислителем, позволяющим получить почти полную конверсию аминов, является 30-45% раствор пероксида водорода.

7.5. Катионные поверхностно-активные вещества

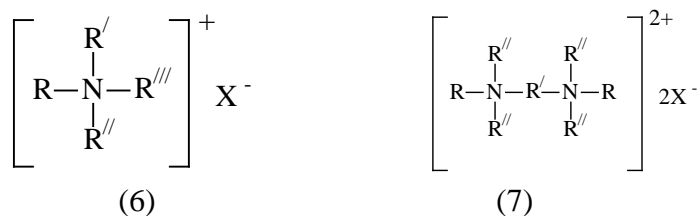
Катионными ПАВ (**КПАВ**) называют такие вещества, которые диссоциируют в водных растворах с образованием поверхностно-

активного катиона с гидрофобной цепью. В молекуле катионных ПАВ гидрофобная алкильная цепь присоединена к положительно заряженной гидрофильной группе $[RC_6H_4CH_2N(CH_3)_3]^+Cl^-$ (т.е. поверхностно-активными свойствами обладает катион). В роли аниона чаще всего выступают галогены, но могут быть и анионы серной и фосфорной кислот. К катионным ПАВ в основном относят азотсодержащие соединения, но в последние годы получили практическое развитие КПАВ, не содержащие азота: соединения сульфония (1) и сульфоксония (2), фосфония (3), оксония (4), иодония (5):

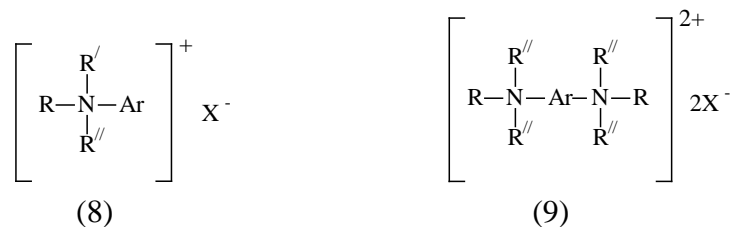


Азотсодержащие КПАВ можно разделить на шесть основных групп:

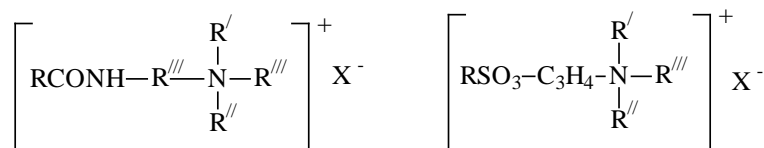
- Соли аминов
- Моно- (6) и бисчетвертичные (7) аммониевые основания с алкильными цепями алифатической структуры



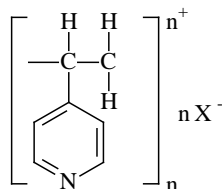
- Моно- (8) и бисчетвертичные (9) аммониевые основания со смешанными алкильными цепями алифатической и ароматической структур



- Четвертичные аммониевые основания с различными функциональными группами, в гидрофобной цепи:

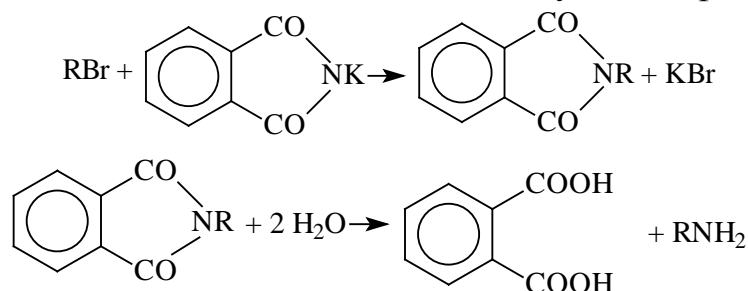


- Моно- и бисчетвертичные аммониевые основания с атомом азота в гетероциклическом кольце. Эта группа соединений объединяет сотни катионных ПАВ, имеющих промышленное значение. Приводим важнейшие из них: соединения пиридина, хинолина, фталазина, бензимидазола, бензтиазола, бензотриазола, производные пирролидина, производные имидазола, пиперазина, морфолина, тиаморфолна, пиперидина, бензоксазина и др.
- Полимерные КПАВ, среди которых наибольшее распространение получил поливинилпиридиний галогенид:

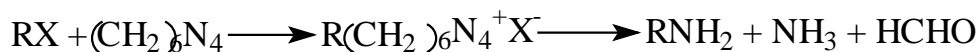


КПАВ приобрели промышленное значение начиная с 1935 г., когда были открыты их бактерицидные свойства. В настоящее время их применяют еще и как антистатик, смягчители текстиля, предохранители от коррозии, пеногасители, фотореагенты, присадки и т. д.

Основной процесс синтеза четвертичных солей аммониевых оснований — кватернизация третичных алкиламинов. Классический путь синтеза первичных алкиламинов взаимодействием алкилхлоридов с аммонием приводит к получению смеси из первичных, вторичных и третичных алкиламинов, которые не всегда удается разделить ректификацией. Проще первичные алкиламины получить по реакции Габриэля, (действием алкилгалогенида на калийную соль фталимида):



или по Делижину (реакцией алкилгалогенида с гексаметилентетрамином):



В промышленных условиях наибольшее распространение в мировой практике имеет метод получения четвертичных аммониевых солей (ЧАС) из природных или синтетических кислот – это аммонолиз кислот в нитрилы и гидрирование нитрилов в первичные амины (в присутствии никеля или рения, в качестве катализатора).

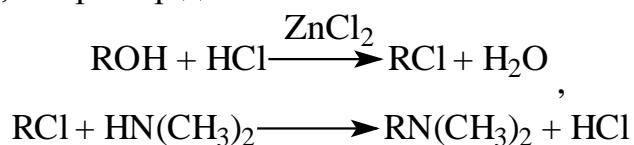
Вторичные амины могут быть получены из нитрилов без избытка аммиака. Однако более экономичным способом является превращение нитрилов сперва в амины при низкой температуре, а затем путем деаммонизации — во вторичные амины с помощью медно-хромового катализатора.

Вторичные амины являются главным продуктом реакции в запаянной трубке между алкилхлоридом и аммиаком.

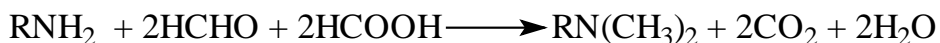
Симметричные вторичные амины мало применяются и не получили промышленного развития. Большее значение имеют несимметричные вторичные амины.

Для производства КПАВ типа солей четвертичных аммониевых оснований первостепенное значение имеют процессы получения несимметричных третичных жирных аминов. Промышленное значение имеют три основных способа синтеза этих аминов.

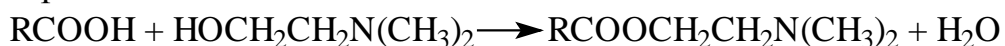
1. Классическим способом является конверсия алифатического спирта соляной кислотой в присутствии хлорида цинка в соответствующий алкилгалогенид, который затем реагирует с вторичным амином, например диметиламином:



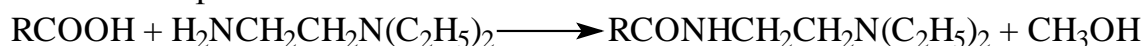
2. Вторым классическим способом получения третичных аминов является реакция Лейкарта. Она заключается в алкилировании первичного жирного амина смесью из формалина и муравьиной кислоты:



3. Достаточно широко распространены методы получения третичных аминов с промежуточными функциональными группами, которые затем кватернизируются обычными способами. Например, сложные эфиры диметиламиноэтанола получают нагреванием карбоновой кислоты с аминспиртом:

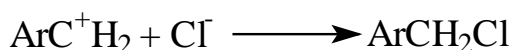
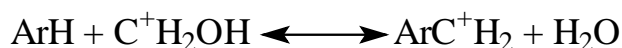
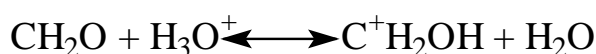


Большой практический интерес представляет способ получения карбамоилалкиламинов взаимодействием карбоновой кислоты с диметиламинопропиламином:



Ацилирование проводят в избытке жирной кислоты и полученный карбамоилалкиламин кватернизируется диметилсульфатом.

Хлорметилирование бензола обычно удается осуществить без катализатора; для этого достаточно обработать бензол смесью формальдегида и концентрированной соляной кислоты. В присутствии хлорида цинка реакция протекает полнее. Реакция осуществляется по схеме:



Полученные таким образом продукты не содержат хлора в ароматическом ядре. Следует отметить, что бензилхлориды являются сильными лакриматорами, что затрудняет работу с ними.

7.6. Амфотерные поверхностно-активные вещества

Амфотерными (амфолитными) ПАВ (**АмПАВ**) называют вещества, содержащие в молекуле гидрофильный радикал, способный быть акцептором или донором протона в зависимости от рН раствора. АмПАВ содержат в молекуле одну или несколько щелочных и кислотных групп. В зависимости от рН они могут проявлять свойства катионных или анионных ПАВ. При некоторых значениях рН, называемых изоэлектрической точкой, молекулы АмПАВ существуют как дипольные сбалансированные ионы. Значение рН изоэлектрической точки может колебаться в широком интервале, в зависимости от констант ионизации данного АмПАВ.

В общем виде АмПАВ могут быть представлены формулой: $K-R-O^+$, где R – углеводородный радикал, обычно C_9-C_{19} ; O^+ – основная группа; K^- – кислотная группа.

В изоэлектрической точке заряды равны, и молекула АмПАВ представляет собой цвиттерион. Кислотные и основные константы ионизации истинных АмПАВ весьма низкие и не сильно отличаются. Такие вещества сравнительно редки. Чаще всего встречаются катионно-

ориентированные цвиттерионные ПАВ (**ЦПАВ**) и анионно-ориентированные ЦПАВ. Катионной группой обычно служат первичная, вторичная или третичная аминогруппы, пиридиновая или имидазолиновые группы. Принципиально вместо азота могут быть сера, фосфор, мышьяк и т. д. В качестве анионных групп применяют карбоксильную, сульфонатную, сульфозэфирную и фосфатные группы.

По химическому строению и по некоторому сходству в поведении АмПАВ можно разделить на пять основных видов.

1. Алкиламинокарбоновые кислоты (**ААКК**) $RNH(CH_2)_nCOOH$ (алкильный радикал амина обычно прямоцепочечный, а между аминной группой и карбоксильной радикал иногда имеет разветвленный характер); алкиламинофенилкарбоновые кислоты $RNHC_6H_4COOH$; ААКК с первичной, вторичной и третичной аминогруппами — $RCH(NH_2)COOH$, $RCH(NHR')COOH$, $RN(CH_3)CH_2COOH$; ААКК с промежуточной гидроксильной группой, с эфирной, сложноэфирной, амидной, сульфоамидной группами; ААКК с двумя и более амино- и аминодогруппами; ААКК с несколькими аминными и гидроксильными группами.

2. Алкилбетаины (**АБ**) представляют собой наиболее интересный раздел цвиттерионных ПАВ. Их можно разделить на следующие группы:

- С-алкилбетаины $RCH(N^+(CH_3)_3)COO^-$ и N-алкилбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$;
- сульфо- $RC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_3^-$, сульфит- $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_2^-$ и фосфатбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2OPO_3^-$;
- амидобетаины $RCONH(CH_2)_3N^+(CH_3)_2COO^-$;
- оксиэтилированные бетаины $RN^+((CH_2CH_2O)_pH)((CH_2CH_2O)_qH)CH_2COO^-$;
- другие цвиттерионные ПАВ: $RCONN^+(CH_3)_3$, $RNH(N^+H_2)OCCH_2CH_2SO_3^-$.

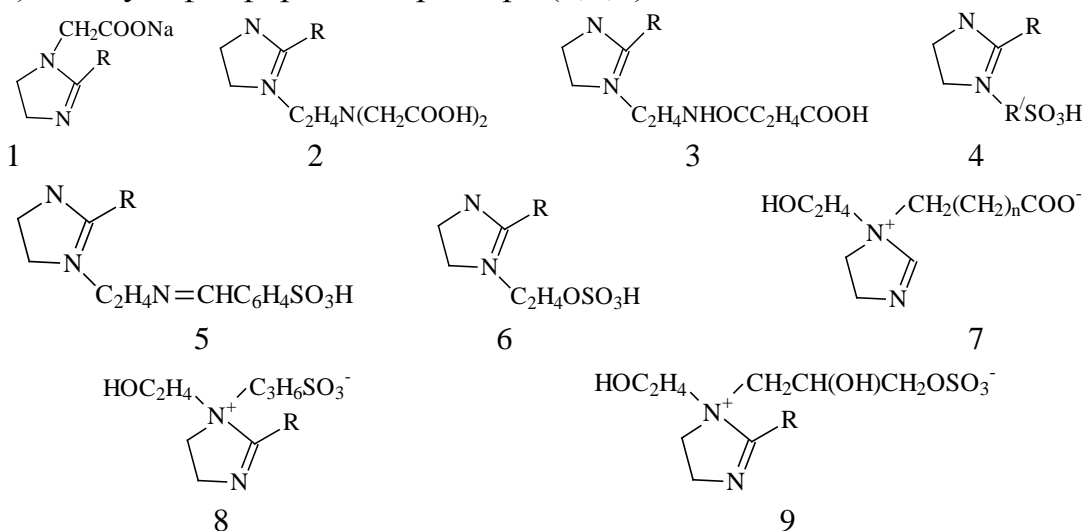
3. Производные алкилимидазолинов. Наиболее характерной структурой имидазолиновых АмПАВ (**ИмАмПАВ**) является такая, в которой анионные и катионные группы приблизительно равносильны:



здесь R - углеводородный радикал C₇-C₁₇; R'-H, Na, CH₂COOMe.

ИмАмПАВ являются производными 4,5-дигидро-1,3-диазола или 4,5-дигидроимидазола. По структуре и методам синтеза их можно

разделить на два основных класса — небетаинные и бетаинные, каждый из которых включает соединения карбоксилатного (1,2,3), сульфо- (4,5,6) или сульфэфирного характера (7,8,9).

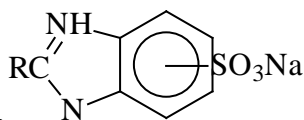


Сбалансированность ионизирующих групп обеспечивает этим соединениям хорошие санитарно-гигиенические и коллоидно-химические свойства.

4. Алкиламиноалкансульфонаты, -сульфаты (АААС). Анионно-ориентированные ЦПАВ легко переходят в цвиттерионную форму, что позволяет легко выделять их в чистом виде. Константа ионизации кислотной группы гораздо больше, чем основной, поэтому они применяются в щелочной среде. Однако в случае нескольких основных групп и при наличии рядом с кислотной других гидрофильных групп они по свойствам и областям применения сходны с другими амфолитными ПАВ и обладают бактерицидным действием. В зависимости от констант ионизации их можно разделить на группы:

- соли АААС₁ – $RN(R')R''SO_3Me$;
- соли АААС₂ – $RN(R')R''OSO_3Me$;
- в) производные ароматических аминосульфокислот – $RN(R')C_6H_4SO_3Me$;

аминосурьфонаты с атомом азота в



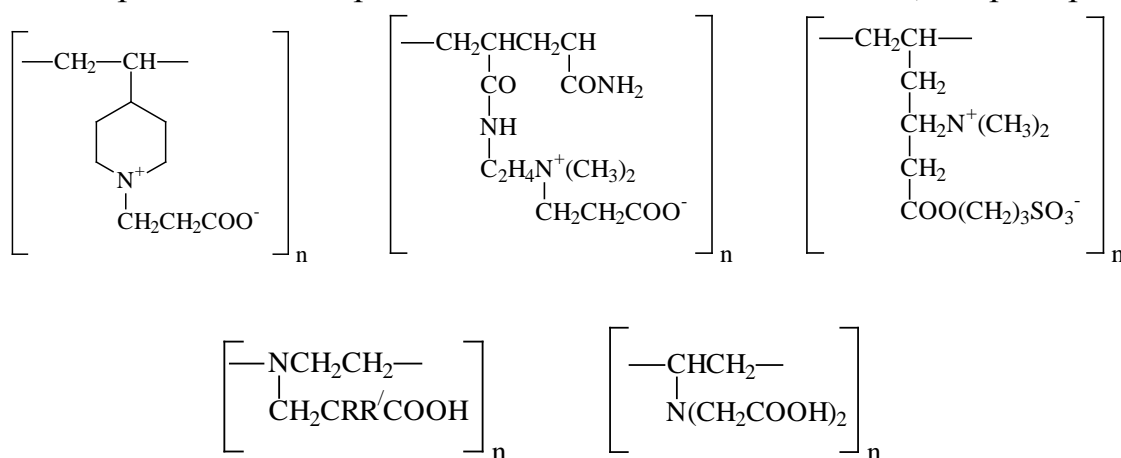
гетероциклах ;

- другие аминосоединения: фосфаты $RN(R')R''OP(O)(OH)_2$ (здесь R — длинный углеводородный радикал; R' — короткий углеводородный радикал; R'' — короткий двухвалентный радикал);
- аминокислоты с двумя кислотными группами — $RN(CH_2CH_2SO_3Na)_2$. Их отличием является хорошая способность

диспергировать кальциевые мыла и устойчивость к солям жесткости воды.

5. Полимерные амфолитные ПАВ (**ПАмПАВ**), которые можно разделить на три основные группы:

- природные (белки, протеины, нуклеиновые кислоты);
- модифицированные природные (сульфатированный хитин; продукты последовательной ступенчатой конденсации аминов, формальдегида, альбумина и жирных кислот; производные целлюлозы, полученные введением карбоксильных и диэтанол-аминоэтильных групп);
- синтетические (в молекулах которых сочетаются структурные признаки всех приведенных выше классов АмПАВ, например:



АмПАВ представляют собой наименее распространенную в промышленности группу ПАВ. В настоящее время их применяют преимущественно для получения косметических препаратов. Тем не менее динамика роста их производства свидетельствует о том, что у них наибольшие перспективы развития. В 1983 г в общем расходе ПАВ на косметические цели АмПАВ составили около 27 % и ежегодный рост их производства непрерывно увеличивается. Основными преимуществами амфолитных ПАВ перед традиционными являются удовлетворительные санитарно-гигиенические свойства (низкая токсичность, слабое раздражающее действие на кожу, высокая биоразлагаемость), высокие антистатические свойства, возможность создания на их основе бесфосфатных моющих средств и др. АмПАВ хорошо совмещаются в композициях почти со всеми известными ПАВ и обладают слабым бактерицидным действием. Химическое строение АмПАВ предусматривает наличие в их структуре многих разнохарактерных функциональных групп и возможность построения их в различных комбинациях. При этом малейшие изменения в структуре отражаются на химических и коллоидно-химических свойствах. Поэтому при

появлении новых направлений в применении ПАВ и исследовании возможностей получения препаратов с заданными свойствами АмПАВ являются наиболее перспективными.

7.7. Основные области применения ПАВ

ПАВ находят широкое применение в промышленности, сельском хозяйстве, медицине и быту. Их используют во многих технологических процессах химических, нефтехимических, химико-фармацевтических, пищевой и парфюмерной промышленности. Применяют для гидротранспорта высоковязких и высокозастывающих нефтей и нефтепродуктов, а также для очистки трубопроводов и емкостей; в качестве присадок, улучшающих качество нефтепродуктов; как флотореагенты (при флотационном обогащении полезных ископаемых); антистатиками, смягчителями текстиля, пеногасителями, компоненты гидроизоляционных и антикоррозионных покрытий и т.д. ПАВ облегчают механическую обработку металлов и других материалов, повышают эффективность процессов диспергирования жидкостей и твердых тел. Незаменимы они как стабилизаторы высококонцентрированных дисперсных систем (суспензий, паст, эмульсий, пен). Кроме того, они играют важную роль в биологических процессах и вырабатываются для "собственных нужд" живыми организмами. Так, поверхностной активностью обладают вещества, входящие в состав жидкостей кишечного-желудочного тракта и крови животных, соков и экстрактов растений.

Но одной из самых важнейших областей потребления ПАВ является производство мыл и синтетических моющих средств (СМС) для технических и санитарно-гигиенических нужд.

7.7.1. ПАВ как моющие средства

Процесс удаления загрязнений с поверхности различных твердых тел – будь то текстильный материал, металлическая деталь или наши руки – является одной из основных функций ПАВ. В моющем процессе наблюдается ряд физико-химических явлений: адсорбция, смачивание, эмульгирование, стабилизация.

В большинстве случаев загрязнения представляют собой неполярные соединения: масла, жиры и т. п. Неполярные загрязнения не смачиваются водой. При введении в водный раствор молекул ПАВ они адсорбируются на поверхности загрязнения, ориентируются при этом таким образом, что к неполярной поверхности обращены неполярные

«хвосты», тогда как полярные «головы» «торчат» в водной фазе (рис. 21).

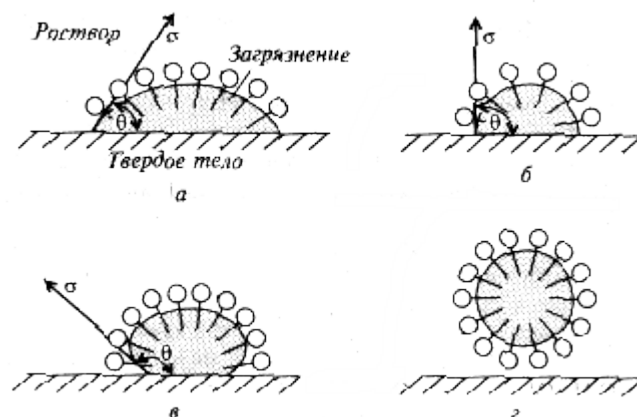


Рис. 21. Механизм удаления загрязнений с поверхности твердого тела в растворах ПАВ: а – начало смачивания; б, в – увеличение угла смачивания; г – переход частиц загрязнений в раствор

Из-за уменьшения поверхностного натяжения раствор смачивает загрязнение, проникает в трещины и поры. Капли загрязнения стягиваются, снижается сцепляемость частиц загрязнения. При механическом воздействии угол смачивания увеличивается, и в конце концов частицы загрязнения переходят в раствор.

Молекулы ПАВ адсорбируются на загрязнениях и отмытой поверхности, что препятствует укрупнению и осаждению частиц на чистой поверхности. В результате частицы загрязнителя стабилизируются во взвешенном состоянии в растворе и удаляются вместе с ним.

7.7.2. ПАВ как эмульгаторы

Если две несмешивающиеся жидкости, например подсолнечное масло и воду, непрерывно в течение продолжительного времени смешивать между собой, то образуется эмульсия одной жидкости в другой. После прекращения смешивания эти две фазы разделяются, т. к. это состояние неустойчиво. Однако в присутствии небольшого количества ПАВ при перемешивании устойчивость эмульсии резко увеличивается, говорят, она стабилизируется.

Эмульсии подразделяются на два типа: «масло в воде» (м/в) и «вода в масле» (в/м). В первом случае масляная фаза диспергирована в воде. Масло в ней является дисперсной фазой, а вода – дисперсионной средой. Примером может служить молоко. В эмульсии «вода в масле» – наоборот. Стабилизирующее действие ПАВ объясняется

существованием различных натяжений между дисперсной фазой и дисперсионной средой (рис. 22).

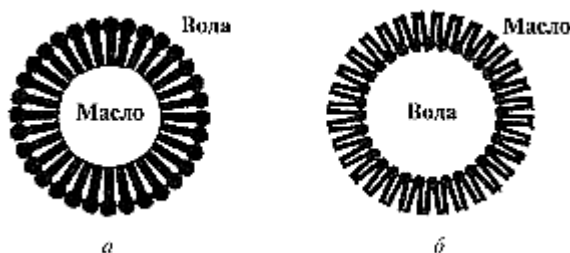


Рис. 22. Строение эмульсии типов «масло в воде» (а) и «вода в масле» (б)

Такие ПАВ, как натриевые соли жирных кислот (мыла), лучше растворяются в воде, чем в органических растворителях – углеводородах, и способны стабилизировать эмульсии типа «масло в воде». Интересно, что в некоторых случаях эмульсию «масло в воде» можно превратить в эмульсию «вода в масле» за счет добавления большого количества вещества, являющегося дисперсной фазой, а также при добавлении различных ПАВ. В частности, при добавлении поливалентного катиона к эмульсии «масло в воде», стабилизированной алкилкарбоксилатом натрия, образуется соль этого катиона, но поскольку эта соль плохо растворяется в воде и хорошо – в масле, то происходит обращение в эмульсию «вода в масле».

Примеров использования эмульсий много. Так, при разрушении эмульсии молочных сливок получают сливочное масло. В состав крови входит эмульсия, дисперсной фазой которой являются эритроциты, а в качестве эмульгаторов выступают белки. Лекарственные препараты часто представляют собой эмульсии. Эмульгирование имеет место при обезвоживании сырой нефти, производстве нефтепродуктов, для получения смазочных веществ и в других технологических процессах.

7.7.3. ПАВ как пенообразователи

Пены – это системы, которые состоят из газов, диспергированных в жидкостях (газовые эмульсии) и в твердых телах (твердые пены). Пены образуются только при смешивании нескольких веществ с различным поверхностным натяжением. Однако устойчивые пены получают только с веществами, у которых существенно снижено поверхностное натяжение. При этом количество растворенного вещества, необходимого для образования пены, может быть незначительным.

Пены приготавливают, например, диспергированием газа в жидкости, высвобождением газа, растворенного в жидкости под давлением; разбрызгиванием жидкости. В пене образуются пузырьки

газа, разделенные стенками, между которыми находятся два слоя ПАВ (рис. 23), а во влажной пене – и пленка жидкости.

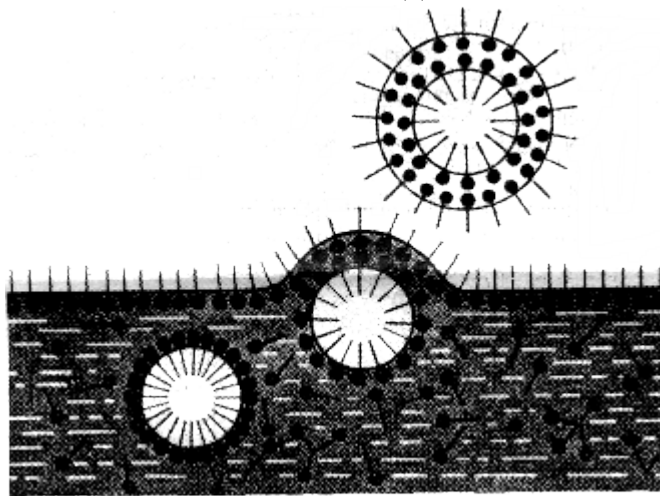


РИС. 23. СХЕМА ОБРАЗОВАНИЯ ГАЗОВОГО ПУЗЫРЬКА

Существует много критериев, характеризующих пенообразующую способность ПАВ: объем, кратность, устойчивость. Образование пены может иметь как положительное, так и отрицательное значение. Для предотвращения образования пены или ее разрушения используют опять-таки ПАВ по принципу «клин клином выбивают». Эти ПАВ-пеногасители действуют за счет устранения «залечивающего» эффекта Марагони, для чего используются вещества с очень высокой поверхностной активностью и обеспечивающие низкое поверхностное натяжение. Концентрация ПАВ на поверхности должна быть строго постоянной, поэтому пеноразрушающие соединения обычно представляют собой вещества с низкой растворимостью.

7.7.4. ПАВ во флотационных процессах

Как известно, вместе с ценной рудой находится значительное количество пустой породы. Для отделения ценной части породы от балласта руда обогащается до начала металлургических процессов. Обогащение основывается на различной смачиваемости частей руды растворами ПАВ, способности минералов прилипать к воздушным пузырькам и прочно удерживаться там. Для проведения такой операции на обогатительных фабриках руду измельчают, готовят ее взвесь в растворах, содержащих вспениватели и другие компоненты. Затем через эту взвесь продувают воздух. К образующимся пузырькам прилипают частицы, плохо смачиваемые водой. Пузырьки увлекают частицы такой руды, образуя на поверхности пену, содержащую выделенный

обогащенный минерал. Пустая порода остается на дне флотационной машины.

Кроме флотации пены находят широкое применение при тушении пожаров, приготовлении различных косметических препаратов, в качестве теплоизоляторов в строительстве, печатных красок для тканей и др.

7.7.5. Антистатические ПАВ

Статическое электричество образуется почти всегда при разделении поверхностей, например волокон. Оно зависит от сродства материала к заряду данной полярности. Каждый материал имеет свое сродство, и при разделении этих материалов образуется заряд на поверхностях. Это может происходить и со схожими материалами, тонкая структура которых не одинакова. Проблемы, вызванные статическим электричеством, можно уменьшить нанесением на материалы ПАВ, способных сделать волокна проводящими. Чаще всего для этого используют катионоактивные ПАВ с оксиэтиленовыми и гидроксильными группами, которые поглощают влагу. После адсорбции этих веществ волокно способно поглощать воду, а кроме того, катионы этих ПАВ также способны к электрической проводимости.

7.7.6. Малорастворимые ПАВ

Малорастворимые ПАВ используют в качестве присадок к нефтепродуктам (топливам, маслам, смазкам), ингибиторам коррозии металлов на автомобилях и других механизмах.

Мировое производство ПАВ постоянно возрастает, причём доля неионных и катионных веществ в общем выпуске всё время увеличивается. В зависимости от назначения и химического состава ПАВ выпускают в виде твёрдых продуктов (кусков, хлопьев, гранул, порошков), жидкостей и полужидких веществ (паст, гелей). Особое внимание всё больше и больше уделяется производству ПАВ с линейным строением молекул, которые легко подвергаются биохимическому разложению в природных условиях и не загрязняют окружающую среду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Теддер Дж., Нехватал А., Джуэбб А. Промышленная органическая химия. – М.: Мир, 1977. – 702 с.
- 2) Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: Учебное пособие для вузов / С. А. Ахметов. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.
- 3) Мановян А.К. Технология первичной переработки нефти и природного газа. – М.: Химия, 2001. – 568 с.
- 4) Семчиков Ю. Д. Высокомолекулярные соединения: Учебное пособие для студентов вузов / Ю. Д. Семчиков. – М.: Академия, 2003. – 367 с.
- 5) Говарикер В.В. и др. Полимеры. – М.: Химия, 1990. – 396 с.
- 6) Роговин З.А. Основы химии и технологии производства химических волокон. Учебное пособие: в 2-х томах. – М.: Химия, 1987. Т. 1. – 518 с., Т. 2. – 343 с.
- 7) Догадкин В.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров. – М.: Химия, 1981, – 374 с.
- 8) Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов. – М.: Химия, 1981.–368 с.
- 9) Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. – М.: Химия, 1982.–200 с.
- 10) Петрова А. П. Клеящие материалы: Справочник. / Под ред. Е.Н. Каблова и С. В. Резниченко. – М.: Каучук и резина, 2002.—196 с.
- 11) Вредные химические вещества. Углеводороды. Галогенпроизводные углеводородов. / Под ред. Филова В.А. – М.: Республика, 1990. – 206 с.
- 12) Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. – М.: Химия, 1988. – 588 с.
- 13) Белов П.С. Технология нефтехимического синтеза. – М.: Москва, 1992. – 300 с.
- 14) Поверхностно-активные вещества Справочник. / Под редакцией А.А. Абрамзона, Г.М. Гаевого. – Л.: Химия, 1979. – 376 с.
- 15) Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учебное пособие для вузов. / Под ред. А.А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988 – 200 с.
- 16) Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза. – М., 1973. – 150 с.
- 17) Huggins J. Frigorigenes perdues // Australian Journal of Refrigeration, Air Conditioning and Heating. – 1974. – 28 № 8. – P. 28, 37-39, 50.

- 18) Calm J.M., Domanski P.A. R-22 - Replacement Status // ASHRAE Journal. – 2004. – 46 № 8. – P. 29-39.
- 19) Харлампиди Х. Э. Проблема сырья в обстановке истощения природных ресурсов // Соровский образовательный журнал. – 1999. – № 1. – С. 41–46.
- 20) Старостин В. И. Минерально – сырьевые ресурсы в третьем тысячелетии // Соровский образовательный журнал. – 2001. – Т. 7. – № 6. – С. 48–55.
- 21) Сергиенко В. И. и др. Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречихи // Российский химический журнал. – 2004. – № 3. – С. 116–124.
- 22) Данилов А. М. и др. Альтернативные топлива: достоинства и недостатки. Проблемы применения // Российский химический журнал. – 2003. – № 6. – С. 4–11.
- 23) ПАВ и моющие средства Шварц А., Пери Дж., Берч Дж. М.: Изд. ИЛ. 1960
- 24) Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства. – М.: Химия, 1965 – 390 с.
- 25) Мельников Н.Н. Пестициды. – М.: Химия, 1987. – 712 с.

Людмила Станиславовна Сорока

Татьяна Николаевна Волгина

ПРОМЫШЛЕННАЯ ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Основной органический синтез

Учебное пособие

Научный редактор

кандидат химических наук, доцент В. В. Бочкарев

Редактор **И. О. Фамилия**

Подписано к печати

Формат 60x84/16. Бумага ксероксная.

Плоская печать. Усл. печ. л. 9,47. Уч. изд. л. **6,11.**

Тираж экз. Заказ . Цена свободная.

Издательство ТПУ. 634050, Томск, пр. Ленина, 30.