

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Томский политехнический университет»

Т. Н. Волгина, Л. С. Сорока

**ПРОМЫШЛЕННАЯ
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Учебное пособие

**Издательство ТПУ
Томск 2008**

УДК 667(075.8)
С 65

С 65 **Волгина Т. Н., Сорока Л. С.**
Промышленная органическая химия: учебное пособие. –
Томск: Изд-во ТПУ, 2008. – 154 с.

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

Пособие подготовлено на кафедре технологии основного органического синтеза и высокомолекулярных соединений, соответствует программе дисциплины и предназначено для студентов специальности 240401 «Химическая технология органических веществ» Института дистанционного образования.

УДК 667(075.8)

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом Томского политехнического университета

Рецензенты:

В. И. Берзин – кандидат химических наук,
директор ЗАО «Пластполимер – Томск»;

Н. А. Волосо жар – кандидат химических наук, заместитель директора по учебной работе Томского государственного промышленного колледжа.

© Томский политехнический университет, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

<u>СОДЕРЖАНИЕ.....</u>	<u>3</u>
<u>ВВЕДЕНИЕ.....</u>	<u>4</u>
<u>1. СЫРЬЕВАЯ БАЗА</u>	
<u>ПРОМЫШЛЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....</u>	<u>7</u>
<u>1.1. Сырье растительного и животного происхождения.....</u>	<u>7</u>
1.1.1. Животные и растительные жиры.....	8
1.1.2. Лесохимическое и растительное сырье.....	8
1.2. Углекислотное сырье.....	10
1.3. Нефтехимическое сырье.....	18
1.4. Газохимическое сырье.....	25
<u>2. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.....</u>	<u>28</u>
2.1. Основные понятия.....	28
2.2. Важнейшие пластические массы.....	42
2.3. Эластомеры.....	50
2.4. Химические волокна.....	57
<u>3. ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ</u>	
<u>И СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ.....</u>	<u>62</u>
3.1. Лакокрасочные материалы.....	62
3.2. Клеи и герметики.....	63
<u>4. ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ</u>	
<u>К ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ.....</u>	<u>66</u>
4.1. Стабилизаторы.....	66
4.2. Пластификаторы.....	72
<u>5. ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ</u>	
<u>(ФРЕОНЫ).....</u>	<u>76</u>
5.1. Теоретические основы фторирования	
галогенированных углеводородов.....	76
5.2. Номенклатура фреонов.....	78
5.3. Физико-химические свойства фреонов.....	78
5.4. Промышленные способы получения фреонов.....	79
5.5. Области применения фреонов.....	80
5.6. Влияние фреонов на окружающую среду.....	82
5.7. Перспективы замены фреонов.....	83
<u>6. ПЕСТИЦИДНЫЕ ПРЕПАРАТЫ.....</u>	<u>85</u>
6.1. Инсектициды.....	85
6.2. Гербициды.....	88
6.3. Фунгициды.....	89
6.4. Ретарданты.....	90
<u>7. ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА.....</u>	<u>91</u>
7.1. Строение и свойства поверхностно-активных веществ.....	91
7.2. Классификация и получение поверхностно-активных веществ.....	92
7.4. Основные области применения поверхностно-активных веществ	
.....	106

8. СИНТЕТИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ.....	109
8.1. Свойства и строение красителей	109
8.2. Классификация красителей.....	111
8.3. Методы получения красителей.....	112
8.4. Производство и применение синтетических красителей.....	120
9. ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ.....	123
10. ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	131
11. ДУШИСТЫЕ И ВКУСОВЫЕ ВЕЩЕСТВА.....	136
12. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ.....	143
12.1. Черно-белые термопроявляемые фотографические материалы.....	144
12.2. Цветные термопроявляемые фотографические материалы на основе органических солей серебра.....	147
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	151

ВВЕДЕНИЕ

Производство органических веществ зародилось в древности. Первоначально органические вещества 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.

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. Многотоннажное производство кокса послужило поводом для создания промышленности углехимического синтеза.

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 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 40-е годы XX столетия промышленность основного органического синтеза выделилась в самостоятельную отрасль. 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 производства сельскохозяйственной продукции и непрерывным ростом цен. 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 многообразна (см. рис. 1) и исчисляется многими сотнями тысяч и миллионами в год. Так, например, мировое производство двадцати продуктов этой отрасли превышает 1 млн т в год, а производство более чем ста продуктов достигает 200 тыс. т в год каждого.

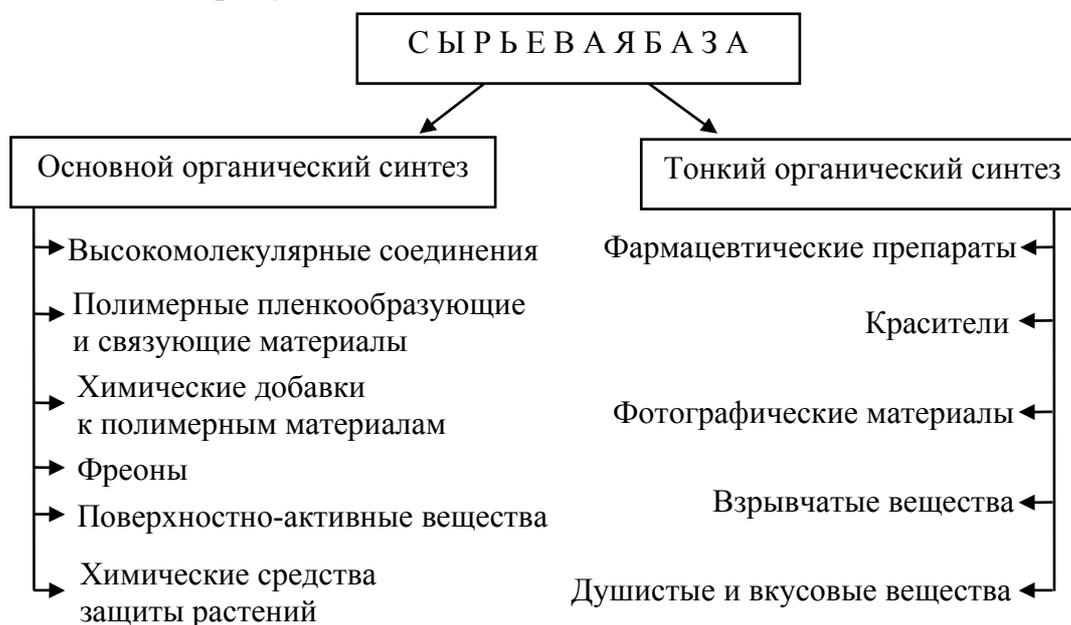


Рис. 1. Ассортимент продуктов промышленной органической химии

Производство органических веществ подразделяется:

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 углеводородов, спиртов, альдегидов, 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.

Важнейшими тенденциями развития промышленной органической химии, направленными на повышение экономической эффективности производства являются:

- создание новых технологических процессов, базирующихся на более доступном и дешевом сырье;
- повышение селективности процессов за счет оптимизации параметров, подбора высокоселективных катализаторов и аппаратуры;
- 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.

В последние десятилетия возникает вопрос о надвигающемся энергетическом кризисе, связанный в первую очередь с нехваткой нефти и природного газа, ресурсы которых являются ограниченными. Энергетический шок возродил интерес ученых и промышленников к использованию альтернативного нефти сырья, и здесь первое место, бесспорно, принадлежит углю.

Мировые запасы угля огромны, они, по различным оценкам, более чем в 50 раз превосходят нефтяные ресурсы, и их может хватить на сотни лет (табл. 1).

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	–

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.

1. СЫРЬЕВАЯ БАЗА ПРОМЫШЛЕННОЙ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

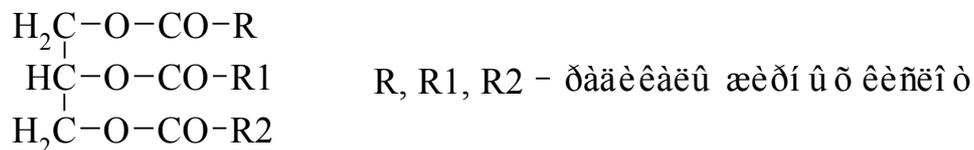
Сырьевая база промышленности органического синтеза включает в себя следующие источники сырья: сырье растительного и животного происхождения, твердые горючие ископаемые, нефть и природный газ.

1.1. Сырье растительного и животного происхождения

Отличительной особенностью данного вида сырья является непрерывная возобновляемость. Спрос на пищевые продукты и лес на мировом рынке настолько велик, что как химическое сырье они доступны отнюдь не в беспредельном количестве. В последние годы резко повысился интерес к многотоннажным возобновляемым отходам сельского хозяйства как к перспективному сырью для получения материалов, полезных человеку.

1.1.1. Животные и растительные жиры

Сырьевым источником растительного и животного происхождения являются жиры и масла, которые состоят из смешанных триглицеридов жирных кислот C_{16} и C_{18} общей формулы:



Наиболее часто в образовании жиров участвуют кислоты: стеариновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, пальмитиновая (гексадекановая) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$, олеиновая $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$.

Известно более 1300 различных природных жиров, которые по происхождению делят на животные и растительные (масла), отличающихся друг от друга составом и физико-химическими свойствами.

Большинство *животных жиров* имеют твердую или мазеподобную консистенцию. Растительные масла (кроме пальмовых) имеют жидкую консистенцию. 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, сложноэфирных смазочных материалов, низкотемпературных пластификаторов, в производстве нейлона-6,9.

Жиры растительные подразделяются на твердые (не содержащие летучих кислот – масло какао и содержащие летучие кислоты – кокосовое масло) и жидкие (содержащие оксикислоты с разным количеством двойных связей, высыхающие с разной скоростью, – тунговое, льняное, маковое и другие масла). Растительные жиры используются в пищевой промышленности, в производстве пленкообразователей, для изготовления мыла, для жирования кож, изготовления лекарственных препаратов.

1.1.2. Лесохимическое и растительное сырье

Древесина 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.

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).

Один из наиболее многотоннажных продуктов «химического использования» древесины – *древесная целлюлоза*. 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 древесины таких веществ, как *лигнин*, который используют как исходное сырье в производстве вискозных волокон. В процессе химической переработки древесины образуется ряд побочных продуктов (см. рис. 2): *сахаристые вещества* (пентозы, гексозы, ванилин), *смолы*, *терпены*, *скипидар*, *канифоль*, *талловое масло*, *дубильные вещества*, *эфирные масла* и др.

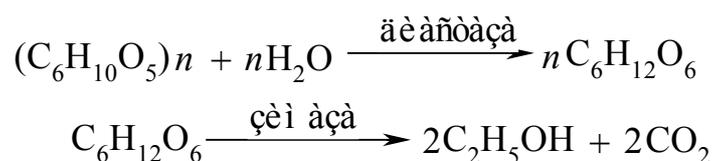
Натуральный каучук также является важным продуктом растительного происхождения. Его получают из млечного сока гевеи *Hevea brasiliensis*, родина которой – бассейн реки Амазонки в Южной Америке. Гевея растет очень быстро и в течение 6–7 лет дает значительные количества каучука, сбор которого на наиболее 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.

Сахаристые вещества в основном получают из сахарного тростника и сахарной свеклы. Маточный сироп тростникового сахара, остающийся после удаления кристаллов сахара, содержит 35–40 % сахарозы и 15–20 % инвертного сахара, т. е. глюкозы и фруктозы. А в маточном сиропе сахарной свеклы присутствует 48–52 % сахарозы и практически нет инвертного сахара. Оба вида маточников можно подвергать ферментации, при которой идет образование этанола.



Рис. 2. Химические продукты, получаемые из древесины

Крахмал заключает в себе основные энергетические ресурсы растений. Различные крахмалсодержащие продукты (зерно, картофель и др.) можно использовать в качестве исходного сырья для получения этанола, подвергая их ферментации:



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 XXI в. уголь станет одним из основных источников сырья для производства электроэнергии и химической переработки. В химической промышленности из угля получают продукцию свыше 200 наименований, в том числе смолы, лекарственные препара-

ты, 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* (торф, бурые и каменные угли, антрацит, горючие сланцы) и топлива искусственного происхождения – *синтетические* (каменноугольный, торфяной и нефтяной кокс, брикеты и угольная пыль).

Ископаемым твердым топливом называют естественные твердые горючие вещества органического происхождения, образовавшиеся из остатков отмерших растений и планктонов в результате бактериального воздействия. Например, превращение древесины в уголь протекает в следующем порядке: *дерево – торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит*. При этом происходит изменение состава органической массы (табл. 2).

Таблица 2

Состав органической массы углей

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, состоящий 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). В составе каменных углей установлено также наличие различных функциональных групп: гидроксильной (спиртовые и фенольные), карбонильной, карбоксильной и серосодержащих групп –SR и –SH.

Важнейшими характеристиками каменных углей являются: зольность, влажность, сернистость, выход летучих веществ, коксующесть.

Состав и классификация каменных углей. В РФ для каждого угольного бассейна принята своя классификация (стандарт). В табл. 3 приведена технологическая классификация одного из бассейнов, по которой они делятся на 7 классов.

Таблица 3

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	–

Процессы переработки твердого топлива – пиролиз, гидрогенизация, газификация.

Пиролиз твердого топлива (или сухая перегонка) – процесс нагревания твердого топлива без доступа воздуха. В зависимости от условий процесса и природы вторичных продуктов различают низкотемпературный пиролиз (*полукоксование при 500–580 °С*), используемый для получения искусственного жидкого (смола, полукоксы) и газообразного (горючий газ) топлива, и высокотемпературный пиролиз (*коксование при 900–1200 °С*), проводимый с целью получения кокса, горючих газов и сырья для химической промышленности. На рис. 3 представлена общая схема коксохимического производства.

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

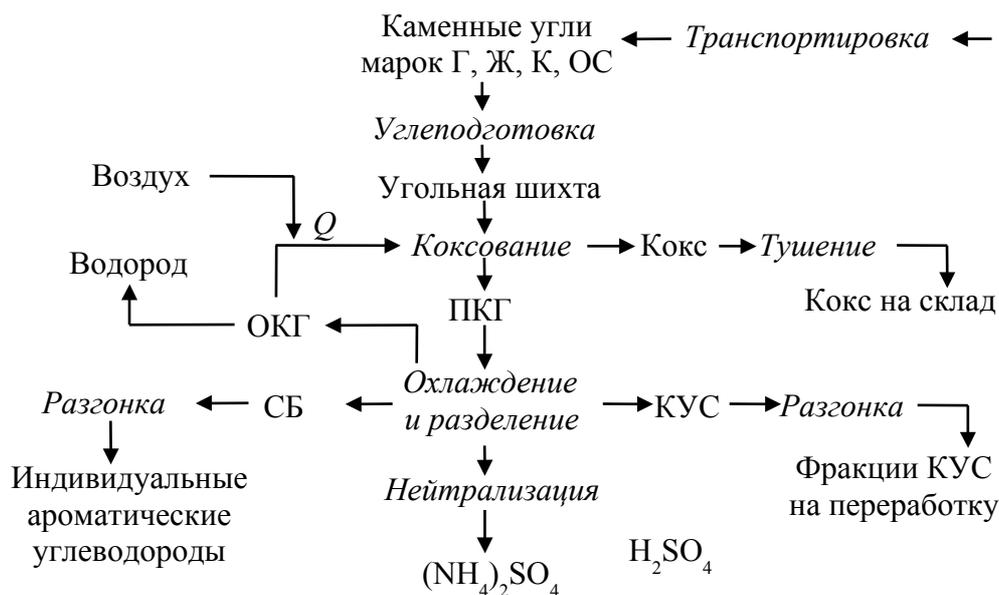


Рис. 3. Общая схема коксохимического производства

Химические превращения при коксовании могут быть сведены к *первичным реакциям*, протекающим в шихте при ее нагревании: деструкция сложных молекул, фенолизация, карбонизация органической части угля, отщепление атомов водорода, гидроксильных, карбоксильной и метоксильной групп, и *вторичным реакциям*, протекающим при контакте выделившихся первичного газа и первичной смолы с нагретой стенкой печи: крекинг алканов ($C_nH_{2n+2} \rightarrow C_mH_{2m+2} + C_pH_{2p}$), полимеризация алкенов ($3C_nH_{2n} \rightarrow \Delta C_nH_{2n}$), дегидрогенизация нафтеннов ($\Delta C_nH_{2n} \rightarrow C_nH_{2n-6} + 3H_2$), реакции конденсации 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). В табл. 4 приведено содержание основных компонентов в ПКГ.

Таблица 4

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 смеси каменноугольной смолы (КУС) и сырого бензола (СБ), которые в дальнейшем разделяют на отдельные компоненты. На рис. 4 и 5 представлены принципиальные схемы переработки фракций КУС и СБ.

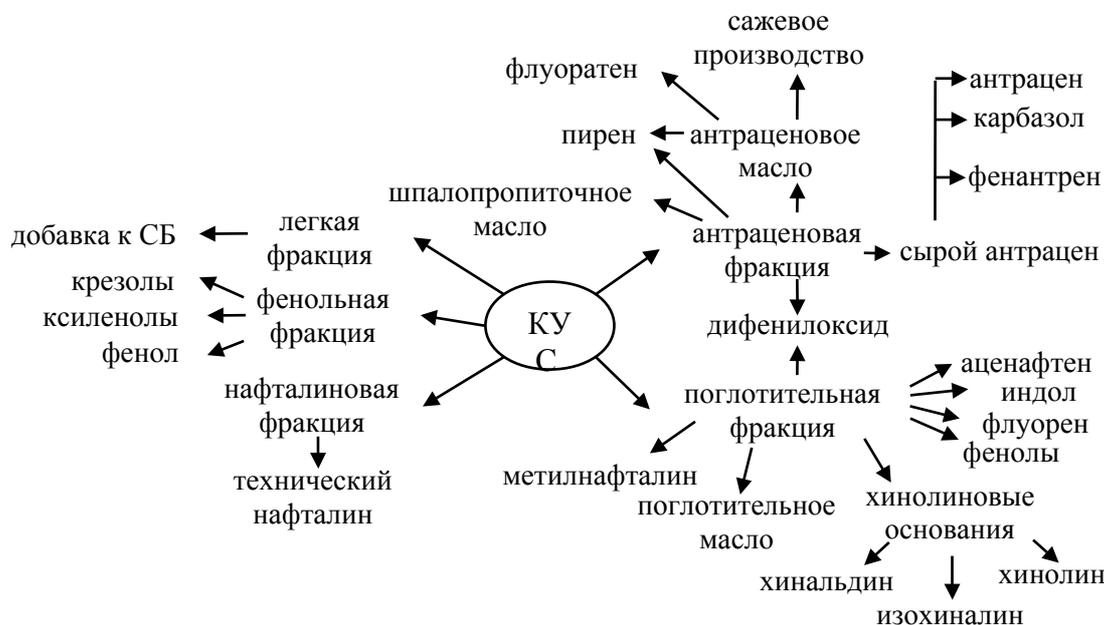


Рис. 4. Общая схема переработки фракций КУС

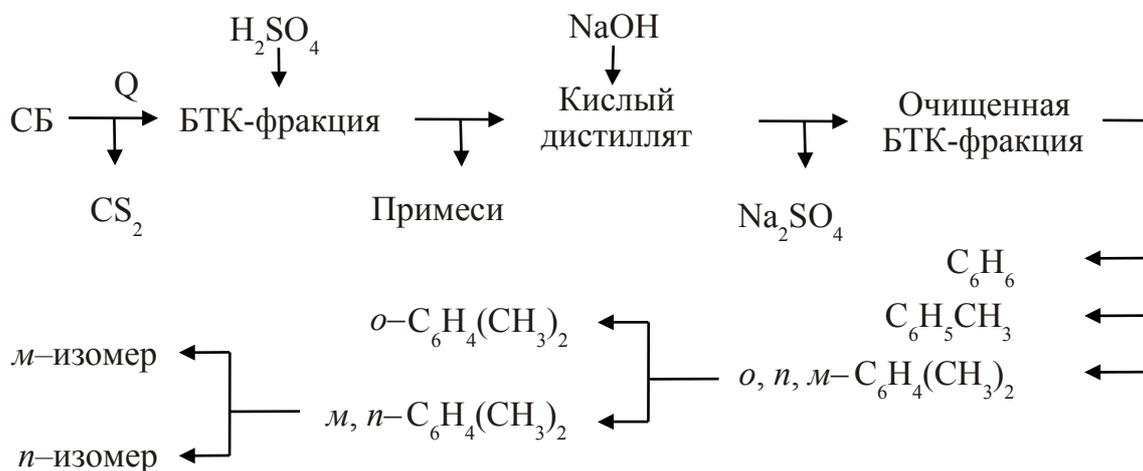


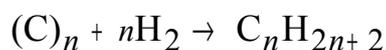
Рис. 5. Принципиальная схема переработки СБ

На основе химических продуктов переработки ПКГ выпускается свыше 200 наименований продукции, в том числе полимерные материалы, минеральные удобрения, химические средства защиты растений,

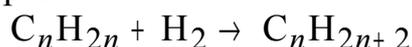
растворители и др. Остающиеся при переработке фракций КУС масла используются в производстве рубероида, асфальта, для пропитки деревянных конструкций. На основе пека получают угольные электроды и анодные массы.

Гидрогенизация (гидрирование) твердого топлива – деструктивный каталитический процесс, протекающий при температуре 400–560 °С под давлением водорода 20–70 МПа. В качестве катализаторов используют контактные массы на основе соединений молибдена, никеля или железа с различными активаторами (например, $\text{MoO}_3 + \text{NiS}$ – катализатор; $\text{CaO} + \text{BaO}$ – активатор; Al_2O_3 – носитель). В этих условиях происходит разрыв межмолекулярных и межатомных (валентных) связей в органической массе топлива и протекают реакции:

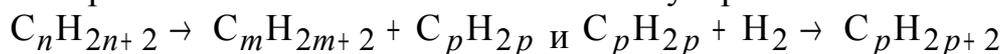
- деструкции и деполимеризации высокомолекулярных структур угля:



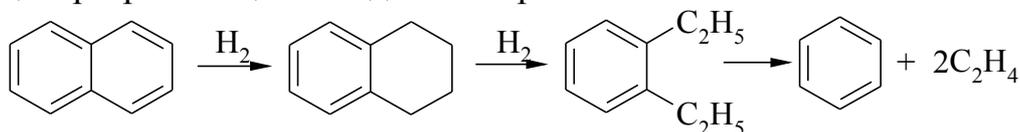
- гидрирования образовавшихся алкенов:



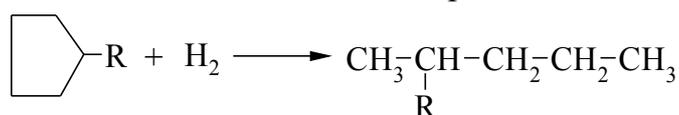
- деструкции высших алканов с последующим гидрированием алкенов и образованием алканов меньшей молекулярной массы:



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



- раскрытия пятичленных циклов с образованием изоалканов:



Метод гидрогенизации обеспечивает получение около 75 % сырой нефти, в отличие от сухой перегонки каменного угля, которая дает лишь 8–10 % смолы от веса взятого угля. Выход жидких и газообразных продуктов гидрирования твердого топлива существенно зависит от содержания в нем летучих веществ, т. е. от степени его углефикации. Угли с высокой степенью углефикации (антрацит, тощие угли) не могут быть использованы в качестве сырья для гидрогенизации. Из топлив для этой цели пригодны бурые или каменные угли с отношением водород/углерод не ниже 0,06 и содержанием золы не более 0,13 мас. дол.

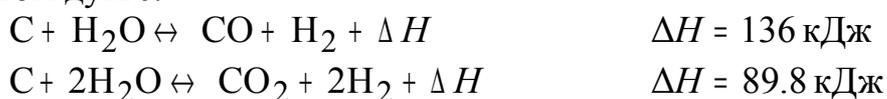
Газификацией твердого топлива (ГТТ) – процесс превращения органической части топлива в горючие газы путем воздействия на него

окислителей. ГТТ это 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:



При парокислородном дутье:



Помимо основных реакций при газификации протекают побочные реакции, влияющие на состав генераторного газа. Важнейшей из них является реакция диспропорционирования: $\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$, 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. 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, полукоксы, отходы лесозаготовок и др.

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: *по состоянию топлива в реакторе* (с топливом в стационарном слое, с топливом в кипящем слое, с топливом во взвешенном состоянии) и *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).

Одним из вариантов процесса газификации твердого топлива является метод подземной безшахтной газификации каменных углей (ПГУ), идея которого была выдвинута в 1888 г. 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 скрывания земельные участки. Станции ПГУ работают на каменном и буром угле при глубине скважин до 500 м и по мощности эквивалентны добыче угля 100–400 тыс. т 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 кДж/м³).

Прогрессивным направлением в ГТТ стали процессы плазмохимической переработки углей. *Плазмохимические процессы* в угольной промышленности – это экологически чистые технологии, используемые для получения из каменного угля синтез-газа, восстановительных газов, ацетилена и других продуктов.

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

2. Создание таких новых технологических процессов коксования и переработки продуктов, как: введение непрерывных процессов коксования, использование брикетированных угольных шихт из мелкого угля, организация формованного металлургического кокса.

3. Повышение комплексности переработки углей и других видов твердого топлива для утилизации всех их компонентов и получения продуктов многоцелевого назначения.

4. Получение новых продуктов, в том числе: извлечение германия из надсмольной воды, производство чистых раданидов аммония (или натрия) и цианистого водорода, производство коллоидной серы, пирена и др.

1.3. Нефтехимическое сырье

Нефтегазовый комплекс России в настоящее время это: 13 % промышленной продукции страны, 19 % доходов федерального бюджета страны, 46 % всего экспорта страны.

Сырая нефть и ее характеристики. Большинство нефтей – это 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 т/м³, температура затвердевания лежит в пределах от минус 20 °С до плюс 20 °С. Вязкость нефтей значительно выше вязкости воды. Элементный состав нефтей: углерод 84–87 %, водород 12–14 %, сера 0,1–5 %, кислород и азот (в сумме) до 1,0 %.

В нефти различают *углеводородную часть* (углеводороды: парафиновые, парафино-нафтеновые, нафтеновые, парафино-нафтено-ароматические, нафтено-ароматические, ароматические), *неуглеводородную часть* (кислородные соединения: фенолы, нафтеновые кислоты, гетероциклы; азотистые: производные пиридина и хинолина, амины; сернистые: тиофен, тиоспирты и тиоэфиры; минеральные примеси).

В природе нефть находится в виде нефтяных залежей, расположенных 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 %.

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 поверхностно-активных веществ (ПАВ), гидравлическим разрывом пласта и другими интенсифицирующими извлечение нефти из недр методами.

Общая схема переработки нефти. В общем случае переработка нефти на нефтепродукты включает ее подготовку, а также процессы первичной и вторичной переработки (см. рис. 6).

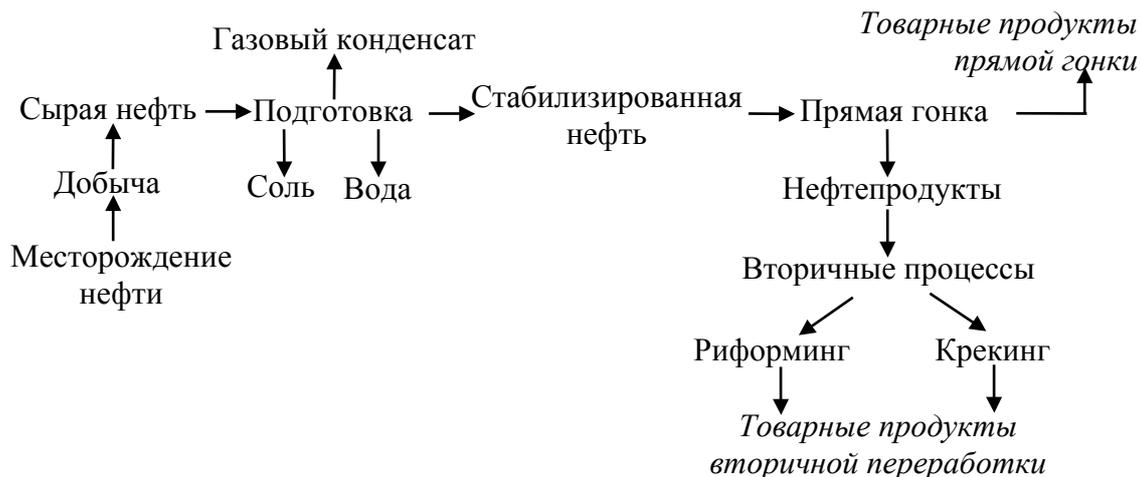


Рис. 6. Общая схема переработки нефти

Подготовка извлеченной из недр нефти заключается в удалении из нее механических примесей, растворенных солей, воды и стабилизации по составу. Эти операции проводят как непосредственно на нефтяных промыслах, так и на нефтеперерабатывающих заводах.

Первичная переработка нефти 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*.

Продуктами прямой гонки на атмосферных установках являются моторные топлива (бензин, авиационный керосин), дизельное топливо и значительное количество остатка – мазута. На атмосферно-вакуумных установках – бензин, керосин, дизельное топливо, мазут, смазочные масла, гудрон.

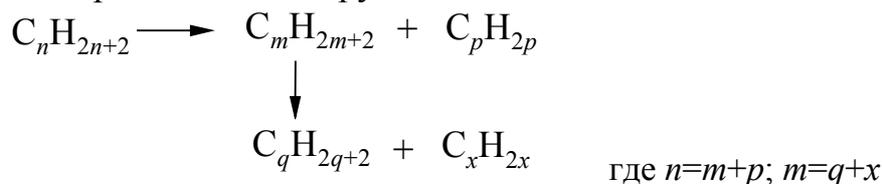
Вторичная нефтепереработка представляет собой химические процессы, сопровождающиеся деструктивными превращениями содержащихся в нефтепродуктах углеводородов. Вторичные процессы нефтепереработки весьма многообразны. Они подразделяются: *по состоянию перерабатываемого сырья* – жидкофазные и газофазные процессы, *по условиям протекания* – термические и каталитические процессы; *по назначению* – крекинг, риформинг, алкилирование, полимеризация, изомеризация.

Крекинг – процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью повышения общего выхода бензина. 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 мо-

дификации крекинг-процесса: термический крекинг, каталитический крекинг, гидрокрекинг.

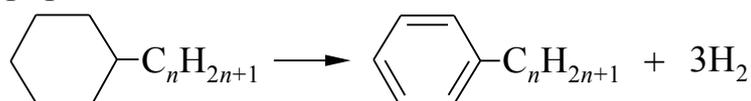
Термический крекинг проводится при температурах от 420 до 550 °С и давлениях до 5 МПа и используется для получения котельного топлива из гудрона, высокоароматизированного сырья, α-олефинов для производства моющих веществ и др. Реакции превращения углеводородов нефтяного сырья при термическом крекинге могут быть сведены к следующим типам.

1. Термическая деструкция алканов по схеме:

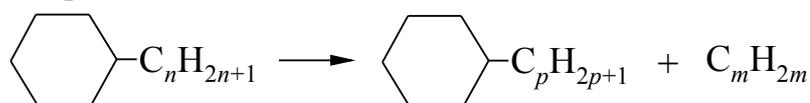


2. Превращения нафтенов, в том числе реакции:

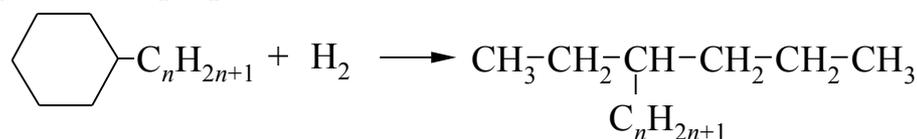
- дегидрирования



- деалкилирования

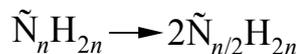


- гидрирования с разрывом цикла

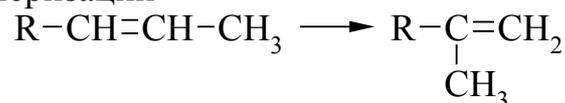


3. Превращения алкенов, в том числе реакции:

- деструкции с образованием низших алкенов, алканов и алкадиенов



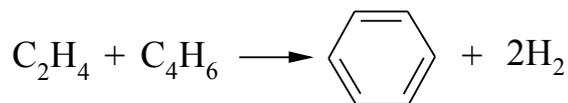
- изомеризации



- полимеризации



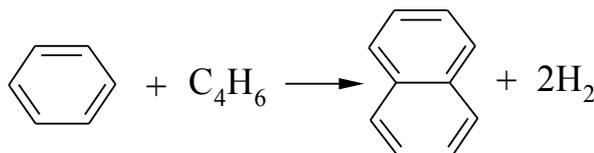
4. Синтез и превращения ароматических углеводородов по реакциям конденсации алкенов и алкадиенов, например:



- деалкилирования



- конденсации с алкадиенами



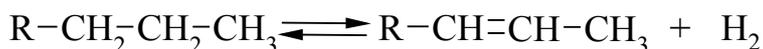
Реакции деструкции алканов и алкенов, деалкилирования и превращения ароматических углеводородов протекают по радикально-цепному механизму, а реакции термического распада нафтенных по молекулярному механизму.

Каталитический крекинг используется преимущественно для получения светлых нефтепродуктов, в том числе бензина. При каталитическом крекинге алканы 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:

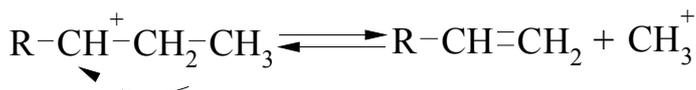


3. Образование вторичного карбокатиона:

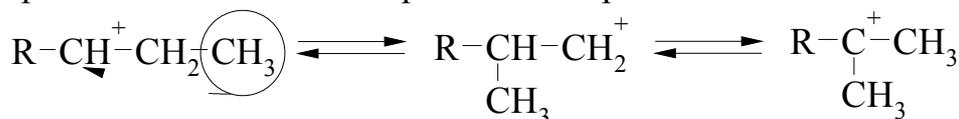


4. Превращение вторичного карбокатиона по двум схемам:

- крекинг до алкена:

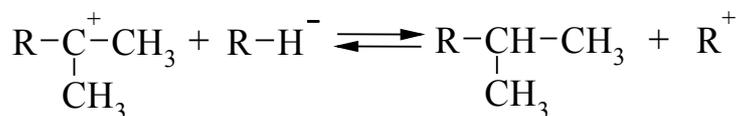


- изомеризация в стабильный третичный карбокатион:

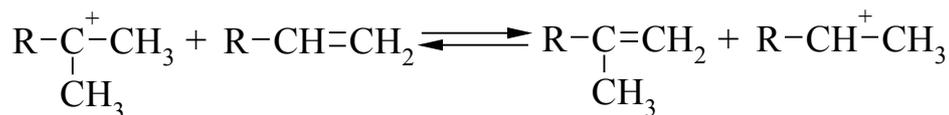


5. Превращение третичного карбокатиона с образованием конечных продуктов изоалкана и изоалкена и вторичного карбокатиона, генерирующего цепь, по реакциям:

- с алканом

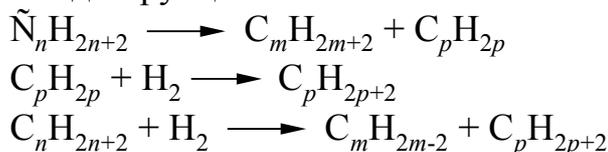


- с алкеном

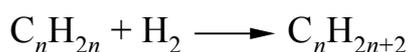


Гидрокрекинг – процесс проводится в среде водорода при высоких температуре и давлении, в присутствии бифункциональных катализаторов, катализирующих одновременно реакции расщепления, изомеризации и гидрирования углеводородов. При гидрокрекинге протекают реакции распада тяжелых углеводородов сырья и гидрирования образовавшихся продуктов распада. Основными реакциями при гидрокрекинге являются:

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



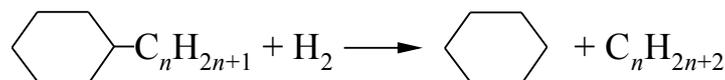
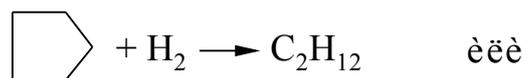
2. Гидрирование алкенов, что в условиях гидрокрекинга термодинамически более вероятно, чем их полимеризация и циклизация:



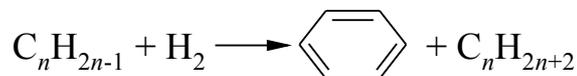
3. Изомеризация алканов:



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



5. Деалкилирование и гидрирование ароматических углеводородов:

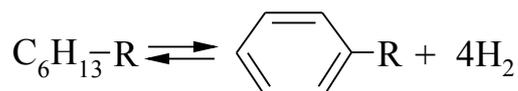


Таким образом, при гидрокрекинге, в отличие от каталитического крекинга, легче всего вступают в превращения ароматические полициклические соединения и образуются с высоким выходом легкие насыщенные углеводороды, в том числе изостроения. При этом, одновременно с реакциями углеводородной части сырья, происходит гидрирование и удаление неуглеводородных соединений (гидроочистка нефтепродуктов).

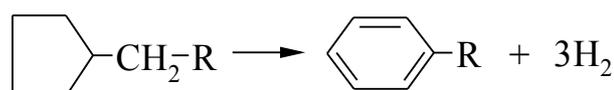
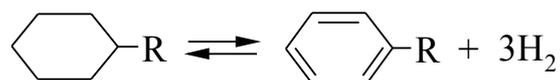
В целом применение гидрокрекинга позволяет повысить глубину переработки нефти и получить бензин высокого качества, не содержащий сернистых соединений.

Риформинг – процесс переработки нефтепродуктов, проводимый с целью получения индивидуальных ароматических углеводородов, водорода или бензина с повышенным содержанием ароматических углеводородов. Процесс риформинга основывается на изменении молекулярной структуры углеводородов и проводится в присутствии катализаторов (высокой активностью и селективностью обладают полиметаллические катализаторы, содержащие платину, кадмий и рений). Важнейшие реакции каталитического риформинга следующие:

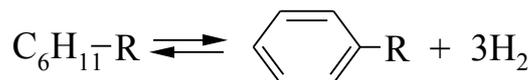
1. Дегидроциклизация и изомеризация алканов:



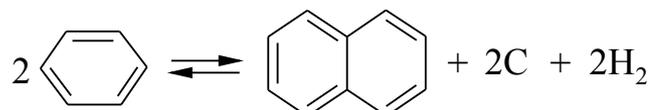
2. Дегидрирование шестичленных и изомеризация с расширением цикла и дегидрирование пятичленных нафтенов:



3. Циклодегидрирование алкенов:

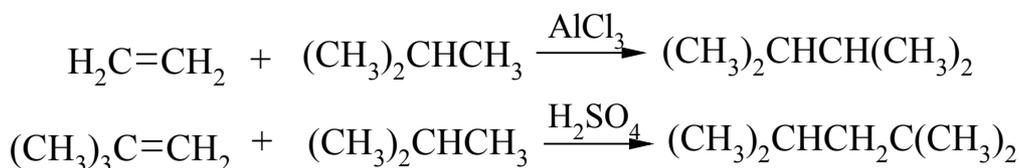


4. Деалкилирование и дегидроконденсация ароматических углеводов:



Реакции конденсации приводят к образованию кокса, отлагающегося на поверхности катализатора и дезактивирующего его. Чтобы уменьшить отложение кокса процесс риформинга проводят в атмосфере водорода. Повышение давления водорода смещает равновесие реакций дегидрирования и дегидроциклизации влево. Поэтому оптимальное парциальное давление водорода в процессе риформинга определяется совместным влиянием обоих факторов.

Алкилирование – реакция между олефином (например, этиленом или изобутиленом) и парафином (например, изобутаном), приводящая к образованию более тяжелых соединений разветвленной структуры, обладающих высоким октановым числом:



Полимеризация – каталитическое превращение газообразного олефина в жидкие непредельные олигомеры:



Данный метод является менее популярным, так как дает топливо с более низким октановым числом. Кроме того, высокое содержание олефинов в моторном топливе приводит к загрязнению воздуха.

Изомеризация – перегруппировка *n*-парафинов в разветвленные изомеры. Полагают, что основная реакция протекает по приведенному ниже механизму, но следует отметить, что для ее начала необходимо присутствие следов хлористого водорода и олефина:

Во всех углеводородных газах природного происхождения содержатся азот, оксид углерода (IV), сероводород, аргон и гелий. Средний состав газов природного происхождения представлен в табл. 5.

Таблица 5

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	–
Газоконденсатный	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.

Методы разделения природного газа. 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:

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.

Абсорбция – процесс, в котором 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 бензин.

Низкотемпературная ректификация, при которой предварительно охлажденный газ в смеси с образовавшимся 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.

Методы переработки природного газа. Для химической переработки выделенных из газа углеводородов используются практически все основные реакции органического и нефтехимического синтеза: пиролиз, конверсия, окисление, гидрирование и дегидрирование, гидратация, алкилирование, сульфирование, нитрование, хлорирование, карбонилирование и др.

При этом получают следующие продукты: водород, угарный газ (CO), смесь этих соединений (синтез-газ), синильную кислоту, ацетилен и сажу (при электрокрекинге); олефины и диолефины – этилен, пропилен, бутадиен и т. д. (при нагревании до 600 °С с катализаторами и без); кислородсодержащие соединения – формальдегид, метанол, ацетальдегид, ацетон и т. д. (при прямом окислении); хлор и нитросоединения – нитрометан, хлористый метил, CCl₄ (при хлорировании, нитровании).

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

2. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокомолекулярные соединения – это сложные, гигантские молекулы (макромолекулы), молекулярный вес которых достигает нескольких сотен тысяч. 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*.

2.1. Основные понятия

Процесс образования макромолекул из мономеров называется *полимеризацией*. 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. 7).

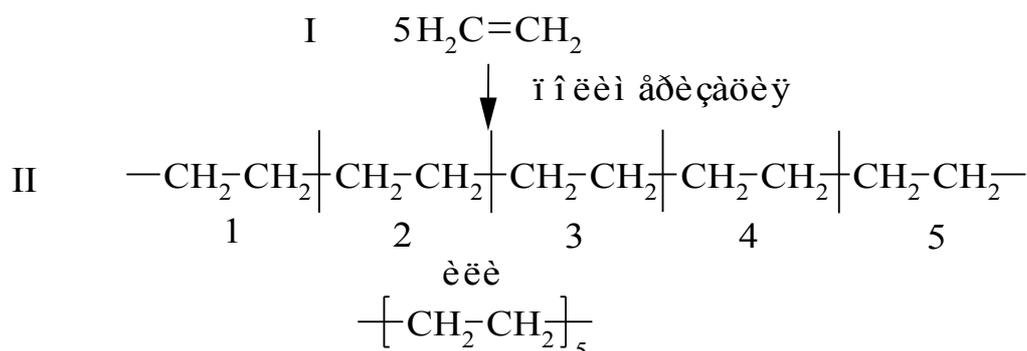


Рис. 7. Схематическое изображение степени полимеризации молекулы полимера: I – мономер этилена; II – молекула полиэтилена содержит 5 повторяющихся единиц $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$

В данном случае молекула полимера состоит из пяти повторяющихся единиц $\text{—(CH}_2\text{—CH}_2\text{)—}$, следовательно, степень полимеризации – 5.

Гигантские размеры полимерных молекул являются причиной отличия их поведения от молекул низкомолекулярных веществ. Например, полиэтилен не плавится при определенной температуре, а размягчается и превращается в очень вязкую, клейкую расплавленную массу. Дальнейшее нагревание этого горячего вязкого полимерного расплава приводит к образованию различных газов, которые уже не являются полиэтиленом.

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. 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.

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.

Практически все 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. 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.

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 могут быть классифицированы различным образом.

Последовательность деления полимеров на *классы, подклассы, группы, подгруппы* и *виды* основана на следующих классификационных признаках, соответствующих пяти ступеням детализации:

I. Класс – наличие одинаковых или разных атомов в основной цепи.

II. Подкласс – природа элементов основной цепи.

III. Группа – тип связей и структур основной цепи.

IV. Подгруппа – природа заместителей в основной цепи.

V. Вид – 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, оксиалюминийцепные, азоткарбоцепные, 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.

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. Полиэтилен (ПЭ), поливинилхлорид (ПВХ), полиамид (ПА), нейлон и лавсан – синтетические полимеры.

По химической природе полимеры делятся на *органические, неорганические* и *элементоорганические*. Полимеры, основная цепь которых состоит в основном из атомов углерода, называют органическими (однако к атомам углерода основной цепи могут быть присоединены атомы водорода, кислорода, азота и пр.). Молекулы неорганических полимеров в своей основной цепи не содержат связей С–Н (к ним относят линейные модификации серы и селена – гомоцепные неорганические полимеры и полифосфонирилхлорид $[-PCl_2=N-]_n$ – гетероцепной неорганиче-

ский полимер). Элементоорганические полимеры содержат как органические, так и неорганические группы (примером являются полидиметилсилоксан $[-Si(CH_3)_2O-]_n$ и полиорганофосфазены $[-PR_2=N-]_n$).

По строению макромолекулы – ее пространственные формы определяются порядком расположения атомов и гибкостью макромолекулярной цепи. Взаимное расположение атомов вытянутой цепи, определяемое фиксированными значениями длин связей и валентных углов, называется *конфигурацией*. Пространственное расположение атомов макромолекулы в данный момент времени, определяемое фиксированными значениями длин связей, валентных углов и углов вращения вокруг связей основной цепи, – *конформация*. Основные структуры полимерных молекул приведены на рис. 8, здесь же приведено условное изображение конфигурации дендримера – сверхразветвленного полимера с регулярным ветвлением.

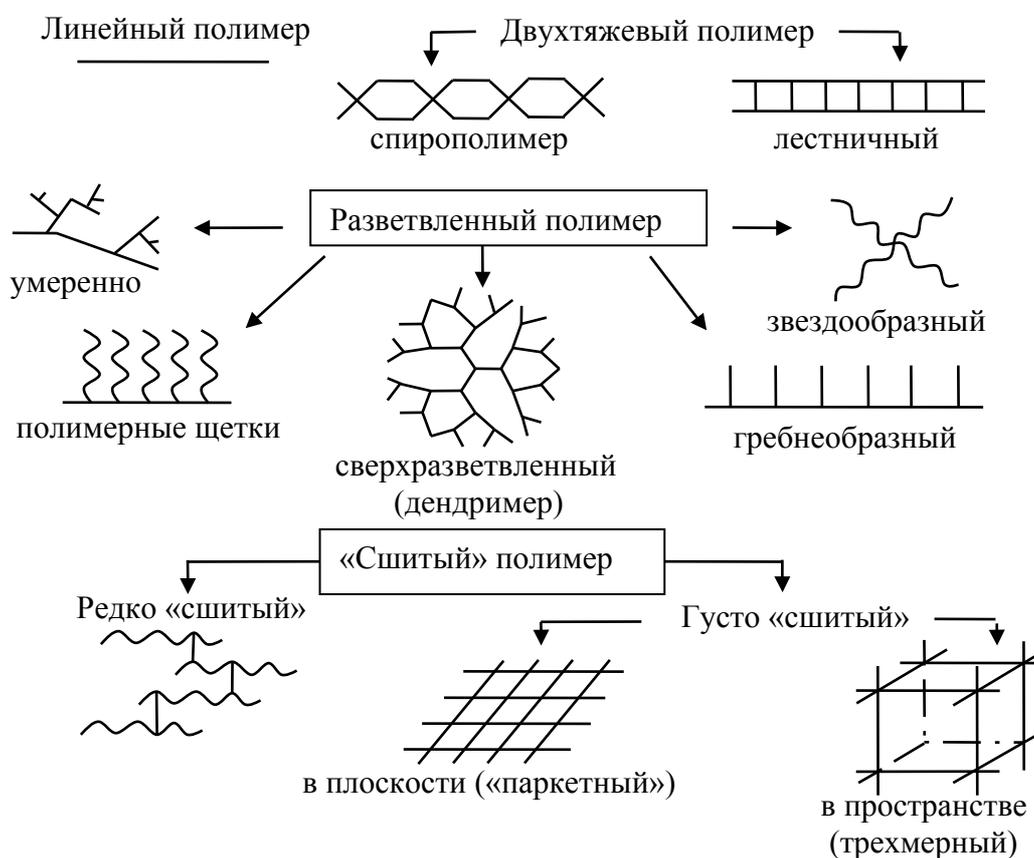


Рис. 8. Схематическое изображение различных структур полимерных молекул

Полимеры, в макромолекулах которых существует строгий порядок в расположении заместителей относительно плоскости зигзага основной цепи, называют *стереорегулярные*. Полимеры, в макромолекулах которых строгий порядок в расположении заместителей относи-

тельно плоскости зигзага основной цепи отсутствует, называют *стереонерегулярные*.

По свойствам полимеры делятся на *волокнообразующие (волокна), пластомеры и эластомеры*.

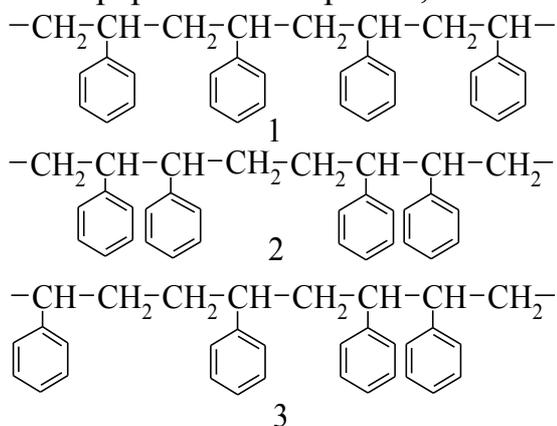
Волокна производятся из весьма ограниченного круга полимеров. Из природных полимеров получают целлюлозу и белки, из синтетических – полиамиды, полиэфиры, полипропилен и полиакрилонитрил.

Пластомеры используются в виде полимерных материалов, называемых пластмассами или пластиком, 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 меламина и формальдегида).

Эластомеры образуют материалы, называемые *каучуками и резиной* («сшитый» каучук). В больших количествах производят эластомеры диеновых мономеров (изопрен, бутадиен) и полисилоксаны, в меньших – акриловые (сополимер бутилакрилата с акрилонитрилом) и полисульфидные каучуки, содержащие атомы серы в основной цепи.

По способу переработки 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 получают в результате химического формования, т. е. при нагревании в форме низкомолекулярного полимера с реакционно-способными группами (преполимер). Образующийся при этом «сшитый» полимер не может быть переработан вторично, что затрудняет его утилизацию.

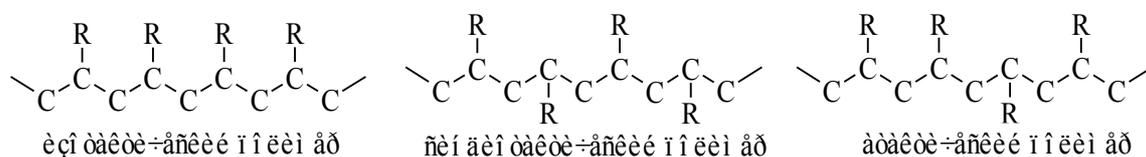
Строение полимерных цепей. Установлено, что в полистироле фенильные группы расположены вдоль макромолекулярной цепи в правильном порядке и связаны с альтернативными атомами углерода, т. е. звенья стирола соединены по типу «голова к хвосту» (1). Возможно также соединение мономер-



ных звеньев по типу «голова к голове» (2) или неупорядоченное соединение (3).

Другим видом изомерии полимерной цепи, который наиболее характерен для полиэтилена, является ее *ветвление*. В этом случае узловы́е 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*. Если все заместители в молекуле находятся по одну сторону основной цепи, то полимер называют *изотактическим*, если поочередно по разные стороны – *синдиотактическим*. Полимеры с неупорядоченным пространственным расположением заместителей относительно полимерной цепи называют *атактическими*:



Кристалличность и аморфность полимеров. Полимеры *кристаллической структуры* состоят из строго упорядоченных мало подвижных и плотно упакованных макромолекул. Макромолекулы же *аморфных* полимеров являются подвижными и располагаются беспорядочно относительно друг друга.

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

Принадлежность полимеров к 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 стеклования* (температура этого превращения зависит от природы полимера и колеблется от 70 °С для натурального каучука до 100 °С для полиметилметакрилата). Температура, при которой полимер начинает течь, называется *температурой текучести*.

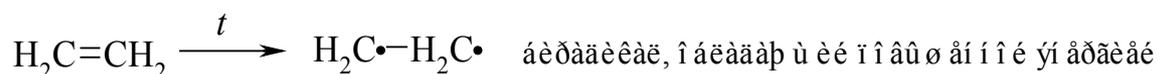
В отличие от аморфных полимеров, кристаллические полимеры (сегменты крепко закреплены в кристаллах и не обладают подвижностью) переходят из кристаллического твердого состояния в жидкость. Температура этого перехода называется *температурой плавления*.

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*.

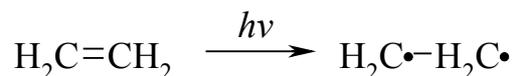
Реакции полимеризации протекают по радикальному или ионному типу.

Радикальная полимеризация требует значительной энергии активации, которая может быть снижена добавлением инициаторов. 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:

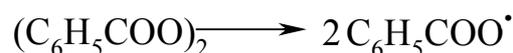
1. Нагревание, или термическая активация:



2. Фотохимическое инициирование (радикальное возбуждение):



3. За счет поглощения молекулами мономера квантов энергии рентгеновского или ультрафиолетового излучения.
4. Введение специальных инициаторов, таких, как перекисные соединения, гидроперекиси, азосоединения и др. Например, перекись бензола легко распадается на два радикала:

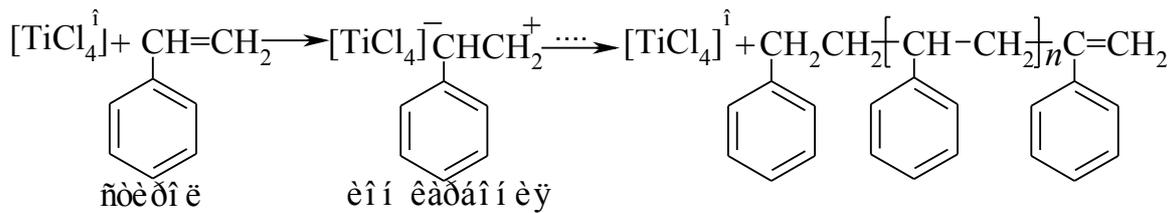


Механизм реакции можно представить как



Таким образом, могут присоединяться и последующие молекулы мономера. Радикалы обладают повышенной энергией, за счет которой и происходит инициирование 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 и катионная полимеризации протекает под действием катализаторов (AlCl_3 , TiCl_4 , BF_3 , триалкил алюминия, амид натрия и т. д.).



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.

Полимеризация в массе (или блочная полимеризация). 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. При этом падает вероятность столкновения макрорадикалов, т. е. обрыв растущих цепей затрудняется, соответственно увеличивается число активных центров и резко возрастает скорость процесса. Это явление получило название *автоускорения* или *гель-эффекта*.

Полимеризацию в массе весьма просто реализовать. Получаемый полимер представляет собой готовое изделие, не требующее дальнейшей переработки, отделения и очистки от других компонентов реакционной массы. Блочную полимеризацию используют при получении прозрачного листового органического стекла, порошкообразного полимера, поливинилхлоридных смол и полиэтилена низкой плотности.

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

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 (осаждением полимера или испарением растворителя) и очищать от следов 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 при получении вододисперсионных покрытий.

Полимеризация в растворе используется для получения полипропилена и полиэтилена высокой плотности (низкого давления).

Суспензионная полимеризация. При данном 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 (ПАВ, метилцеллюлоза, глина).

Размер образующихся капелек мономера зависит от соотношения взятого мономера к воде, от типа и концентрации стабилизирующего агента, а также от скорости перемешивания реакционной смеси. Поскольку каждая капелька мономера изолирована и независима от остальных капель, ее можно рассматривать как отдельный микроблочный реактор.

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.

При суспензионной полимеризации 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 либо используют в полученном виде, либо перера-

батовывают литьем под давлением, либо растворяют в подходящих растворителях для получения адгезивов или различных покрытий.

Суспензионную полимеризацию используют для получения полистирольных гранул (для изготовления пенополистирола), полистирол-дивинилбензольных гранул (для получения ионообменных смол) и гранул поливинилацетата (для превращения в поливиниловый спирт).

Эмульсионная полимеризация. Мономер при эмульсионной полимеризации диспергирован в водной фазе в виде однородной эмульсии, стабилизированной эмульгаторами. 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. Избыточные количества эмульгаторов, которые нерастворимы в воде, образуют молекулярные агрегаты, так называемые мицеллы.

Известно, что молекулы эмульгаторов состоят из двух частей: длинной 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. Благодаря близкому расположению углеводородных концов молекул эмульгатора внутренняя полость мицелл имеет повышенный гидрофобный характер, где мономер может быть солюбилизирован (рис. 9).

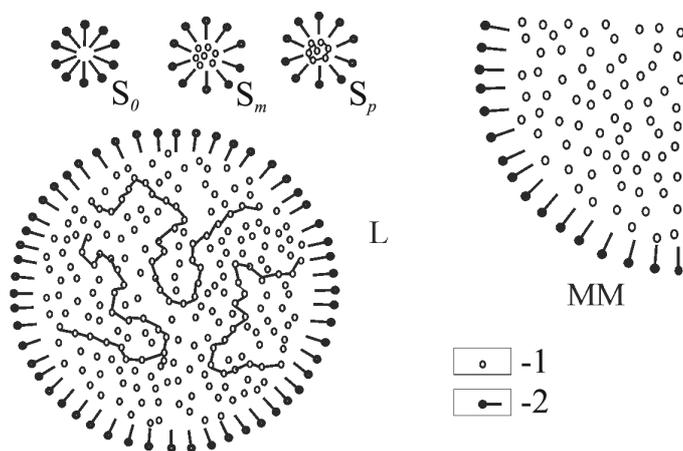


Рис. 9. Схематическое представление различных частиц в процессе эмульсионной полимеризации: S_0 – пустая молекула; S_m – мицелла с мономером; S_p – мицелла, содержащая растущую цепь; L – латексная частица с мономером и полимерными цепями; MM – капля мономера; 1 – молекула мономера или мономерное звено в цепи макромолекулы; 2 – молекула ПАВ

При добавлении в систему мономера и перемешивании происходит его эмульгирование. Образующаяся эмульсия является сложной комплексной системой. Эмульсионные системы содержат капли мономера, но различие между этими системами состоит в том, что эмульсионные системы содержат еще и мицеллы, в которых солюбилизирован мономер. Как правило, в эмульсионных системах используют водорастворимые инициаторы типа персульфатов или гидропероксидов.

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. Мономер продолжает поступать из мономерных капель к растущим цепям внутри набухших полимерных частиц.

В результате реакции образуются мелкие частички полимера, стабилизированные слоем эмульгатора и равномерно диспергированные в водной фазе. Эту белую молочного вида дисперсию часто называют *латексом*.

При эмульсионной полимеризации легко регулировать теплоперенос. Полимеризация протекает в мицеллах, где отношение поверхность/объем велико, что обеспечивает достаточно высокие скорости реакции. Поскольку число радикалов в мицеллах ограничено и мономер непрерывно поступает из капель к растущим цепям, то образующиеся в ходе эмульсионной полимеризации полимеры имеют очень высокие молекулярные массы.

Эмульсионная полимеризация – один из наиболее широко распространенных промышленных способов полимеризации винилхлорида, бутадиена, хлоропрена, винилацетата, акрилатов и метакрилатов.

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.

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.

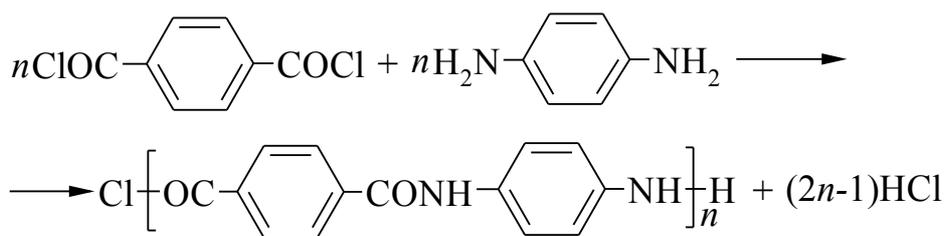
Поликонденсацией в расплаве в промышленных условиях синтезируют нейлон-6,6 и полиэтилентерефталат.

Поликонденсация в растворе. При поликонденсации в растворе исходные вещества берут в подходящем инертном растворителе. Растворитель может служить так же, как улавливающий агент для выделяющегося низкомолекулярного вещества, что облегчает удаление последнего из реакционной массы. Присутствие растворителя снижает вероятность роста цепи, что уменьшает скорость реакции и молекулярные массы образующегося полимера.

Реакцию можно проводить при невысоких температурах, при которых тепло- и массоперенос осуществлять проще, чем при поликонденсации в расплаве.

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.

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 низких температурах с образованием продукта конденсации. Типичный пример этой реакции – синтез ароматических полиамидов из терефталохлорида и парафенилендиамина:

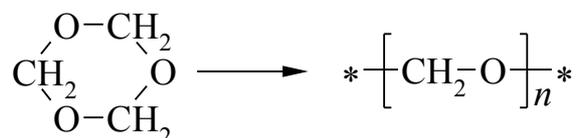


Диамин растворяют в воде, а хлорангидрид кислоты в хлороформе или четыреххлористом углероде. На границе раздела этих несмешивающихся растворов образуется полимер, мгновенно выпадающий в осадок. Выделяющаяся при реакции соляная кислота HCl растворяется в водной фазе. Осадок полимера образуется в виде 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.

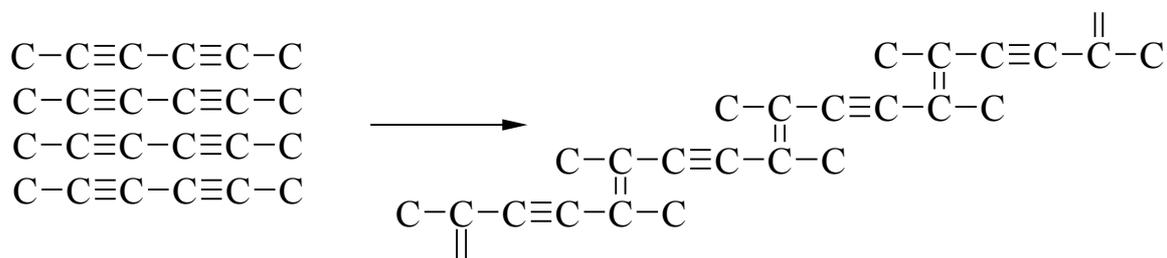
Твердофазная полимеризация. Процесс обычно проводят при низких температурах, что обуславливает фото- или радиационное инициирование в этих системах. Вследствие ограниченной молекулярной подвижности скорость реакции очень мала.

Примером твердофазной полимеризации может служить синтез полиформальдегида при радиационном облучении твердого триоксана. Единичные кристаллы триоксана под действием облучения полимеризуются и образуют высококристаллический волокнообразный полиформальдегид:



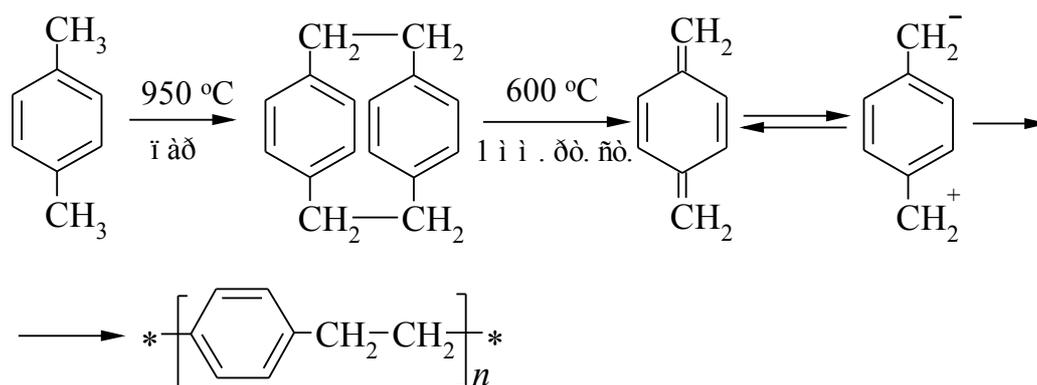
Твердофазную полимеризацию триоксана можно провести и под действием обычного катионного катализатора BF₃. В этом случае мономерные кристаллы погружают в среду, содержащую катализатор, и реакция протекает по мере диффузии катализатора и противоионов в кри-

сталлы мономера. При твердофазной фотополимеризации производных диацетилена получают высококристаллический полимер, обладающий электропроводимостью:



Газофазная полимеризация олефиновых мономеров используется очень редко. Основной недостаток этого способа – очень плохой отвод тепла. В этом случае полимер образуется в виде тонкодисперсного порошка.

Газофазной полимеризацией получают этилен путем его пропуска через колонну с нанесенным жидким циглеровским катализатором (смесь хлорида титана с алкилами алюминия в среде пентана) при комнатной температуре и давлении 4–5 атм. При полимеризации *n*-ксилола образуется поли-*n*-ксилилен. Процесс осуществляют в несколько стадий. Вначале *n*-ксилол дегидрируют перегретым паром при температуре 950 °С, образуется димер. Димер, представляющий собой твердые кристаллы при комнатной температуре, нагревают до 600 °С и при давлении 1 мм рт. ст. сублимируют. Затем пары резко охлаждают на поверхности металла до 50 °С с образованием линейного полимера поли-*n*-ксилилен:

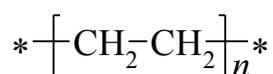


При любом из описанных способов проведения полимеризации ряд свойств конечных продуктов, таких, как средние молекулярные массы, молекулярно-массовое распределение, молекулярная структура и химическая однородность, значительно зависят от следующих факторов:

- эффективности теплоотвода при полимеризации;
- времени пребывания реагентов в зоне реакции;
- эффективности перемешивания, обеспечивающего однородный температурный профиль и равномерное распределение реагентов в реакционной системе.

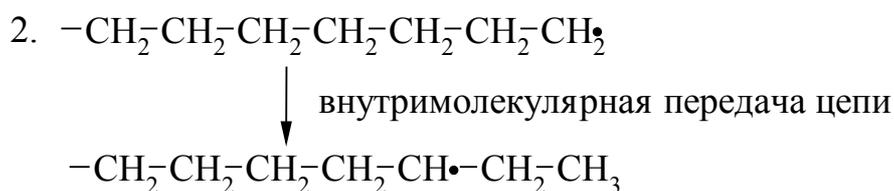
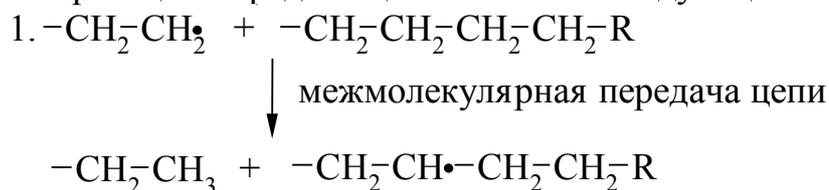
2.2. Важнейшие пластические массы

Полиэтилен – простейший углеводородный полимер, имеющий 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. Полиэтилен производят в виде двух модификаций: низкой и высокой плотности.

Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) получают *полимеризацией этилена в массе или в растворе при высоком давлении*, используя в качестве инициатора кислород, пероксиды, гидропероксиды или азосоединения. Реакцию проводят при давлении порядка $1,5 \cdot 10^8$ Па и температуре 180–250 °С. ПЭНП состоит из разветвленных макромолекул. Разветвления возникают в ходе полимеризации за счет внутри- или межмолекулярной реакции передачи цепи согласно следующим схемам:



В первом случае ответвления могут иметь длину, сопоставимую с длиной основной цепи, тогда как во втором случае ответвления будут гораздо короче.

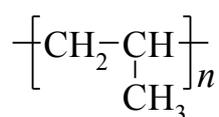
Пленку из ПЭНП часто используют для упаковки замороженных пищевых продуктов, текстильных товаров и т. д. Эта пленка уникально сочетает низкую плотность с высоким сопротивлением к разрыву, исключительной гибкостью и стойкостью к действию химических реагентов и

влаги. Гибкость тонкой пленки – ее собственное свойство, которое не связано с необходимостью добавок пластификатора к полимеру. 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 и домашнем хозяйстве для подвода воды. ПЭНП является прекрасным изолятором для электрических кабелей.

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) получают в основном двумя способами. *Первый способ* – координационная полимеризация мономера на комплексном катализаторе (триэтилалюминий и четыреххлористом титане) при низком давлении. Реакцию проводят при температуре 56–70 °С и давлении до 7 атм. По *второму способу* полимеризацию проводят на металлооксидных катализаторах, например оксидах хрома или молибдена, нанесенных на алюминий, – силикатные подложки при среднем давлении. Процесс ведут в реакторе, в котором поддерживается давление 300 атм. и температура 120–150 °С.

ПЭВП широко используют в производстве различных игрушек и других предметов домашнего обихода.

Полипропилен можно представить следующим образом:



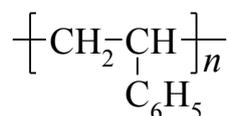
Полипропилен, вероятно, является одним из наиболее легких промышленных полимеров. Его производят полимеризацией пропилена (мономер пропилена получают как побочный продукт при очистке бензина) на известных катализаторах Циглера – Натта ($\text{AlR}_3 + \text{TiCl}_3$). Процесс проводят при температуре 70 °С и давлении от 10 до 40 атм в растворителе (бензин, гептан и т. д.). Процесс проводят в токе азота для удаления кислорода, влаги и сохранения активности катализатора.

Полипропилен может быть получен в изо- (жесткий высококристаллический материал) и синдиоконфигурации (или атактической – аморфный каучукоподобный материал).

Обладая высокой кристаллическостью, полипропилен отличается жесткостью (твердостью) и другими повышенными прочностными характеристиками (высоким пределом прочности на растяжение). Полипропилен устойчив к действию большинства реагентов: кислот, щелочей, масел, однако он менее устойчив к окислению по сравнению с полиэтиленом. Полипропилен влагостоек и обладает отличными механическими и диэлектрическими свойствами.

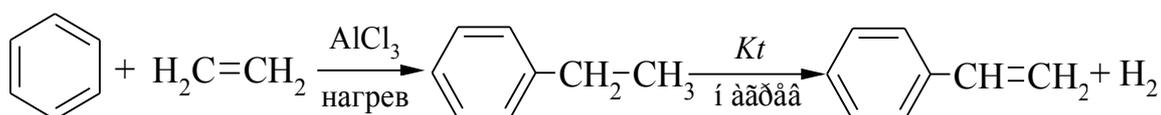
Детали из полипропилена используют при изготовлении холодильников, радио- и телеаппаратуры. Полипропилен находит широкое использование при производстве упаковочной пленки, изготовления трубопроводов, резервуаров для хранения жидкостей, покрытия сидений, канатов и моноволокон.

Полистирол (поливинилбензол), имеет следующую структуру:



Промышленный полистирол получают, проводя свободно-радикальную полимеризацию стирола суспензионным или блочным методом. Полимеризацию в блоке реализуют обычно непрерывным процессом, а в суспензии – периодическим.

Мономер стирол получают из этилена и бензола:

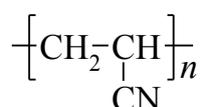


На первой стадии в присутствии катализатора AlCl_3 образуется этилбензол, на второй стадии, нагревая этилбензол над катализатором оксидом железа или магния, получают стирол и водород. Обычно реакция идет с хорошими скоростями при 600°C .

Полистирол обычно состоит из линейных макромолекул. 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.

Несмотря на все 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. Сополимер стирола с акрилонитрилом – прозрачный пластик с отличной ударной прочностью, используемый для производства литой посуды и деталей различных машин.

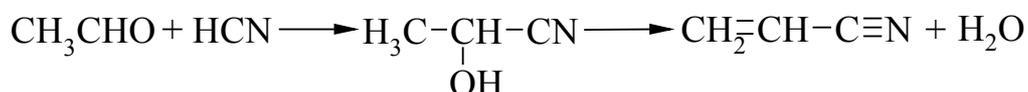
Полиакрилонитрил (ПАН), известный также под названием «поливинилцианид», имеет структуру:



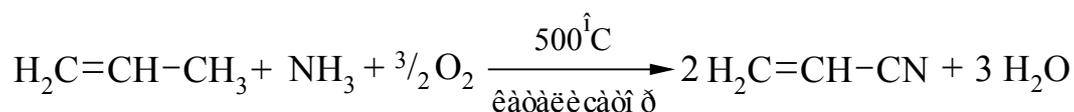
Его получают радикальной водно-эмульсионной полимеризацией из акрилонитрила под действием пероксидных водонерастворимых инициаторов.

Мономер акрилонитрил получают двумя способами:

- при взаимодействии ацетальдегида с цианистым водородом:

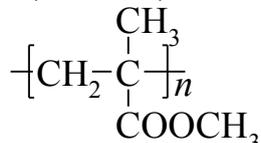


- при совместном действии аммиака и кислорода на пропилен:

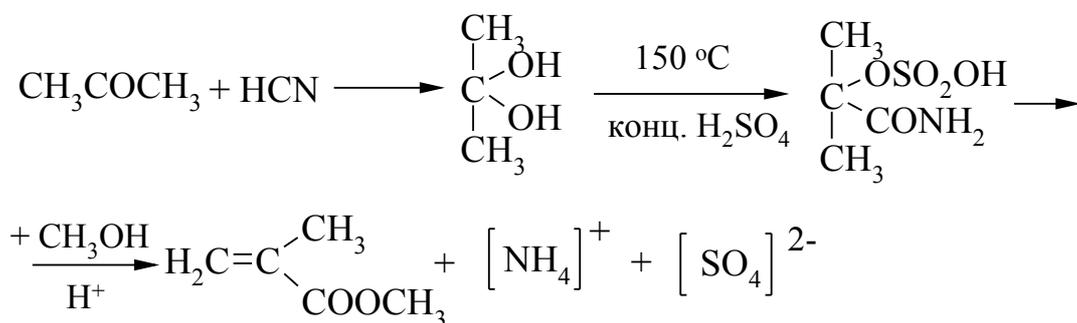


Полиакрилонитрил растворим в диметилформамиде, диметилсульфоксиде, адипонитриле. Он характеризуется высокой устойчивостью при нагреве вплоть до 220 °С и отличными механическими свойствами. Полиакрилонитрил используют при производстве полиакрилонитрильных волокон. Сополимер акрилонитрила с бутадиеном (нитрильный каучук) – важный промышленный материал.

Полиметилметакрилат (ПММА) имеет следующую структуру:



Полиметилметакрилат получают радикальной полимеризацией в массе или в суспензии. Мономер метилметакрилат получают из ацетона в результате следующих реакций:

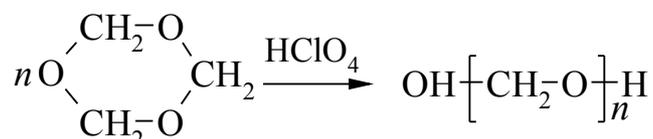
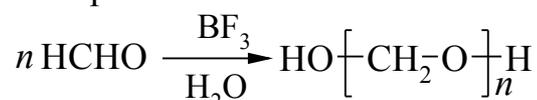


ПММА – прозрачный пластик, обладающий высокой прочностью, отличной погодоустойчивостью, не ухудшающий своих характеристик при продолжительной эксплуатации. Наличие объемных боковых заместителей обуславливает аморфную структуру полимера.

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, но имеет низкую устойчивость к повреждению поверхности. ПММА используют для изготовления рекламных вывесок, долгоживущих линз, колпаков для автомобильных осветительных приборов и фар, в строительстве для декоративных целей.

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

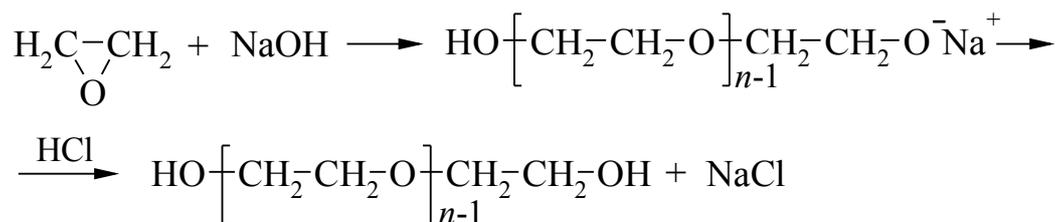


Полимеризация формальдегида в водной среде в присутствии ионных катализаторов приводит к образованию низкомолекулярного полимера ($n = 100 - 200$), обладающего низкой теплостойкостью и прочностью.

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

Промышленно получаемый полиформальдегид – волокнистый полимер 50–80% -й 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.

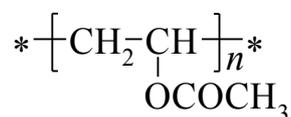
Полиэтиленгликоли (ПЭГ) получают полимеризацией соответствующего мономера под действием метилата или гидроксида натрия:



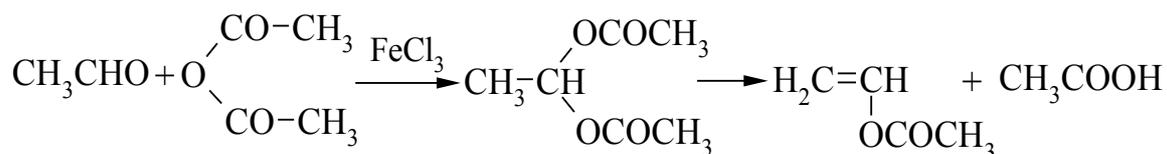
полиэтиленгликоль

ПЭГ – воскообразные материалы, консистенция которых зависит от молекулярной массы; в продаже известны под названием «карбоваксы». ПЭГ используют в фармацевтических и косметических изделиях, а также при получении полиуретановых полимеров.

Поливинилацетат имеет следующую структуру:



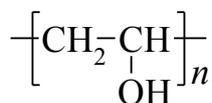
Полимеризация мономера винилацетата, синтезируемого реакцией между ацетальдегидом и ангидридом уксусной кислоты



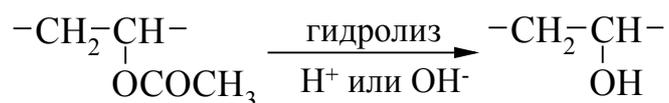
может осуществляться как в блоке, так в эмульсии или в растворе.

Поливинилацетат в первую очередь используют в производстве поливинилового спирта. Наряду с другими полимерами и соединениями поливинилацетат применяют в производстве адгезивных материалов, лаков и дисков для звукозаписи.

Поливиниловый спирт (ПВС) имеет следующую структуру:



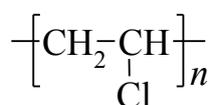
Полимер получают путем кислотного или щелочного гидролиза поливинилацетата:



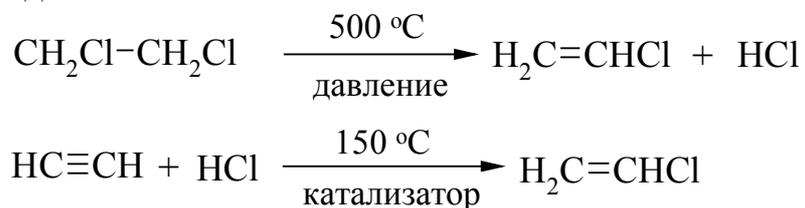
Однако даже после продолжительного гидролиза ПВС содержит порядка 1–2 мол. % непрореагировавших звеньев.

ПВС широко используется для стабилизации водных эмульсий и суспензий. Он также применяется в водостойких адгезивах. Кроме того, ПВС используют при производстве текстильного волокна. Волокно ПВС обладает отличной износостойкостью и имеет высокую разрывную прочность.

Поливинилхлорид общей формулой



получают в основном при эмульсионной и суспензионной полимеризации винилхлорида (ВХ). Мономер ВХ является продуктом крекинга этилендихлорида в паровой фазе и взаимодействия ацетилен с хлористым водородом:

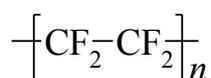


Эмульсионную полимеризацию ВХ инициируют окислительно-восстановительными системами (перекись водорода, персульфаты), в качестве дисперсионной среды используют воду. Эмульсионная полимеризация имеет преимущество в том, что реакцию можно проводить при низких температурах (порядка 20 °С), для блочной или суспензионной необходимы более высокие температуры (порядка 50–80 °С). 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 атм при температуре 40–50 °С. К недостаткам относится трудность переработки суспензионного полимера из-за большего размера частиц и большей молекулярной массы.

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. Хлорированный ПВХ в основном используют при производстве адгезивов, покрытий и волокна.

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



Используемый для полимеризации мономер тетрафторэтилена получают дихлорированием дихлортetraфторэтана, декарбоксилированием перфторпропионата натрия, пиролизом хлордифторметана.

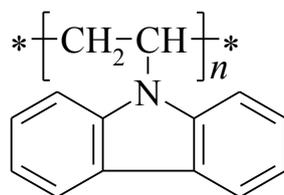
Полимеризацию тетрафторэтилена проводят эмульсионным способом под действием окислительно-восстановительных пероксидных инициаторов, например пероксида водорода и сульфата железа (II). Полимеризация сопровождается выделением большого количества тепла

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

ПТФЭ – полимер высокой степени кристалличности с $T_{пл} \sim 330\text{ }^\circ\text{C}$. Механическая прочность полимера остается практически неизменной в широком интервале температур – от $-100\text{ }^\circ\text{C}$ до $+350\text{ }^\circ\text{C}$. Он не растворяется ни в одной из сильных кислот, включая горячую, дымящую азотную кислоту. Он также устойчив по отношению к коррозийным щелочам и большинству известных органических растворителей.

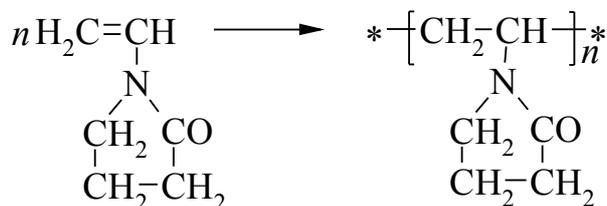
ПТФЭ используют при изготовлении труб и кранов насосов, где требуется высокая химическая стойкость, в бессмазочных подшипниках. Из волокна изготавливают приводные ремни, покрытия для фильтров и другие подобные предметы, от которых требуется повышенная стойкость к действию кислот и щелочей.

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



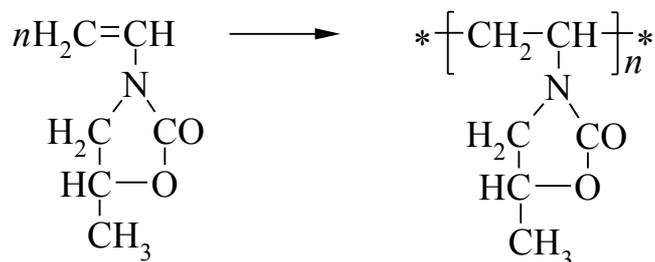
Полимеризацию инициируют с помощью пероксида бензоила. Полимер растворим в кетонах, простых эфирах, хлорированных углеводородах и т. д. Обычно он устойчив по отношению ко многим химическим реагентам и является хорошим заместителем материалов типа асбеста или слюды.

Поливинилпирролидон получают полимеризацией мономера N-винилпирролидона по радикальному или ионному механизмам, 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% -й 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:

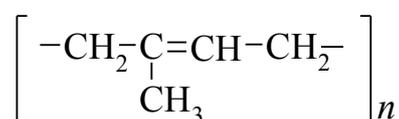


Как гомо-, так и сополимеры этого мономера водорастворимы, их часто используют в качестве комплексообразователей по отношению ко многим неорганическим и органическим соединениям.

2.3. Эластомеры

Эластомерами называют полимеры, обладающие в широком температурном интервале способностью подвергаться значительным обратимым деформациям при малых напряжениях.

Натуральный каучук является важным продуктом растительного происхождения и типичным представителем эластомеров. Его получают из млечного сока (латекса) гевеи *Hevea brasiliensis*, растущей в бассейне реки Амазонки в Южной Америке. По химическому составу каучук является *цис*-1,4-полиизопреном:



Наиболее распространенными типами натурального каучука являются рифленый смокед-шитс и светлый креп, отличающиеся друг от друга по составу (табл. 6).

Таблица 6

Состав смокед-шитс и светлого крепа

Тип каучука, %	Смокед-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

Смокед-шитс. Разбавленный до 15%-й концентрации латекс смешивают с 1%-й уксусной или 0,5%-й муравьиной кислотой в специальных резервуарах. Коагуляция и уплотнение коагулята происходит в течение 3–4 ч. Полученные мягкие эластичные листы промывают в проточной воде и быстро направляют на батарею сдвоенных вальцов, где их 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.

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

Синтетические каучуки подразделяются на две основные группы:

- *синтетические каучуки общего назначения* применяются в массовом производстве изделий, при эксплуатации которых реализуется наиболее характерное свойство резины – высокая эластичность;
- *синтетические каучуки специального назначения* используются 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 (карбоксильные, гидроксильные, 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).

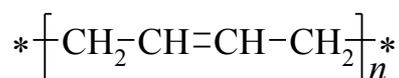
III. Продукты химической обработки (модификации) полимеров:

1. Хлорированный полиэтилен.
2. Хлорсульфированный полиэтилен.

IV. Термопластичные эластомеры (термоэластопласты).

Важнейшие синтетические каучуки получают в основном эмульсионной или стереоспецифической полимеризацией с последующим выделением каучука и приданием ему товарной формы.

Полибутадиен имеет следующую структуру:

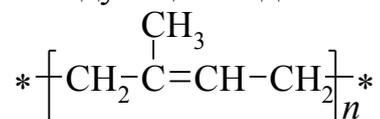


Стереорегулярные бутадиеновые каучуки, содержащие в цепях более 85 % мономерных звеньев в положении 1,4, получают методом ионно-координационной полимеризации с применением катализатора Циглера–Натта, металлического лития или литийалкила. Процесс проводят при температуре не выше 50 °С в среде инертного углеводородного растворителя – *n*-пентана, циклогексана или 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.

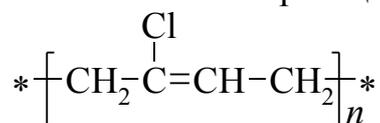
Полибутадиеновые каучуки используют в производстве автомобильных шин, изоляций кабелей и в производстве резиновых технических изделий.

Полиизопрен, приближающийся к натуральному каучуку по молекулярному составу, имеет следующий вид:



Получают полиизопрен методом ионно-координационной полимеризации. Используют для изготовления широкого ассортимента резиновых изделий.

Полихлоропрен, структура которого представлена ниже, 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.

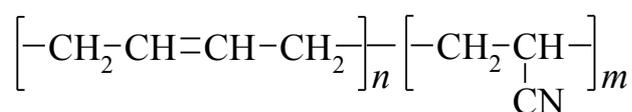
Полихлоропрен находит широкое применение для изготовления специальных резин и изделий из них, а также для производства клеев.

Бутадиен-стирольные каучуки представляют собой сополимеры бутадиена со стиролом или α-метилстиролом. Получают их 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.

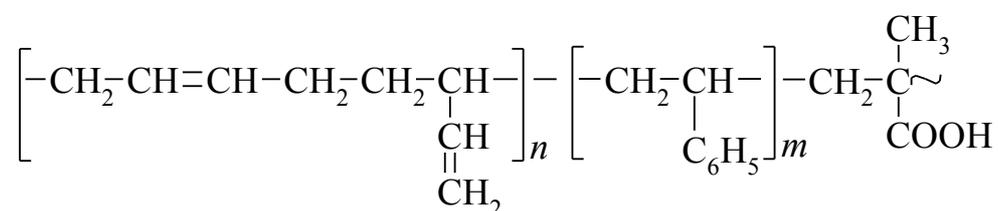
Бутадиен-нитрильные каучуки (СКН) общей формулы:



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 применяются для изготовления технических изделий, антикоррозионных покрытий и т. д.

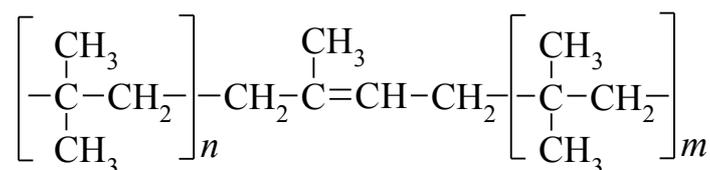
Карбосилатные каучуки представляют собой полимеры бутадиена и изопрена, а также сополимеры бутадиена со стиролом и акрилонитрилом, которые содержат небольшое количество карбоксильных групп:



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 применяют в качестве адгезивов, маслостойких прокладок, ремней и других изделий.

Бутилкаучук представляет собой сополимер изобутилена с небольшим количеством (не более 3 %) изопрена:

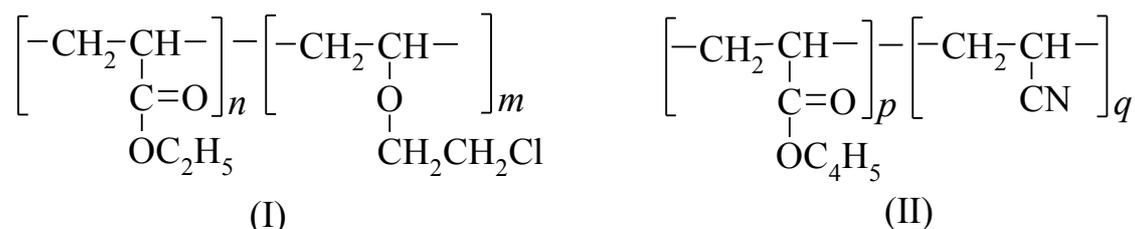


Его получают ионной полимеризацией в растворе низкокипящего хлорированного углеводорода (например, метилхлорид или четыреххлористый углерод) в присутствии катализатора (AlCl_3 или BF_3).

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

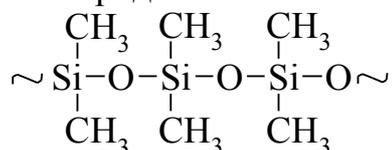
Акрилатные каучуки представляют собой сополимеры сложных эфиров акриловой кислоты друг с другом или акрилонитрилом. Полимеризация проводится в водных эмульсиях при температуре от 5 до 90 °С.

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 боковой цепи которых находятся органические заместители, а в главной — чередующиеся атомы кремния и кислорода:



Силоксановые каучуки получают методами полимеризации и поликонденсации. В обоих случаях исходным продуктом является диметилдихлорсилан и другие диалкилдихлорсиланы. 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 олигоциклоксилана. Последний полимеризуют по катионному механизму при использовании кислотных катализаторов (серной кислоты) и по анионному под влиянием основных катализаторов (гидроксидов щелочных металлов, их алкоголятов 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 раз-

нообразных технических изделий, которые работают при низких и высоких температурах, в том числе в самолето- и ракетостроении.

Этиленпропиленовый каучук представляет собой сополимер этилена и пропилена или этилена, пропилена и ненасыщенного соединения с двумя изолированными двойными связями (например, дициклопентадиена, циклогескадиена-1,4 и т. д.).

Каучук получают полимеризацией в инертном растворителе (например в *n*-гексане) или в избытке пропилена в присутствии комплексного катализатора (содержащего соединения ванадия или 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.

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.

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.

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 в присутствии солей металлов.

Эпихлоргидриновые каучуки получают полимеризацией эпихлоргидрина и сополимеризацией его с этиленоксидом. Сополимер содержит 68–70 % эпихлоргидрина и 30–32 % этиленоксида.

Эпоксидные каучуки обладают хорошей прочностью, имеют широкий температурный интервал эластичности. Невысокая стоимость и доступность исходных мономеров предопределяет широкое применение таких каучуков в производстве резиновых изделий.

2.4. 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).

Химические волокна имеют в основном текстильное назначение и должны характеризоваться очень большим отношением длины к диаметру (не менее 10000), а также своеобразными механическими свойствами:

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

На предприятиях химических волокон вырабатываются:

- комплексные нити, которые могут быть подразделены на две большие группы – текстильные и технические, состоят из двух или более одиночных тонких волокон большой длины, соединенных между собой скручиванием или склеиванием;

- штапельное волокно, представляющее собой короткие отрезки одиночных (элементарных) тонких волокон;

- монопить (моноволокно) – одиночная нить большой длины.

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 в. приведены в табл. 7, куда включены также сведения о выпуске и основных видах натуральных волокон.

Таблица 7

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

Основные требования к исходным мономерам:

- наличие высокий молекулярный вес (степень полимеризации);
- вытянутая (асимметричная) форма макромолекул;
- минимальное количество разветвлений в молекуле;
- отсутствие поперечных химических связей (сетчатой структуры) между молекулами;

- наличие полярных групп в макромолекуле;
- способность растворяться и образовывать концентрированные растворы или плавиться и переходить в вязкотекучее состояние без разложения;

- доступность исходных материалов.

Классификация волокон. Природные волокна классифицируют по химическому составу на волокна растительного, животного и минерального происхождения (табл. 8). Классификация искусственных и синтетических волокон приведена в табл. 9, 10.

Таблица 8

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	
волосяные	шерсть овец, коз, верблюдов и др.
выделяемые железами	шелк тутового, дубового и других шелкопрядов
Из неорганических природных высокомолекулярных веществ	
Минеральное	
Минеральное, горных пород и лавы	асбест, базальт

Таблица 9

Классификация синтетических волокон

Происхождение	Вид
Из органических гетероцепных	
Из полигексаметиленадипамида	найлон
Из поликапролактама	капрон
Из полиэтилентерефталата	лавсан
Из полиуретанов	альгиновые
Из органических карбоцепных	
Из углеводов	казеиновые
Из полиэтилена	политен
Из полипропилена	моплен
Из полистирола	полифайбр
Из хлорсодержащих	хлорин, саран
Из фторсодержащих	фторлон, тефлон
Из полиакрилонитрила	нитрон, орлон
Из сополимеров полиакрилонитрила	акрилан, ворел
Из поливинилового спирта	винилон

Таблица 10

Классификация искусственных волокон

Происхождение	Вид
Искусственные волокна из неорганических соединений	
Из соединений кремния	стекловолокна, искусственные базальтовые волокна
Из металлов, их сплавов и солей	металлические

Окончание табл. 10

Искусственные волокна из природных высокомолекулярных органических гетероцепных соединений	
Из высших углеводов	
Из гидратцеллюлозы	вискозное, медноаммиачное, 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

Технологический процесс производства химических волокон, как правило, включает три стадии.

Первой стадией процесса является получение и очистка прядильного раствора или расплава. Также 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 осаждении полимера из раствора, в результате испарения растворителя или действия коагулянтов.

В зависимости от числа отверстий в фильере (от 1 до 100000 и более) формируются монопилы, 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).

Изменяя условия формования, волокнам можно придать определенный комплекс физико-механических показателей. Проводя формование без натяжения, можно получить мягкие и гибкие волокна с малой усадкой в воде или при нагревании. При формовании под натяжением возрастают прочность и модуль деформации волокон, уменьшаются их гибкость и мягкость.

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.

Третьей стадией получения химического волокна является обработка свежесформованных волокон – промывка, сушка, нанесение за-масливающих и антистатических препаратов, текстурирование, кручение и т. д.

Помимо вышеперечисленных стадий получения химических волокон в ряде случаев технологический процесс дополняется *четвертой стадией* – модификацией волокна физическими или химическими методами.

Данная стадия позволяет изменить химическое строение и структуру волокон, ввести различные добавки в состав волокон (красители, люминофоры, оптические отбеливатели, бактерицидные вещества и т. п.), изменить форму волокон (профилирование сечения, извитость, шероховатость и т. п.).

Благодаря этому появляется возможность значительно расширить ассортимент изделий из химических волокон и получать волокна с определенными свойствами – бактерицидные, хемосорбционные, огнестойкие, высокоэластичные, объемные, формоустойчивые и другие волокна.

3. ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ И СВЯЗУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

3.1. Лакокрасочные материалы

Лакокрасочными материалами называют композиции, способные обеспечить формирование на подложке сплошных полимерных покрытий с заданным комплексом свойств, таких, как адгезия, механическая прочность, термо- и химическая стойкость, цвет и пр. Большинство лакокрасочных материалов содержит растворители, пигменты, наполнители и различные добавки специфического назначения, придающие необходимые свойства лакокрасочным покрытиям.

Но основным компонентом лакокрасочных материалов являются *плёнообразующие вещества* – полимеры, олигомеры, мономеры или их композиции, способные формировать адгезированную пленку (покрытие) в результате физико-химических или химических превращений на подложке.

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:

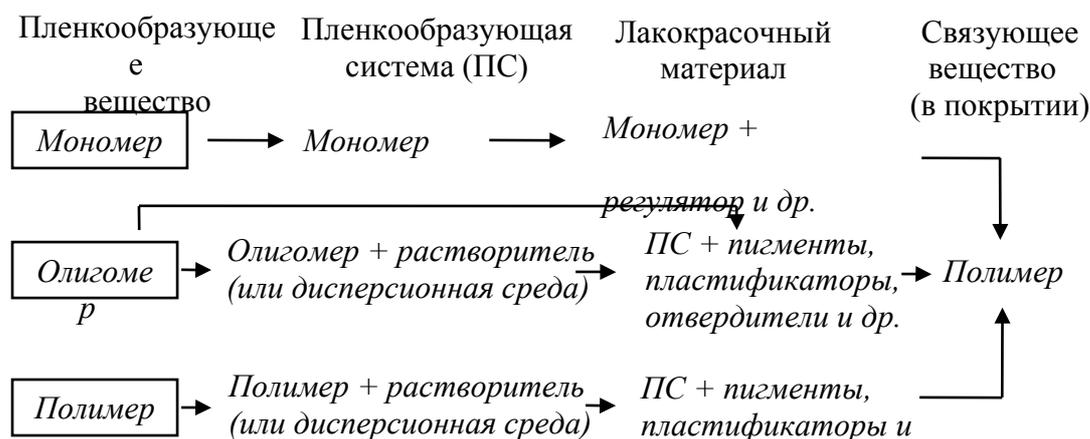


Особое место в лакокрасочной технологии занимает *модификация пленкообразующих веществ*. Так, полиэфирсы химически модифицируют жирными кислотами растительных масел для повышения эластичности, адгезии и придания способности к химическому отверждению при естественной сушке (химическая модификация).

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).

Переходя в состояние адгезированной пленки, пленкообразующее вещество обычно подвергается химическим и структурным изменениям. Для того чтобы отличить это новое состояние на подложке от исходного, пользуются термином *связующее вещество*. Различные варианты перехода от пленкообразующего вещества к связующему представлены ниже:



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, термо-, бензо-, маслостойкие и термоиндикаторные. При получении многослойных лакокрасочных покрытий применяют следующие материалы: грунтовки; шпатлёвки; краски; лаки. Общая толщина многослойных лакокрасочных покрытий составляет обычно 40–300 мкм.

При правильной эксплуатации срок службы лакокрасочных покрытий может достигать нескольких лет, они недороги, просто наносятся и ремонтируются, придают защищаемой поверхности красивый внешний вид.

3.2. Клеи и герметики

Клеи – вещества, способные 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.

Широкий ассортимент современных клеев позволяет решать самые разнообразные задачи – от создания железобетонных мостов 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 (механическая очистка, обезжиривание и т. п.) и конструированием склеиваемых деталей с учётом получения большей поверхности склеивания и работы клеевого шва при благоприятном распределении нагрузок. 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 или химических превращений.

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 клеи: неорганические – жидкие (водные растворы силиката натрия калия) и клеи-фритты (водные суспензии композиций, содержащих окислы щелочных и щелочно-земельных металлов); органические – природные и синтетические полимеры; элементоорганические – на основе кремний-, бор-, металлоорганических полимеров.

По функциональному назначению клеи подразделяются на конструкционные (обеспечивающие передачу динамических и статических нагрузок от одной части детали к другой, сопряжённой с ней посредством клеевой плёнки), неконструкционные (применяемые для приклеивания декоративных, облицовочных, изоляционных материалов и покрытий, мелких ненагруженных деталей) и специальные (обладающие дополнительными функционально важными свойствами – токопроводящие, оптические или медицинские клеи).

Герметики (*герметизирующие составы*) – пастообразные или вязкотекучие композиции на основе каучуков, обеспечивающие непроницаемость. В состав герметиков входят: полимер, наполнители, вулканизирующие агенты или отвердители и др.

Герметики применяют в виде паст, замазок или растворов в органических растворителях. Герметизирующий материал образуется непо-

средственно на соединительном шве в результате вулканизации (отверждения) полимерной основы герметизирующей системы или испарения растворителя.

Основные требования, предъявляемые к герметикам, – прочность, эластичность, высокая адгезия к металлам, устойчивость к действию рабочих сред, тепло- и морозостойкость.

Герметики широко используются в авиационной, химической, автомобильной и судостроительной промышленности. В строительстве, криминалистике, технике зубопротезирования и др.

4. ХИМИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ К ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛАМ

4.1. Стабилизаторы

Стабилизаторами называют органические и неорганические соединения, улучшающие эксплуатационные показатели полимеров.

Механизм действия и структура стабилизаторов. При эксплуатации большинство полимерных материалов находится в контакте с кислородом воздуха, т. е. в окислительной среде. Реакции, протекающие при *старении в естественных условиях* (ухудшение свойств полимерных материалов в результате действия тепла, света, озона, радиации, воды, механических нагрузок и т. д.), в большинстве случаев представляют собой радикально-цепной окислительный процесс.

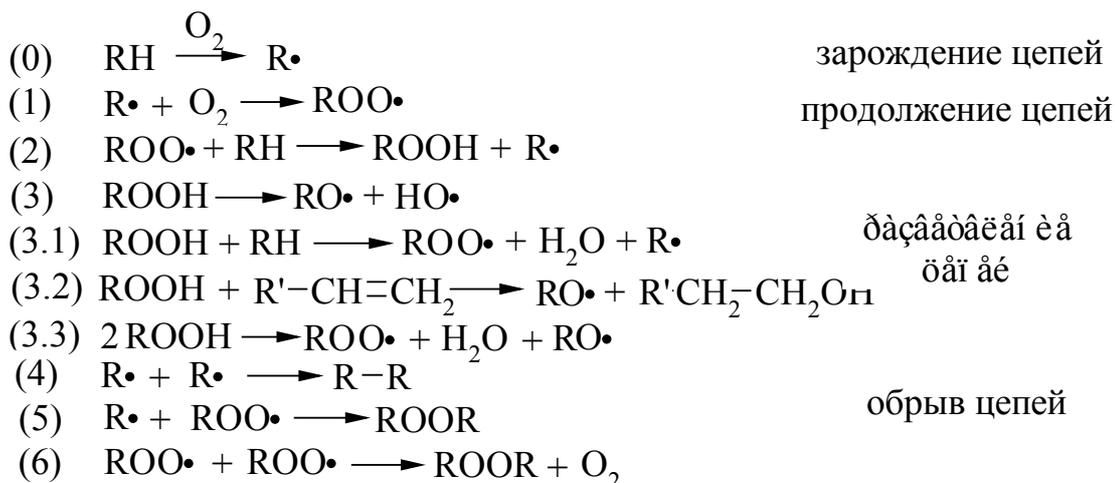
Резко замедлить процесс старения полимерных материалов можно путем введения небольших количеств *ингибиторов* (стабилизаторов), которые с высокой скоростью реагируют с пероксидными радикалами, обрывая цепной процесс окисления.

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 имеет ряд важных особенностей: эстафетный механизм передачи валентности за счет сегментальной диффузии, зависимость скорости окисления от жесткости полимера, повышенная стабильность алкильных макрорадикалов.

Тем не менее эти процессы протекают по единому механизму цепной автоиницированной реакции с участием алкильных и пероксидных радикалов в реакции продолжения и обрыва цепи по бимолекулярной реакции (4).

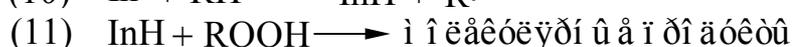
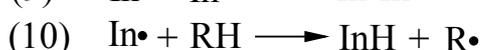
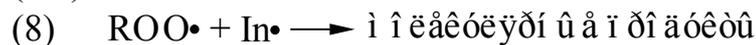
В результате действия кислорода на углеводород или полимер образуются активные пероксидные радикалы $ROO\cdot$, которые атакуют полимерную цепь по реакции (2). От концентрации этих радикалов и скорости реакции (2) зависит процесс окисления в целом.

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 без образования свободных радикалов.

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



Взаимодействуя с $ROO\cdot$ по реакции (7), стабилизатор снижает концентрацию пероксидных радикалов и замедляет окисление.

Образующийся при этом радикал $In\cdot$ 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

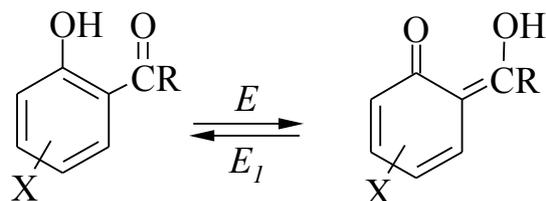
большим. По реакциям (11) гидропероксид разрушается. Эти реакции уменьшают скорость вырожденного разветвления цепей окисления и тем самым тормозят процесс.

Практическое значение имеют ингибиторы, обрывающие цепи при реакции с пероксидными радикалами (фенолы, ароматические амины) и 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.

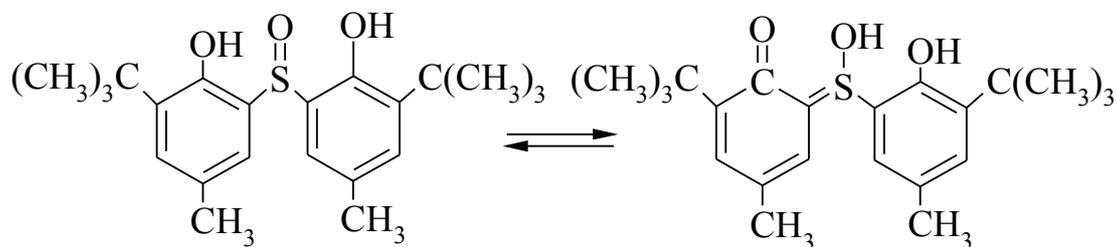
Для повышения стабильности полимерных материалов к *фотоокислению* (действию света) в полимер вводят *светостабилизаторы*, которые поглощают часть химически активного света и превращают поглощенную энергию в тепло. В качестве светостабилизаторов находят применение производные *о*-гидроксибензофенона, бензтриазола, триацетонамина.

Защитное действие *о*-гидроксибензофенонов и *о*-гидроксибензтриазолов связано с передачей энергии при обратимом кетоенольном превращении:



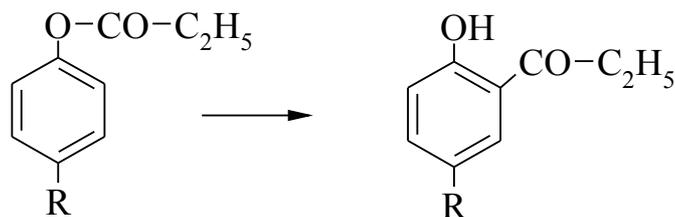
При этом непосредственно поглощенная световая энергия (или энергия электронного возбуждения макромолекул полимера и примесей) превращается в форму, безопасную для полимера.

Стабилизаторы *о*-гидроксифенил-сульфоксиды способны трансформировать световую энергию за счет обратимого тион-тиольного превращения:



В некоторых случаях фотостабилизация может осуществляться за счет фотохимической реакции в полимерной матрице. Например, эфиры

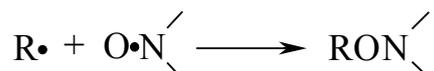
салициловой или бензойной кислоты, введенные в полимер под действием света, превращаются в гидроксифенилкетоны:



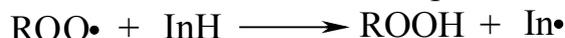
В действительности механизм действия эфиров, по-видимому, более сложен, так как исходный эфир в некоторых случаях был более эффективен, чем гидроксibenзофенон.

Изучение механизма действия нового класса светостабилизаторов – производных триацетонамина – показало, что светостабилизатором является не сам амин, а продукт его окисления – нитроксильный радикал.

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

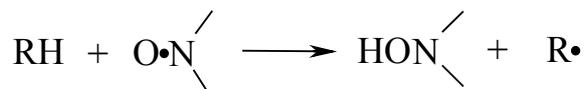


а фенолы и амины, как отмечалось выше, – в реакцию замещения



приводящую к образованию гидропероксида – потенциального источника радикалов. В реакции присоединения гидропероксид не образуется.

В условиях фотоокисления нитроксильные радикалы в реакции с алкильными радикалами обрывают цепь, но также и инициируют окисление полимеров:



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, со-

гласно 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 *n*-фенилендиамина. Взаимодействие антиозонантов с озоном протекает очень быстро. В табл. 11 сравниваются эффективность защитного действия некоторых соединений (характеризуемого временем до появления трещин при экспозиции резины в озонной камере) и константа скорости реакции соединения с озоном. Из данных табл. 11 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.

Таблица 11

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>n</i> -фенилендиамин	$C_8H_{17}-NH-\text{C}_6\text{H}_4-NH-C_8H_{17}$	840	7
N,N'-Диизопентил- <i>n</i> -фенилендиамин	$C_5H_{11}-NH-\text{C}_6\text{H}_4-NH-C_5H_{11}$	870	8
N-Изопропил-N'-фенил- <i>n</i> -фенилендиамин	$(CH_3)_2CH-NH-\text{C}_6\text{H}_4-NH-\text{C}_6\text{H}_5$	500	7
N,N'-Ди- α -метилбензил- <i>n</i> -фенилендиамин	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(H)(CH_3)-NH-\text{C}_6\text{H}_4-NH-\text{C}(H)(CH_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	250	5
N- α -Метилбензиланизидин	$CH_3O-\text{C}_6\text{H}_4-NH-\text{C}(H)(CH_3)-\text{C}_6\text{H}_5$	90	4
Метилолеат	$\begin{array}{l} CH-(CH_2)_2-CH_3 \\ \\ CH-(CH_2)_7-CO-OMe \end{array}$	80	1

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 (процесс утомления) 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.

Классификация стабилизаторов. По химическому строению функциональных групп, играющих основную роль при ингибировании процессов деструкции полимеров, 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 $-CH_2-CH_2-COOR$.

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

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.

По способности к окрашиванию стабилизаторы можно разделить на окрашивающие и неокрашивающие. 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 для изготовления белых и светлоокрашенных изделий.

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

В зависимости от токсичности различают токсичные и нетоксичные стабилизаторы. Токсичные стабилизаторы можно использовать только для полимеров технического назначения.

Нетоксичные стабилизаторы применяют в композициях, которые будут соприкасаться с пищевыми продуктами или с организмом человека (санитарно-гигиенические требования значительно ограничивают выбор стабилизатора, пригодного для этих целей).

Из-за интенсификации режимов переработки полимеров, ужесточения условий эксплуатации и повышения требований к стабильности свойств изделий из полимерных материалов стабилизаторы разделяют *по летучести* (летучие и нелетучие).

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.

Для получения эластичной пленки к пластификаторам предъявляют следующие *основные требования*:

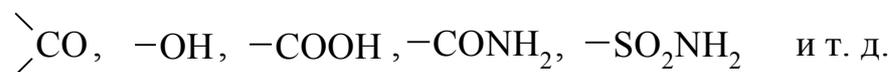
Летучесть. Необходимым требованием к пластификатору является его малая летучесть, так как он не должен удаляться из пленки, несмотря на соприкосновение ее поверхности с атмосферой. Давление паров пластификатора значительно ниже давления паров чистого вещества вследствие присутствия в композиции значительных 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 низкой температуре или нагревании пленка становится хрупкой и ломкой.

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:



Действие пластификатора состоит в ослаблении внутримолекулярных сил, действующих в этих полимерах.

Исходное сырье для производства пластификаторов. В промышленности получение пластификаторов (главным образом сложных эфиров) основано на взаимодействии кислот или их ангидридов и хлоран-

гидридов с гидроксилсодержащими соединениями – алифатическими спиртами, гликолями, фенолами.

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

В качестве основного сырья для получения пластификаторов на основе ароматических кислот применяется *о*-фталевый ангидрид, имеющий жесткие ограничения по содержанию в нем примесей, придающих окраску пластификаторам. В значительно меньшем объеме выпускаются пластификаторы на основе менее доступных и более дорогих ангидридов пиромеллитовой и тримеллитовой кислот. Помимо *о*-фталатов практическое применение в качестве пластификаторов нашли эфиры терефталевой кислоты, получаемые на основе диметилтерефталата.

Для получения пластификаторов на основе алифатических кислот применяются адипиновая, субериновая (пробковая), азелаиновая, себациновая, 1,10-декандикарбоновая кислоты. 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 C₇–C₉ и 2-этилгексановая кислота. Кислоты C₇–C₉ 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. Для получения сложноэфирных пластификаторов реакцией этерификации и переэтерификации применяются алифатические (метанол, этанол, *n*-бутанол, 2-этилгексанол) и ароматические спирты, гликоли и их эфиры, фенолы, алкилфенолы. Из циклических спиртов употребляется циклогексиловый и бензиловый (при производстве диэфирных пластификаторов), крезол, ксиленолы, изопропилфенол, *n*-изобутилфенол (при производстве фосфорсодержащих фенолов и алкилфенолов). При получении специальных марок пластификаторов находят применение бутилцеллозола получаемая оксиэтилированием *n*-бутанола.

Технология получения пластификаторов состоит из следующих стадий: подготовки исходного сырья, синтеза эфира, нейтрализации кислых компонентов, промывки, отгонки летучих веществ, осветления,

филтрации, 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 оборотного спирта, а при получении полиэфирных пластификаторов полиперэтерификацией отсутствуют стадии нейтрализации и промывки.

Процессы этерификации и перэтерификации проводятся обычно в присутствии катализаторов (серная кислота, *n*-толуолсульфокислота, бензолсульфокислота, гидроксид алюминия и тетрабутоксититан).

Полиэфирные пластификаторы синтезируют полиперэтерификацией в присутствии ацетата цинка, *n*-дibuтилловодикаприлата 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. 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. Однако непрерывные процессы целесообразно применять только в крупнотоннажных производствах. В настоящее время они реализованы при получении наиболее распространенных пластификаторов, в основном диалкилфталатов, на агрегатах мощностью 15000–50000 т/год.

5. ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (ФРЕОНЫ)

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

Первым производителем фреонов стала компания «Дженерал Моторс». Крупнейшие страны-производители фреонов представлены в табл. 12.

Таблица 12

Страны-производители фреонов

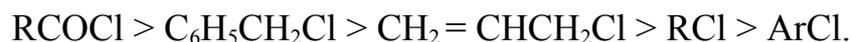
П/н	Страна-производитель	Объем производства, %
1	США	31
2	Западная Европа	30
3	Япония	12
4	Россия	10
5	Китай	10

Объем производства фреонов на территории России в настоящее время достигает 15 тыс. т в год. По расчетам специалистов потенциал этой отрасли гораздо больше. При благоприятной экономической ситуации производство фреонов может достигать более 100 тыс. т в год.

5.1. Теоретические основы фторирования галогенированных углеводородов

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. Для фторалканов характерна низкая химическая активность. Их реакционная способность тем меньше, чем больше содержание фтора в молекуле.

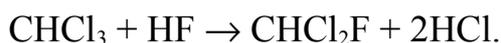
Хлорфторуглеводороды получают из хлорпроизводных с достаточно подвижным атомом галогена, причем в этом отношении сохраняется обычная зависимость реакционной способности от строения:



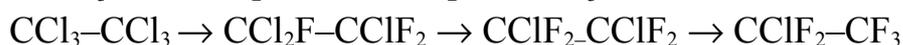
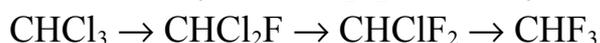
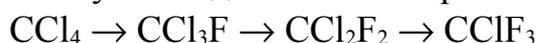
Для замещения атомов галогена пользуются фторидами серебра, ртути или сурьмы (AgF , HgF_2 , SbF_3). Трифторид сурьмы получил наибольшее применение. Он не способен замещать атом хлора в монохлоралканах и используется только для реакций с хлорпроизводными, име-

ющими не менее двух атомов галогена при одном углеродном атоме. Образующиеся хлориды сурьмы можно перевести во фториды и снова использовать их для фторирования.

Целесообразнее совмещать два 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:



Такой способ 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:



Состав продуктов зависит от соотношения исходных реагентов. 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. 13).

Таблица 13

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
R113	$\text{CCl}_2\text{F-CClF}_2$	+47,5
R114	$\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$	+3,5
R115	$\text{CClF}_2\text{-CF}_3$	-38
R123	CF_3CHCl_2	27,90
R124	CHClCF_3	-11,00
R125	CHF_2CF_3	-48,50
R142b	CH_3CClF_2	-9,80

Проводя реакцию при определенной температуре и таком давлении, чтобы целевой продукт отгонялся из реакционной массы по мере образования, избегают получение более высокофторированных соедине-

ний. При этом высококипящий исходный компонент и недофторированный реагент остаются в жидкой реакционной массе, пока не превратятся в более летучий целевой продукт.

От летучести целевого продукта зависит выбор давления при синтезе сравнительно летучих фторорганических соединений, от реакционной способности исходного хлорпроизводного – выбор температуры.

Для полихлоралканов с группировкой – CCl_3 при замещении в ней одной или двух атомов хлора достаточна температура около $100\text{ }^\circ\text{C}$, а третий атом хлора замещается значительно медленнее.

5.2. Номенклатура фреонов

Одна из особенностей хлорфторуглеводородов, которая бросается в глаза, – это похожие и очень длинные названия. Поэтому во избежание путаницы была разработана единая система цифровых обозначений хлорфторуглеводородов.

В технике для обозначения фреонов приняты специальные названия, состоящие из буквы R или Ф (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 Ф-012, Ф-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 указывается буквой В, после которой идет цифра, показывающая число атомов брома в молекуле. Например, CBrClF_2 обозначается как R12В1, а CBrF_3 – как R13В1.

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. 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. При контакте с открытым пламенем фреоны разлагаются с образованием токсичных дифтор- и фтор-

хлорфосгена. Они 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 гексахлорэтаноле и метилхлороформе, которое 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, реакция получения дифтордихлорметана (фреон-12) проводится при 100 °С и 3 МПа. При этом давлении CCl_4 , CCl_3F и HF находятся в жидком состоянии и CCl_2F_2 можно отгонять по мере образования, предотвращая тем самым получение значительных количеств CClF_3 .

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

Для получения фреонов разработан и внедрен в промышленность также *газофазный синтез* из CCl_4 и HF в псевдооживленном слое гетерогенного катализатора на основе сурьмы при 400 °С, совмещающий процесс хлорирования углеводорода (метан, этан) с замещением хлора при помощи HF . Реакцию проводят, регулируя температуру за счет рециркуляции непревращенных и недостаточно профторированных хлорпроизводных. При использовании в качестве исходного вещества CCl_4 оба процесса дают смесь R11 (CCl_3F) и R12 (CCl_2F_2): $2\text{CCl}_4 + 3\text{HF} \rightarrow \text{CCl}_3\text{F} + \text{CCl}_2\text{F}_2 + 3\text{HCl}$. Полученная смесь содержит также следы CClF_3 , но 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

Использование в качестве хладагентов. Главной областью применения хлорфторуглеродов являются *холодильные машины* для создания искусственного холода и кондиционирования воздуха.

Работа компрессора холодильной машины происходит следующим образом: сжиженный хладагент (находящийся под давлением собственного пара, соответствующим температуре жидкости) проходит через регулирующий вентиль в камеру большего объема (сторона низкого давления системы), где испаряется. Переход жидкости в пар сопровождается увеличением объема и понижением температуры. Необходимое для испарения тепло отбирается от окружающей металлической конструкции. Далее 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 регулируемому вентилю, и весь цикл повторяется снова.

Самым распространенным хладагентом является *дихлордифторметан* (R12), который 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:



Использование в качестве аэрозольных пропеллентов. Аэрозоль – это взвесь мельчайших частиц твердого вещества или жидкости в газе или воздухе (например, дым или туман). 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 расхода 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 *трихлорфторметана* или других летучих растворителей, таких как этиловый спирт, хлористый метилен и др. Некоторые составы содержат значительное количество воды (например, кремы для бритья, одеколоны, духи). Трихлорфторметан и хлорорганические растворители склонны к гидролизу, и поэтому вместо них в подобных случаях для понижения давления CCl_2F_2 применяют *1,2-дихлортetraфторэтан*.

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 – 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. В качестве растворителя для промывки холодильных систем, перед их заполнением свежим хладагентом, используют *трихлорфторметан*.

Трихлортрифторэтан и трихлорфторметан применяются также для химической чистки одежды. Мягкость растворяющего действия и низкая температура кипения делают эти соединения весьма подходящими для обработки нежных и трудно очищаемых изделий из меха, замши и термически нестойких тканей.

Использование в качестве пламегасителей. Все хлорфторуглероды не горят и в той или иной степени способны гасить огонь. Чаще всего в качестве огнегасящих агентов используются бромсодержащие хлорфторуглероды: CBrClF_2 , CBrF_3 , $\text{CBrF}_2\text{--CBrF}_2$.

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.

5.6. Влияние фреонов на окружающую среду

Хотя фреоны и обладают низкой токсичностью, 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 г., пока некоторые страны не ввели ограничения на их применение. Рост концентрации фреонов в атмосфере связан с их медленным разрушением. Время жизни фреона-11 составляет 80 лет, а фреона-12 – 170 лет, так что в 2000 г. фреоны, выброшенные в 1990 г., останутся в прежнем количестве, а к 2010 г. их останется 39 %, к 2030 г. – 7 %.

Химики из Беркли – М. Молин и Ф. Роулэнд – в 1973 г. обнаружили молекулы хлорфторуглеводородов 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 озоноразрушающим 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 (ODP). 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).

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 г. – *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 разрушающими озоновый слой – *гидрофторуглероды и гидрохлорфторуглероды*.

Следовательно, фторуглеродные соединения теперь обозначаются следующим образом:

CFC – полностью галогенированные хлорфторуглероды, применение которых стремительно сокращается (например, 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 или негорючими веществами. Они отличаются стойкостью при нормальных условиях эксплуатации, не создают эффекта «смога» при их производстве и требуют минимальной переналадки оборудования. 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 (см. табл. 14).

HCFC-123 успешно используется для замены CFC-11 в крупных прямоточных водоохладителях, предназначенных для кондиционирования воздуха и регулирования температуры.

Таблица 14

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 CPC-12 и P-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. Водохладители
HCFC-123	Заменитель CFC-11. Водохладители

Следует обратить особое внимание на совместимость с эластомерными соединениями и прокладками, так 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. Минеральные масла, которые обычно применяются вместе с композицией CFC-12, фактически не растворяются в композиции HFC-134a. В настоящее время фирма Дюпон создает трехкомпонентные смеси масел, состоящих 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 озono-разрушающих фреонов в существующих холодильных машинах на менее опасные. 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.

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 (например, порошок долматской ромашки). В здравоохранении пестициды применяют в качестве дезинфицирующих средств и для борьбы с членистоногими – переносчиками таких опасных заболеваний, как малярия, чума, туляремия, энцефалит, сонная и слоновая болезнь, многие кишечные заболевания. Кроме того, пестициды используют 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.

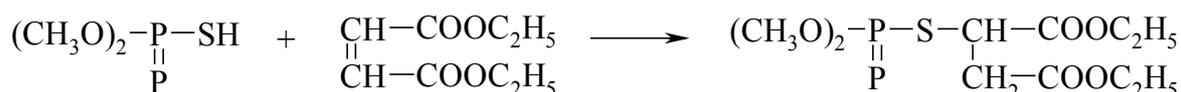
Формы применения пестицидов: *порошки* – для опыливания или опудривания; *гранулированные* (зернистые) – для обработки растений, и для внесения в почву; *микрокапсулированные* – для обработки растений и для внесения в почву; *растворы* и *концентраты эмульсий* – для опрыскивания; *аэрозоли* и др.

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.

Фосфорорганические инсектициды. Самым распространенным органическим соединением 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 в среде различных органических растворителей:



Полученный карбофос 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.

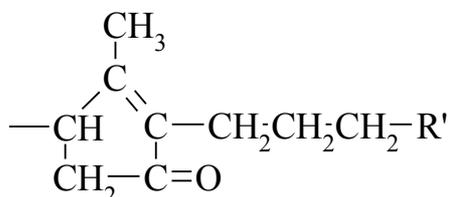
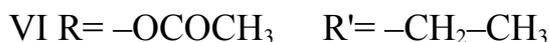
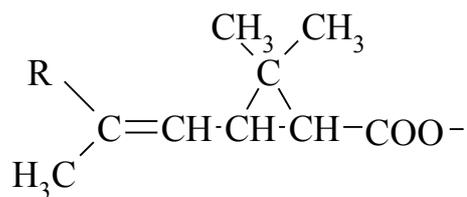
Поскольку фосфорорганические инсектициды обычно способны к биоразложению путем гидролиза, то при их использовании почти не возникает проблемы персистентных остатков. Поэтому они и по сей день сохраняют свое доминирующее положение среди полевых инсектицидов.

В то же время из-за широкого использования эффективность веществ этого класса все более уменьшается вследствие возрастания резистентности насекомых к фосфорорганическим инсектицидам.

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 в.

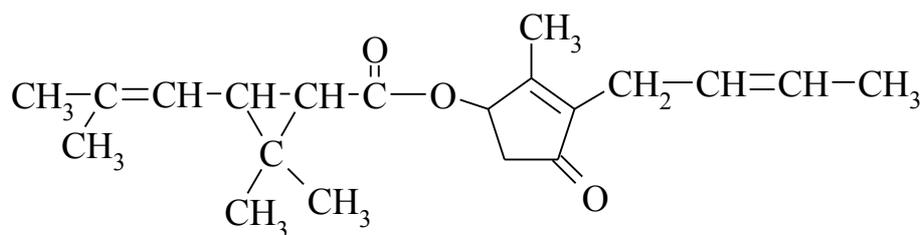
Действующее инсектицидное начало цветов далматской ромашки состоит из следующих веществ: пиретрин I (I), пиретрин II (II), цинерин I (III), цинерин II (IV), жасмолин I (V), жасмолин II (VI):





Получают пиретрины экстракцией измельченных цветков ромашки (пиретрума) смесью полярных и неполярных растворителей (метанол – керосин), реже одним каким-либо растворителем (хлористый метилен, дихлорэтан и другие хлорированные углеводороды). Технический 25 %-ый экстракт содержит 10 % пиретрина I, 9 % пиретрина II, 3 % цинерина I, около 3 % цинерина II и следы жасмолинов. В связи с тем, что процесс получения природных пиретринов и цинеринов сложен, разработаны и предложены для применения различные их синтетические аналоги, так называемые «синтетические пиретроиды».

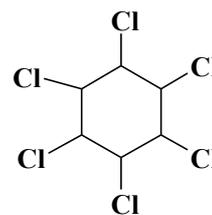
Использование синтетических пиретроидов в практических условиях обходится на 10–20 % дешевле, чем природных препаратов, выделенных из цветов далматской ромашки. Практическое применение для борьбы с вредными насекомыми (главным образом с мухами) получил синтетический пиретроид – аллетрин:



àèèàòðèì

Синтетические пиретроиды получают взаимодействием хлорангидрида монокарбоновой кислоты с соответствующим спиртом в присутствии третичных аминов (пиридина или триэтиламина).

Хлорорганические инсектициды. Гексахлорциклогексан (ГХЦГ) – моноциклическое хлорпроизводное, имеющее практическое значение. В промышленности ГХЦГ получают хлорированием бензола, циклогексана или циклогексена.

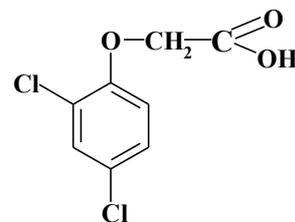


ГХЦГ

Для борьбы с вредителями растений гексахлорциклогексан используется в виде 99,5–100 % γ -изомера (препарат линдан). Объемы применения ГХЦГ постоянно сокращаются в связи с возможностью накопления в тканях животных и попадания в молоко и мясо.

6.2. Гербициды

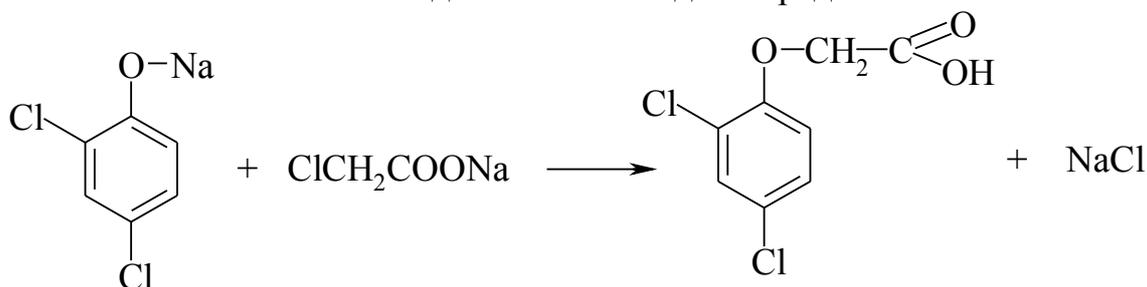
Ассортимент гербицидов весьма значителен. Препаратами, не потерявшими своего значения и сейчас, являются 2,4-Д (2,4-дихлороксифенокси-уксусная кислота), 2М-4Х (2-метил-4-хлор-фенокси-уксусная кислота) и их производные, которые используют для борьбы с сорняками в посевах зерновых культур.



2,4-Д

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-дихлор-фенолятами 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. Отогнанный с паром 2,4-дихлорфенол далее может быть возвращен в процесс. Для подавления гидролиза к реакционной смеси предложено также добавлять хлористый натрий. При использовании 2 моль 2,4-дихлор-фенолята натрия на 1 моль монохлорацетата натрия выход достигает 94 % от теоретического, тогда как без избытка фенолята в аналогичных условиях он не превышает 83 %. Следует отметить, что для производства 2,4-Д целесообразно применять, возможно, более чистый 2,4-дихлор-фенол, чтобы уменьшить расход ценного монохлорацетата на образование побочных продуктов. Кроме того, при

использовании чистого 2,4-дихлорфенола получается 2,4-Д более высокого качества.

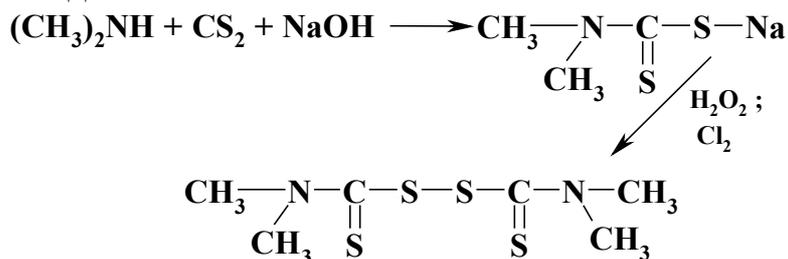
Технический препарат почти всегда содержит небольшое количество 2,4-дихлорфенола и вследствие этого обладает неприятным запахом. Но эффективность 2,4-Д и её солей в борьбе с различными сорными растениями значительно ниже эффективности эфиров 2,4-дихлорфенокси-уксусной кислоты.

Из большого числа изученных эфиров этой кислоты практическое применение нашли этиловый, изопропиловый, бутиловый и др. Промышленное производство эфиров 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты осуществляется этерификацией кислоты соответствующими спиртами в присутствии кислотных катализаторов с отгонкой воды в виде азеотропной смеси с органическим растворителем или хлорированием эфиров феноксиуксусной кислоты.

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 настоящее время широко применяются более десяти препаратов производных сульфонилмочевины.

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.

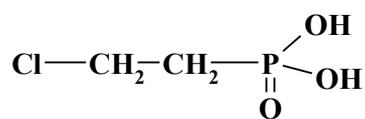
Наиболее распространенными препаратами триазолового ряда являются байтан и байлетон (действующее вещество – 3,3-диметил-1-

(1H-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]-1H-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. Наибольшее распространение получили хлорхолинхлорид и 2-хлорэтилфосфоновая кислота (этрел).



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 – соединения, способные накапливаться (сгущаться) на поверхности соприкосновения двух тел, называемой поверхностью раздела фаз, или межфазной поверхностью.

7.1. Строение и свойства поверхностно-активных веществ

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 и в объеме вещества значительно отличаются друг от друга. 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. В связи с этим силы взаимодействия нескомпенсированы, и равнодействующая сила (F) направлена вниз (см. рис. 10).

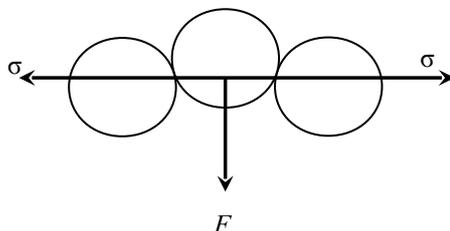


Рис. 10. Схема образования поверхностного натяжения

Поэтому молекулы жидкости стремятся втянуть внутрь молекулы с ее 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.

7.2. Классификация и получение поверхностно-активных веществ

ПАВ по химической структуре 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. Это 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 следующих функциональных групп: $\text{COO}(\text{H}, \text{Me})$, $\text{OSO}_2\text{O}(\text{H}, \text{Me})$, $\text{SO}_3(\text{H}, \text{Me})$. Катион в анионных ПАВ может быть не только водородом или металлом, но и органическим основанием. Часто для этих целей применяют ди- и триэтанолалкины.

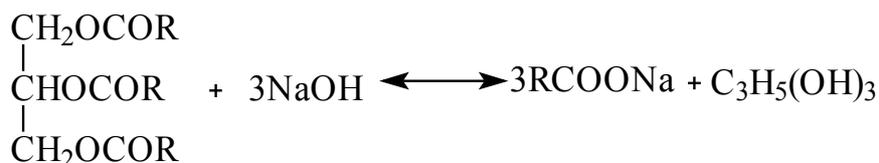
Основными представителями анионных ПАВ являются:

- 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 и карбоксиэтоксилаты спиртов, сульфозтоксилаты карбоновых кислот, 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, которые отличаются происхождением и методами обработки жиров, 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 небольшая, 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 сульфатов 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.

- Вторичные алкилсульфаты (типолы), получаемые из H₂SO₄ и олефинов линейного строения, а также из вторичных спиртов, получаемых прямым окислением мягкого парафина. Сульфатные 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.

- Эфирсульфаты, получаемые сульфатированием продуктов присоединения этиленоксида к спиртам или алкилфенолам.

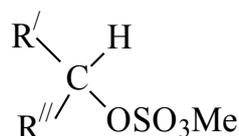
Поверхностно-активные свойства алкилсульфатов зависят от строения и длины алкильной группы, а также от положения сульфатного

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.

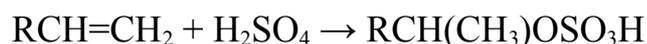
По моющим свойствам первичные алкилсульфаты относятся к числу лучших поверхностно-активных веществ. Им уступают по качеству вторичные алкилсульфаты.

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 %-х растворов в воде действием на олефиновые углеводороды серной кислоты по реакции



с последующей нейтрализацией сульфозэфира щелочью или триэтаноламином.

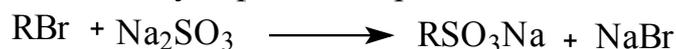
Сульфозэтерификации подвергают олефиновые углеводороды с длинной углеродной цепью от 8 до 18 атомов углерода, содержащие двойную связь в α -положении. В результате сульфозэтерификации сульфозэфирная группа оказывается присоединенной не только ко второму атому углерода, но и в положения 3, 4, 5 и т. д. 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. Процесс изомеризации двойной связи зависит от концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности реакции. Решающую роль играет концентрация сульфатирующего агента.

Кроме основной реакции образования моноалкилсульфоэфиров протекают побочные реакции образования диалкилсульфоэфиров, первичных сульфокислот, продуктов окисления и полимеризации.

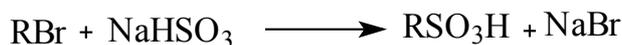
Побочные продукты не обладают поверхностно-активными свойствами, и наличие их в конечном продукте нежелательно.

Алкилсульфонаты обычно получают в виде смесей первичных и вторичных производных: RSO_3Na и $\text{RR}'\text{CHSO}_3\text{Na}$.

Существенный недостаток алкилсульфонатов – гигроскопичность. 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:



Промышленное получение алкансульфонатов стало возможным благодаря открытию Ридом и Хорном в 1936 г. реакции сульфохлорирования парафиновых углеводородов путем облучения реакционной смеси светом (оптимальное отношение диоксида серы к хлору 2:1):

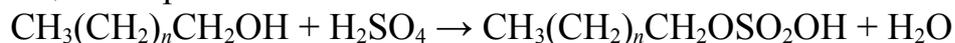


Практическое значение имеет также способ получения алкансульфонатов сульфоокислением.

В последние десятилетия получили большое распространение сульфонаты с промежуточными функциональными группами, особенно сульфоацетаты, сульфопропионаты ($\text{RCH}_2\text{COOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) и динатриевые соли сульфоянтарной кислоты ($\text{RCH}_2\text{COOCH}_2\text{CHSO}_3\text{NaCOONa}$).

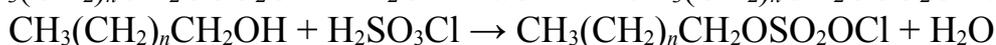
Большое распространение во многих странах получили ПАВ, содержащие в молекуле азот (таурат, линон, хостапон); амидную, карбоксильную и сульфогруппу (ревоцид, шеркопол, элфонол, ДНС-А, АК).

Технология получения первичных алкилсульфатов. Высокая потребность в первичных алкилсульфатах $\text{C}_{10}\text{--C}_{16}$ явилась причиной промышленного освоения большого числа способов их синтеза. На практике получение первичных алкилсульфатов осуществляют путем сульфоэтерификации спиртов:



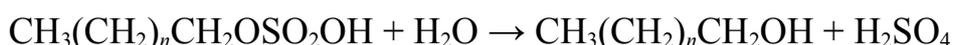
Сульфатирующими агентами являются: серная кислота, моногидрат серной кислоты, хлорсульфоновая кислота, комплексы триоксида серы с диоксаном или пиридином и др.

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 сульфоэфиров:



2) дегидратация спиртов с образованием алкенов:



3) образование простых эфиров:



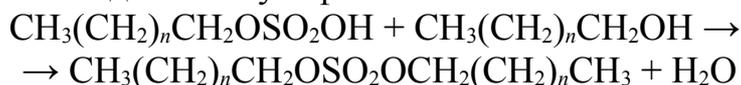
4) окисление:



5) образование сложных эфиров из исходных спиртов и образовавшихся жирных кислот:



6) образование диалкилсульфатов:

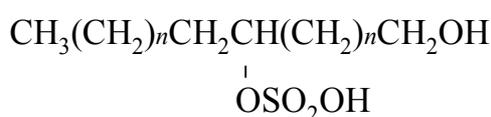


Последняя реакция играет особенно важную роль и обычно протекает в начале процесса сульфатирования при недостатке серной кислоты. Избыток серной кислоты приводит к распаду диалкилсульфатов и образованию моноалкилсульфатов.

При сульфатировании первичных ненасыщенных спиртов возможности протекания побочных реакций больше и устранить их труднее. Вместо нормальной этерификации гидроксильной группы возможно присоединение серной кислоты по месту двойной связи:



↓

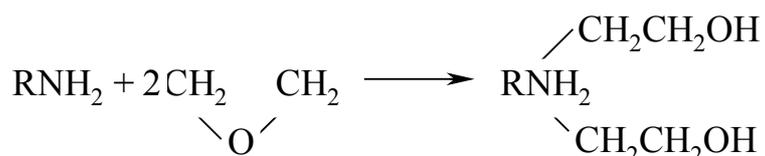


Алкилфенолы получают реакцией алкилирования фенолов алкенами или хлоралканами в присутствии катализаторов – бензолсульфокислоты или катионообменных смол.

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.

Эфиры, которые являются полноценными неионогенными ПАВ, получают взаимодействием жирных кислот с соответствующими спиртами в присутствии катализаторов, таких как сильные кислоты – H₂SO₄, HCl. К таким веществам, например, относят: пентол, Т-2 (неполные эфиры глицерина), спен (эфиры сорбитана и жирных кислот).

Алкиламины получают по реакции 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:

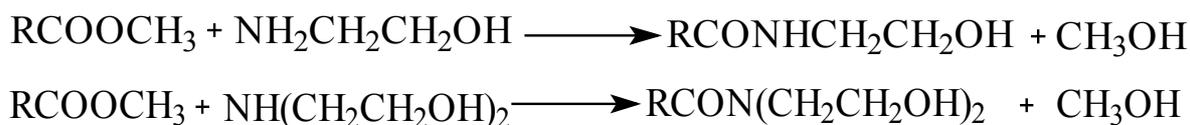


Исходный алкиламин более реакционноспособный, чем его оксиэтилированные производные, поэтому вначале весь алкиламин превращается в аминспирт, а затем идет рост полигликолевых цепей.

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.

Наиболее распространенными и важными классами 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.

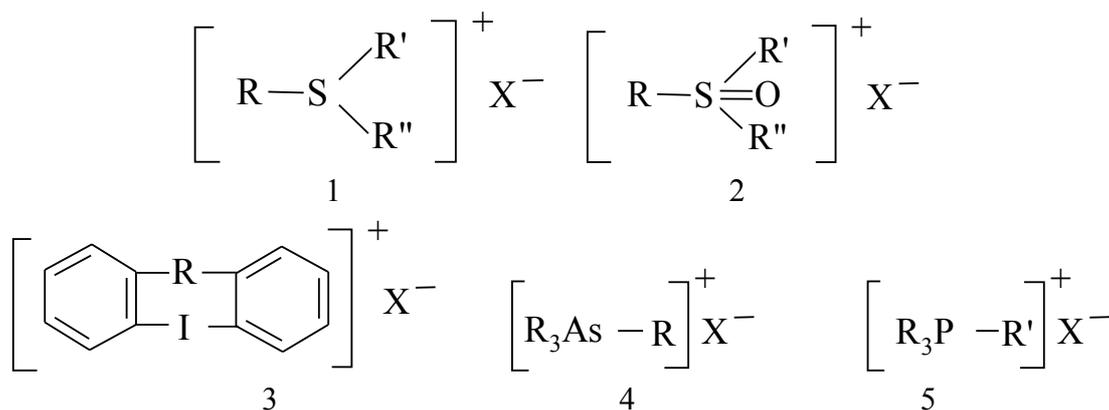
Наиболее простым и эффективным способом получения алкилоламидов является реакция между эфирами карбоновых кислот и этаноламинами:



N-оксиды алкилдиметиламинов синтезируют, проводя реакции образования третичных аминов (методами, принятыми при синтезе амфолитных и катионных ПАВ) с последующим окислением последних пероксидом водорода (30–45 %-й раствор), органическими пероксокислотами, гидропероксидами или озоном. Они обладают рядом ценных свойств и получают сравнительно легко.

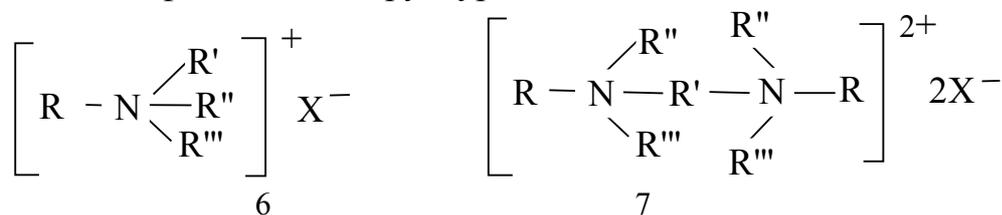
Катионные ПАВ (КПАВ). Это вещества, которые диссоциируют в водных растворах с образованием поверхностно-активного катиона с гидрофобной цепью. В молекуле катионных ПАВ гидрофобная алкильная цепь присоединена к положительно заряженной гидрофильной группе $[RC_6H_4CH_2N(CH_3)_3]^+Cl^-$ (т. е. поверхностно-активными свойствами обладает катион). В роли аниона чаще всего выступают галогены, но могут быть и анионы серной и фосфорной кислот.

В последние годы получили практическое значение КПАВ, не содержащие азота: соединения сульфония (1) и сульфоксония (2), иодония (3), оксония (4), фосфония (5):

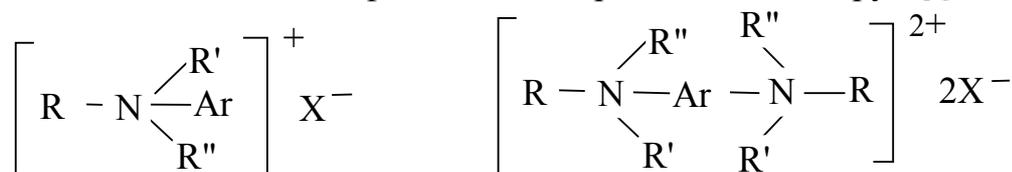


Азотсодержащие КПАВ можно разделить на шесть основных групп:

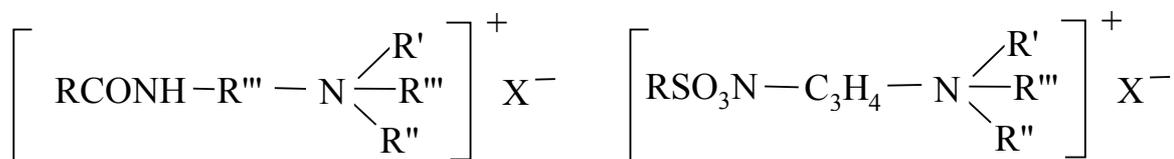
- Соли аминов.
- Моно- (6) и бисчетвертичные (7) аммониевые основания с алкильными цепями алифатической структуры:



- Моно- (8) и бисчетвертичные (9) аммониевые основания со смешанными алкильными цепями алифатической и ароматической структур:

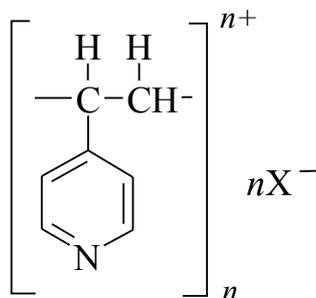


- Четвертичные аммониевые основания с различными функциональными группами в гидрофобной цепи:



- Моно- и бисчетвертичные аммониевые основания с атомом азота в гетероциклическом кольце. Эта группа соединений объединяет сотни катионных ПАВ, имеющих промышленное значение – 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:



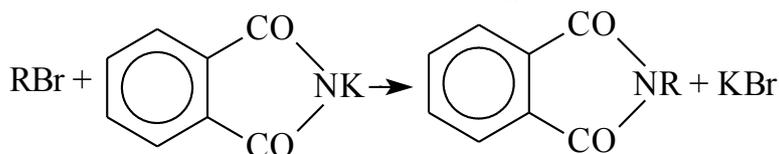
КПАВ приобрели промышленное значение, начиная с 1935 г., когда были открыты их бактерицидные свойства.

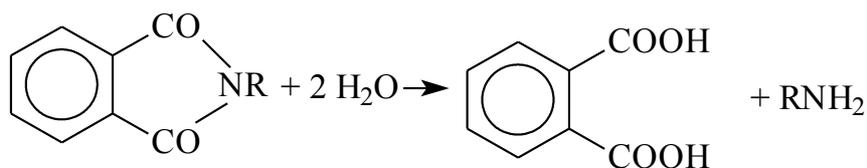
В настоящее время их применяют еще и как антистатик, смягчители текстиля, предохранители от коррозии, пеногасители, фотореагенты, присадки и т. д.

Основной процесс синтеза четвертичных солей аммониевых оснований – кватернизация третичных алкиламинов.

Классический путь синтеза первичных алкиламинов взаимодействием алкилхлоридов с аммонием приводит к получению смеси 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 Делижина (взаимодействие алкилгалогенида с гексаметилентетрамином)

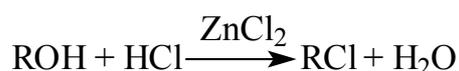


В промышленных условиях наибольшее распространение в мировой практике имеет метод получения четвертичных аммониевых солей (ЧАС) из природных или синтетических кислот – это аммонолиз кислот в нитрилы и гидрирование нитрилов в первичные амины (в присутствии никеля или рения, в качестве катализатора).

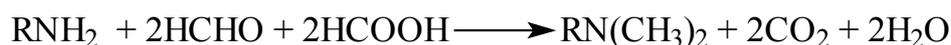
Вторичные амины могут быть получены из нитрилов без избытка аммиака. Однако более экономичным способом является превращение нитрилов сначала в амины при низкой температуре, а затем путем деаммонизации – во вторичные амины с помощью медно-хромового катализатора. Вторичные амины являются также главным продуктом реакции между алкилхлоридом и аммиаком, протекающей без доступа кислорода.

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:

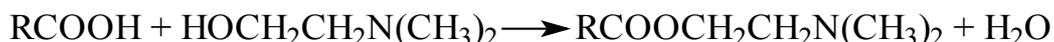


2. Вторым классическим способом получения третичных аминов является реакция Лейкарта. Она заключается в алкировании первичного жирного амина смесью из формалина и муравьиной кислоты:



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.

Амфотерные (амфолитные) ПАВ (АмПАВ). Вещества, содержащие в молекуле гидрофильный радикал, способный быть акцептором или донором протона в зависимости от pH раствора называют АмПАВ. Они содержат в молекуле одну или несколько щелочных и кислотных групп. В зависимости от pH они могут проявлять свойства катионных или анионных ПАВ. При значениях pH, называемых изоэлектрической точкой, молекулы АмПАВ существуют в виде диполярных сбалансированных ионов. В общем виде АмПАВ могут быть представлены формулой: $\text{K}^- - \text{R} - \text{O}^+$, где R – углеводородный радикал, обычно $\text{C}_9 - \text{C}_{19}$; O^+ – это 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 очень отличаются. Такие вещества сравнительно редки.

Чаще всего встречаются катионно- и анионно-ориентированные цвиттерионные ПАВ (ЦПАВ). Катионной группой обычно служат первичная, вторичная или третичная аминогруппы, пиридиновая или имидазолиновые группы. Вместо азота могут быть сера, фосфор, мышьяк и т. д. В качестве анионных групп применяют карбоксильную, сульфатную, сульфозфирную и фосфатные группы.

По химическому строению и по некоторому сходству в поведении АмПАВ можно разделить на пять основных видов.

1. Алкиламинокарбоновые кислоты (ААКК):

- алкильный радикал амина обычно прямоцепочечный, а между аминной группой и карбоксильной радикал иногда имеет разветвленный характер – $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{COON}$;
- алкиламинофенилкарбоновые кислоты – $\text{RNHC}_6\text{H}_4\text{COON}$;
- ААКК с первичной, вторичной и третичной аминогруппами – $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COON}$, $\text{RCH}(\text{NHR}')\text{COON}$, $\text{RN}(\text{CH}_3) - \text{CH}_2\text{COON}$;
- ААКК с промежуточной гидроксильной, эфирной, сложноэфирной, амидной, сульфоамидной группами;

- ААКК с двумя и более амино- и амидогруппами;
- ААКК с несколькими аминными и гидроксильными группами.

2. Алкилбетаины (АБ) представляют собой наиболее интересный раздел цвиттерионных ПАВ:

- С- и N-алкилбетаины $RCH(N^+(CH_3)_3)COO^-$ $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$;
- сульфобетаины $RC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_3^-$;
- сульфитбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2OSO_2^-$;
- фосфатбетаины $RN^+(CH_3)_2CH_2CH(OH)CH_2OPO_3^-$;
- амидобетаины $RCOHN(CH_2)_3N^+(CH_3)_2COO^-$;
- оксиэтилированные бетаины $RN^+((CH_2CH_2O)_pH)$

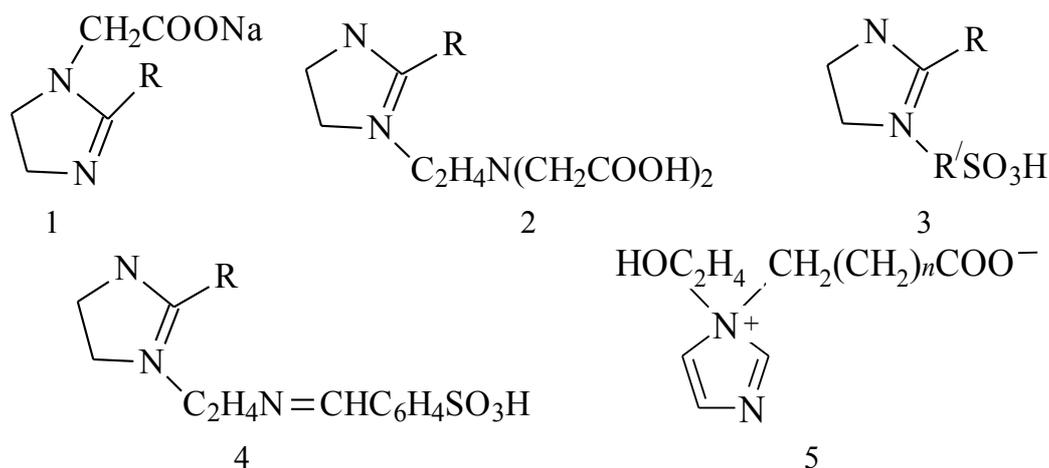
$((CH_2CH_2O)_qH)CH_2COO^-$.

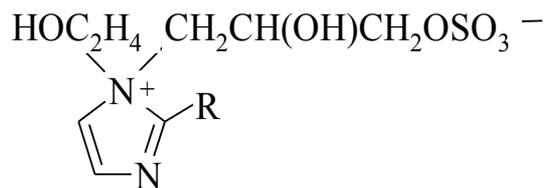
3. Производные алкилимидазолинов. Наиболее характерной структурой имидазолиновых АмПАВ (ИмАмПАВ) является такая, в которой анионные и катионные группы приблизительно равносильны:



здесь R – углеводородный радикал C_7-C_{17} ; $R'-H, Na, CH_2COOMe$.

ИмАмПАВ являются производными 4,5-дигидро-1,3-диазола или 4,5-дигидроимидазола. По структуре их можно разделить на два основных класса – небетаинные и бетаинные, каждый из которых включает соединения карбоксилатного (1,2), сульфо- (3,4) или сульфозфирного характера (5,6).





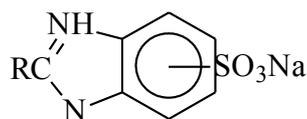
6

Сбалансированность ионизирующих групп обеспечивает хорошие санитарно-гигиенические и коллоидно-химические свойства этих соединений.

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. В зависимости от констант ионизации их можно разделить на группы:

- соли АААС₁ – RN(R')R''SO₃Me;
- соли АААС₂ – RN(R')R''OSO₃Me;
- производные ароматических аминсульфокислот – RN(R')C₆H₄SO₃Me; аминсульфонаты с атомом азота в гетероциклах

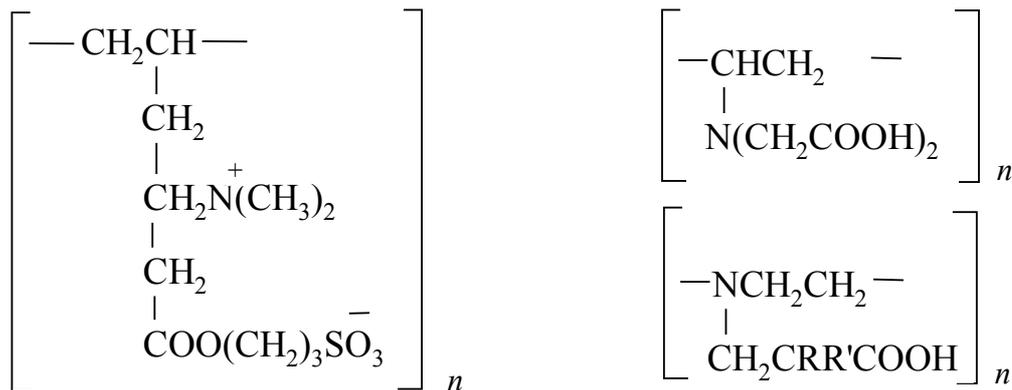


- другие аминсоединения: фосфаты RN(R')R''OP(O)(OH)₂ (здесь R – длинный углеводородный радикал; R' – короткий углеводородный радикал; R'' – короткий двухвалентный радикал);

• аминокислоты с двумя кислотными группами – RN(CH₂CH₂SO₃Na)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 применяют преимущественно для получения косметических препаратов. Основными преимуществами амфолитных ПАВ перед традиционными являются: низкая токсичность, слабое раздражающее действие на кожу, высокая биоразлагаемость.

АмПАВ также имеют высокие антистатические свойства, они обладают слабым бактерицидным действием и хорошо совмещаются в композициях почти со всеми известными ПАВ.

Химическое строение АмПАВ предусматривает наличие в их структуре многих разнохарактерных функциональных групп и возможность построения их в различных комбинациях. Поэтому при появлении новых направлений в применении ПАВ и исследовании возможностей получения препаратов с заданными свойствами АмПАВ являются наиболее перспективными.

7.4. Основные области применения поверхностно-активных веществ

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., которые 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. 11).



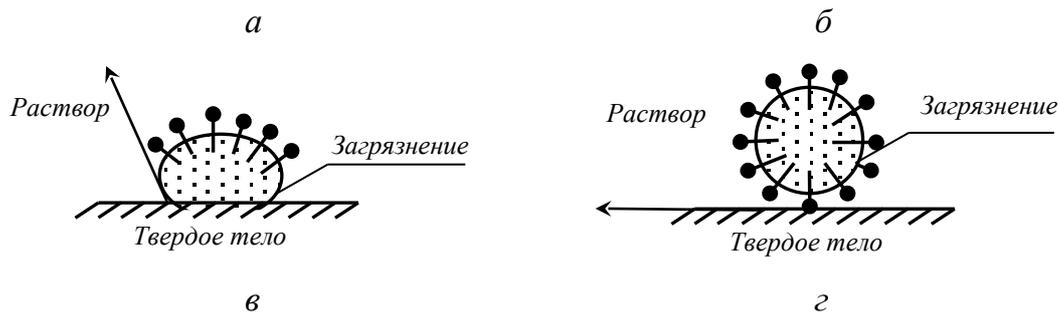


Рис. 11. Механизм удаления загрязнений с поверхности твердого тела в растворах ПАВ: *а* – начало смачивания; *б*, *в* – увеличение угла смачивания; *г* – переход частиц загрязнений в раствор

Из-за уменьшения поверхностного натяжения раствор смачивает загрязнение, сцепляемость частиц загрязнения снижается и загрязнения стягиваются. 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 загрязнений на чистой поверхности. В результате частицы загрязнителя стабилизируются во взвешенном состоянии в растворе и удаляются вместе с ним.

ПАВ как эмульгаторы. Эмульсии подразделяются на два типа: «масло в воде» (м/в) и «вода в масле» (в/м). В первом случае масляная фаза диспергирована в воде (примером может служить молоко). В эмульсии «вода в масле» – наоборот, стабилизирующее действие ПАВ объясняется существованием различных натяжений между дисперсной фазой и дисперсионной средой.

Такие ПАВ, как натриевые соли жирных кислот (мыла), лучше растворяются в воде, чем в органических растворителях, поэтому они способны стабилизировать эмульсии типа «масло в воде».

Примеров использования эмульсий много. 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.

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.

Антистатические ПАВ. Статическое электричество образуется почти всегда при разделении поверхностей, например волокон. Оно зависит от сродства материала к заряду данной полярности. Проблемы, вызванные статическим электричеством, можно уменьшить нанесением на материалы ПАВ, способных сделать волокна проводящими. Чаще всего для этого используют катионоактивные ПАВ с оксиэтиленовыми или гидроксильными группами, которые поглощают влагу. После адсорбции этих веществ волокно способно поглощать воду, а кроме того, контр-ионы этих ПАВ также способны к электрической проводимости.

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.

Особое внимание всё больше и больше уделяется производству ПАВ с линейным строением молекул. ПАВ такого типа легко подвергаются биохимическому разложению в природных условиях и не загрязняют окружающую среду.

8. СИНТЕТИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ

В течение многих веков для крашения тканей, изготовления косметических препаратов, а позднее и художественных красок применяли природные красители (органические соединения, которые вырабатываются живыми организмами и окрашивают животные и растительные клетки и ткани) – ализарин, индиго, кармин и др. (всего около 30). В 1771 г. действием HNO_3 на индиго получен первый синтетический краситель – пикриновая кислота; в 1843 г. ее получили из более доступного сырья – фенола, что позволило в 1849 г. начать производство кислоты для крашения шелка. Возникновение промышленности синтетических красителей стало возможным лишь после открытия Н. Н. Зининым (1842 г.) универсального метода получения анилина и других ароматических аминов. С развитием промышленности органического синтеза природные красители не выдержали конкуренции с красителями синтетическими и в основном утратили былое практическое значение.

8.1. Свойства и строение красителей

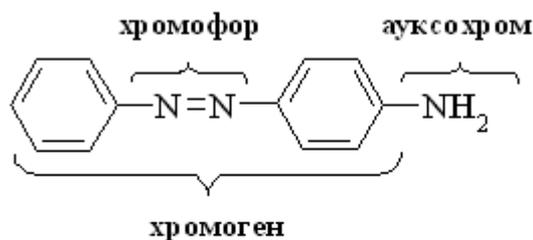
Синтетические красители – органические соединения, используемые для крашения различных (преимущественно волокнистых) материалов и изделий. Представляют собой главным образом окрашенные соединения, некоторые же являются бесцветными соединениями (например, оптические отбеливатели, а также соединения, из которых красители образуются после нанесения на окрашиваемый материал). Термин «краситель» введен в 1908 г. А. Е. Порай-Кошицем, который создал более последовательную классификацию красителей на основе хиноидной теории цветности.

Красители (в узком смысле этого слова) преобразуют поглощенную световую энергию в тепловую и передают ее в окружающую среду в виде тепла, в результате чего в спектре отраженного света появляются пробелы, обуславливающие при воздействии отраженных лучей на зрительный аппарат человека ощущение цвета. Совместное действие электромагнитных излучений в интервале от 400 до 760 нм вызывает ощущение белого света, а раздельное действие узких пучков излучений или совокупности излучений, оставшихся после изъятия (поглощения) некоторых из них, – окрашенного (см. табл. 15).

Характеристика поглощаемых лучей

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

Молекула красителя состоит из хромогенной и ауксохромной групп (см. рис. 11). Хромогенная группа представляет собой несколько радикалов, соединённых с хромофорной группой (ненасыщенные соединения).



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

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

Рис. 11. Строение молекулы красителя

Для усиления окраски и появления способности окрашивать волокно в молекулу хромогена вводят ауксохромную группу.

8.2. Классификация красителей

Разработка основных положений теории цветности органических соединений, опирающейся на современные представления о природе химической связи и строении молекул, позволяет создать следующую систему классификации органических красителей:

1. Полиметиновые красители.
2. Полициклохиноновые (антроновые) красители.
3. Нитро- и нитрозокрасители.
4. Арилметановые красители.
5. Антрахиноновые красители.
6. Ариламиновые красители.
7. Азометиновые красители.
8. Азокрасители.
9. Индигоидные красители.
10. Тиазоловые красители.
11. Антрахиноноксазоловые и антрахинонилоксадиазоловые красители.
12. Антрахинонпиразиноновые и антрахинондигидроазиновые красители.
13. Антрахинонпиридоновые (фталоилакридоновые) красители.
14. Антрапиридоновые красители.
15. Пиразолантроновые красители.
16. Периноновые красители,
17. Фталоцианиновые красители.

Согласно этой классификации красители разделены на классы по признаку общности хромофорных систем, порядок же чередования классов определяется последовательным усложнением хромофорных систем.

В молекулах красителей могут также содержаться заместители, придающие им различные свойства, например:

- Способность некоторых красителей растворяться в окрашиваемом материале (на этом основано крашение углеводов: бензина, парафина; жиров, масел, спиртов, пищевых продуктов: сиропов, кондитерских изделий; изготовление чернил, введение компонента в фотоэмульсию при изготовлении фотопленок для цветной фотографии и т. п.).
- Способность красителей диспергироваться в окрашиваемом материале (крашение некоторых искусственных и синтетических волокон: ацетатное волокно, синтетические полиамидные волокна и т. п. и пластических масс).
- Способность механического распределения красителей в окрашиваемых телах (крашение резины, пластических масс, искусственных и синтетических волокон в массе (т. е. в момент

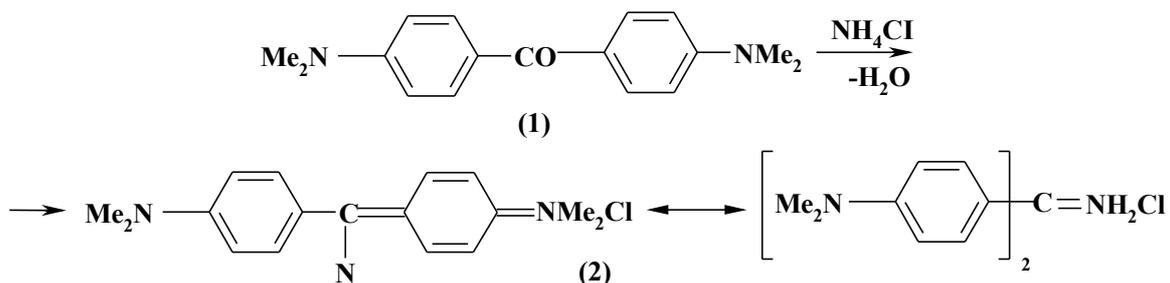
формования нитей из полимерных материалов), масс для изготовления стержней цветных карандашей и т. п.).

- Способность приклеивания к поверхности окрашиваемых тел (поверхностное крашение), которое производится при помощи различных связующих веществ (олифы, белковых веществ, растворов нитрата целлюлозы, глифталевых и других синтетических смол), в которых краситель растворяется, диспергируется или механически распределяется. В этом случае на поверхности тела образуется тонкая окрашенная полимерная пленка (основано на применение нерастворимых в воде красителей в лакокрасочной и полиграфической промышленности, для пигментной печати на тканях, для покрывного крашения кожи).

8.3. Методы получения красителей

Арилметановые красители. Хромофорная система арилметановых красителей характеризуется наличием цепочки сопряженных двойных связей, которая состоит из двух ароматических остатков, способных существовать в хиноидной форме и несущих электронодонорный и электроноакцепторный заместители, и соединяющего их центрального атома углерода. Арилметановые красители делятся на три группы: собственно арилметановые, ксантеновые, акридиновые.

Собственно арилметановые красители. Основной диарилметановый краситель аурамин (2), отличающийся очень чистой и красивой желтой окраской, получают взаимодействием бис(диметиламино), производных бензофенона или тиобензофенона с аммиаком или солями аммония. Например, фосгенированием N,N-диметиланилина получают кетон Михлера (1), сплавление которого с хлоридом аммония в присутствии безводного $ZnCl_2$ приводит к аурамину (2):

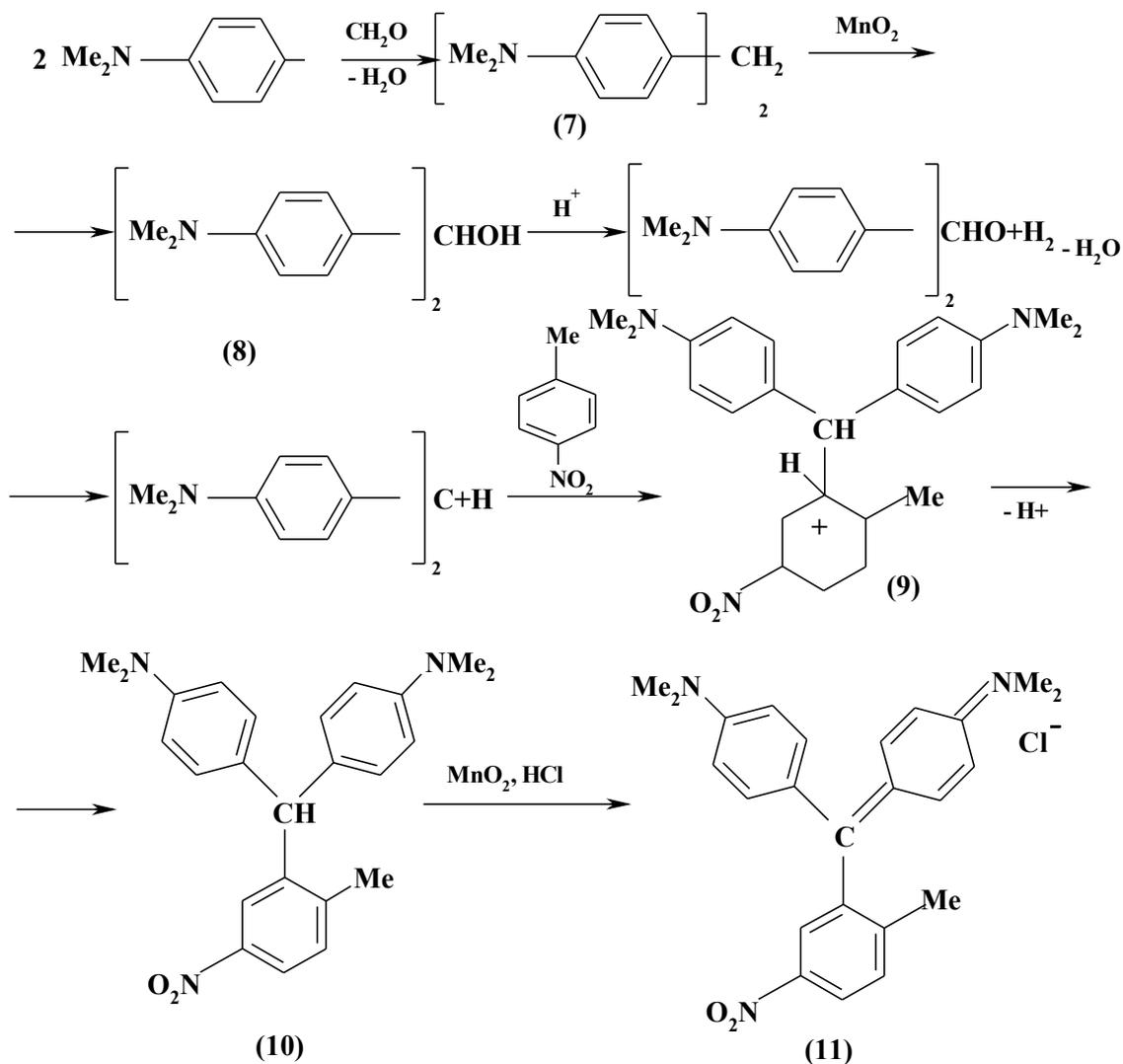


Триарилметановые красители представляют собой соли слабых оснований. Основные методы их получения – бензальдегидный и формальдегидный.

Бензальдегидным методом получают, например, краситель основной ярко-зеленый (6). При конденсации бензальдегида с N,N-диэтиланилином (3) последовательно образуются 4-диэтиламино-

вания размешивают с горячей водой и щавелевой кислотой до полного растворения; кристаллы оксалата выпадают при охлаждении.

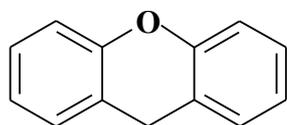
Формальдегидным методом получают основной бирюзовый краситель (11) из N,N-диметиланилина и *n*-нитротолуола.



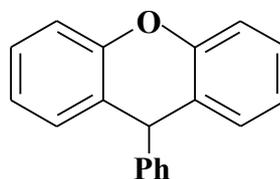
Окисление дифенилметанового производного (7) в бензгидрол (8) чаще всего осуществляется с помощью тонко дисперсных PbO_2 или MnO_2 в серной кислоте и протекает очень быстро (10–20 мин) при 0–10 °С. Конденсацию бензгидрола с ароматическими соединениями проводят в присутствии кислых конденсирующих агентов, чаще всего серной кислоты. Иногда первично образующийся продукт присоединения (9) может быть выделен высаливанием и таким образом отделен от солей марганца или свинца. Обычно конденсацию проводят в среде моногидрата или олеума при температурах 100 °С. Образовавшееся лейкосоединение (10) выделяют выливанием

реакционной массы в воду. Окисление лейкосоединения в краситель (11) не отличается от соответствующей стадии бензальдегидного метода.

Ксантеновые красители являются производными гетероциклических соединений: ксантена (12) и 9-фенилксантена (13).

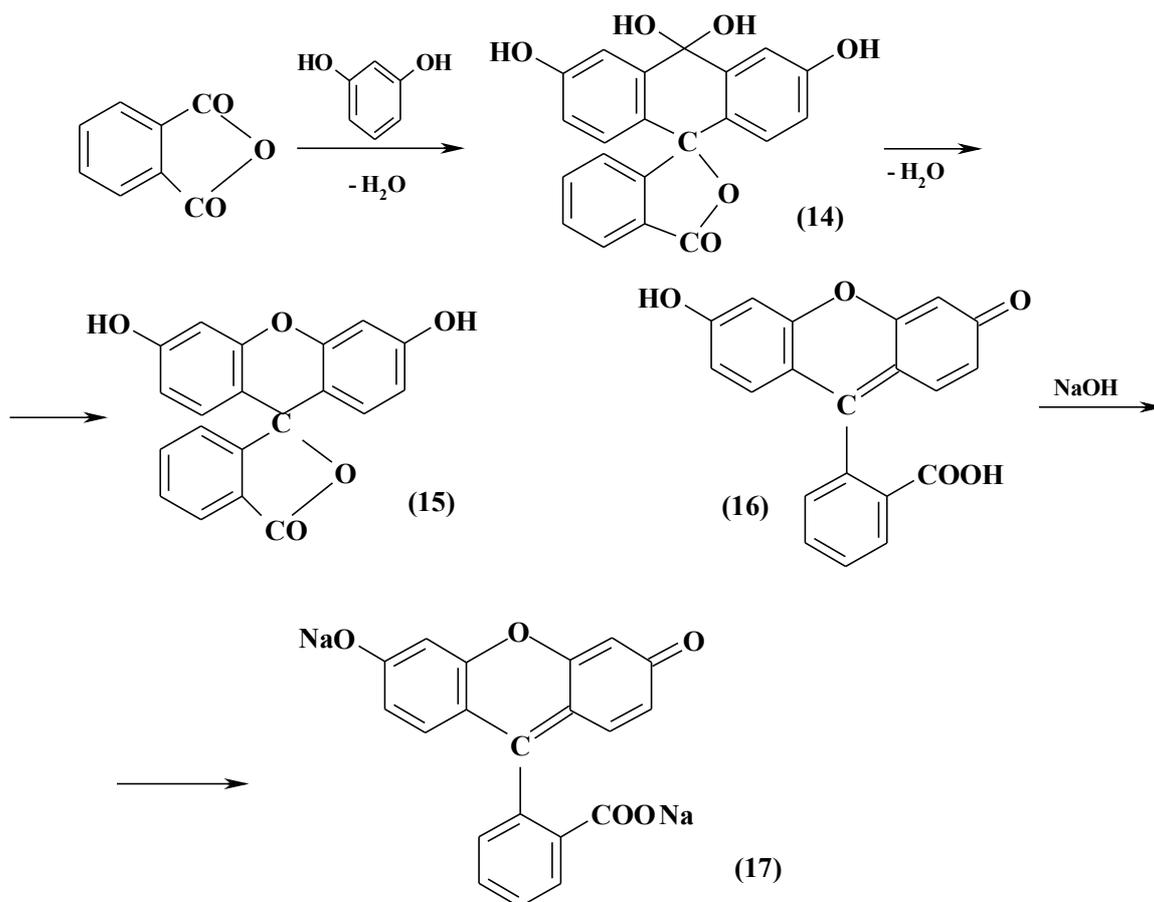


(12)



(13)

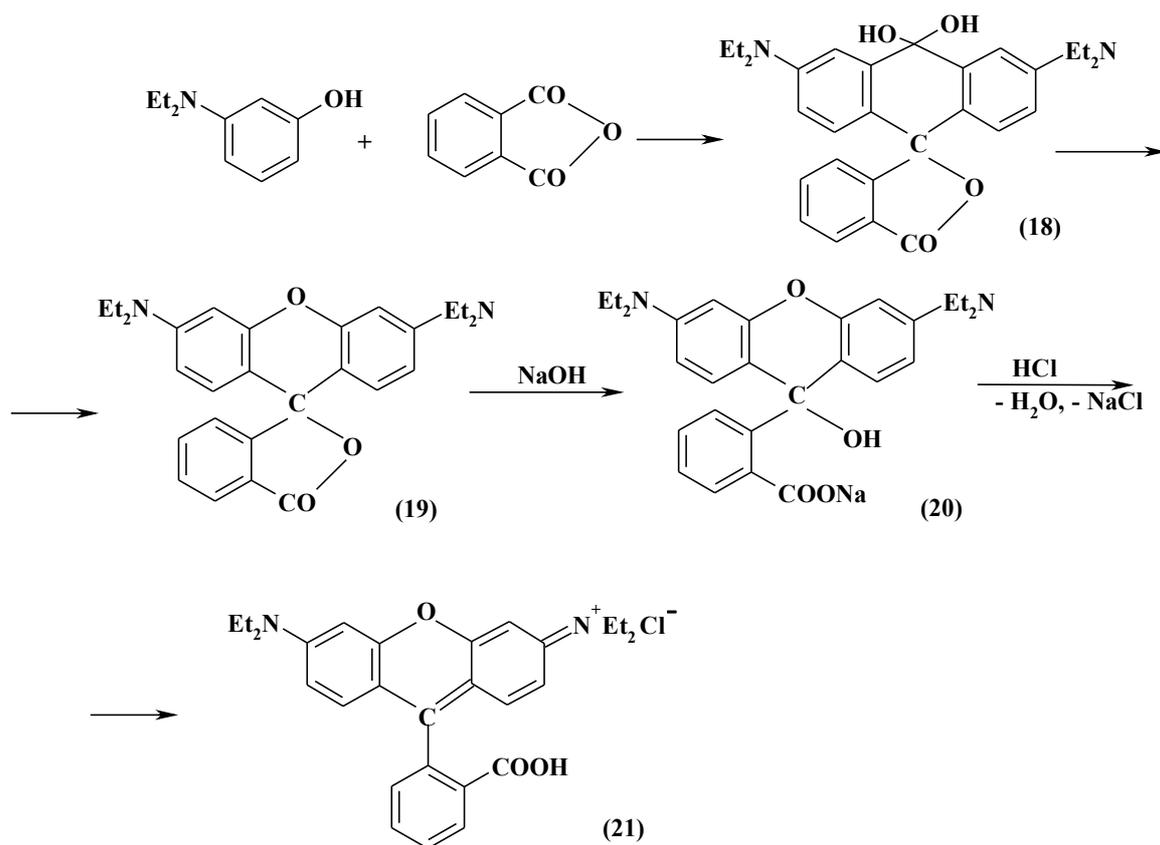
Дигидроксиксантеновые красители получают из *m*-дигидрокси-производных ароматического ряда. Простейший представитель красителей этого ряда – флуоресцеин, который получают конденсацией фталевого ангидрида с резорцином, в присутствии водоотнимающих веществ (например, безводного $ZnCl_2$):



Хлорид цинка быстро вносят в расплав резорцина и фталевого ангидрида при 105 °С и продолжают нагревание до загустевания плава, которое наступает при 175–195 °С. Образующийся 2,2',4,4'-тетрагидроксифталофенон (14), теряя воду, превращается в дигидроксифлуоран (15), представляющий собой бесцветную лактонную форму флуоресцеина, которая в результате таутомерного превращения переходит в желтую хиноидную форму (16).

Щелочной раствор красителя отличается очень сильной зеленой флуоресценцией (отсюда название красителя) в отраженном свете, которая заметна даже при разведении 1:40000000, поэтому его используют при изучении водных течений. Динатриевую соль флуоресцеина – уранин (17) применяют для крашения шелка в ярко-желтый цвет и для окрашивания морских опознавательных знаков, которые видны на большом расстоянии благодаря исключительно яркой флуоресценции при дневном свете. Вследствие малого сродства к волокну устойчивость окрасок флуоресцеином к мокрым обработкам невелика. Для повышения сродства к волокну в молекулу вводят атомы галогенов; цвет при этом углубляется тем сильнее, чем больше атомная масса галогена.

Диаминоксантеновые красители получают из *m*-аминогидроксипроизводных ароматического ряда. По яркости оттенков они не уступают дигидроксиксантеновым красителям, но несколько превосходят их по устойчивости окрасок. Красный краситель родамин С (21) получают из *m*-диэтиламинофенола и фталевого ангидрида:

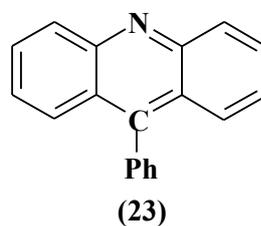
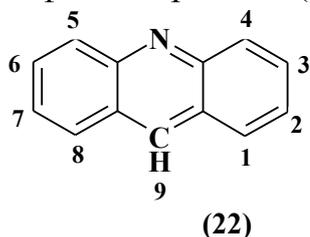


Первая стадия конденсации производного фталофенона (18) осуществляется сплавлением при 155–160 °С (около 4 ч), вторая стадия (замыкание ксантенового кольца) – нагреванием в присутствии небольшого количества серной кислоты (моногидрат) при 180–185 °С (3 ч). Лактонная форма красителя – диаминофлуоран (19) образуется в виде фталевокислой соли (солеобразование по аминогруппам), вследствие чего приходится применять избыток фталевого ангидрида или вводить в плав фталевую кислоту (значительная часть ее затем регенерируется).

В отличие от дигидроксиксантеновых красителей в данном случае раскрытие лактонного кольца не может произойти в результате таутомерного превращения, и его осуществляют через стадию образования карбинольного соединения. С этой целью плав выливают в раствор едкой щелочи при 30–35 °С, после чего выделившийся карбинол (20) отфильтровывают и обрабатывают хлороводородной кислотой при 60–65 °С.

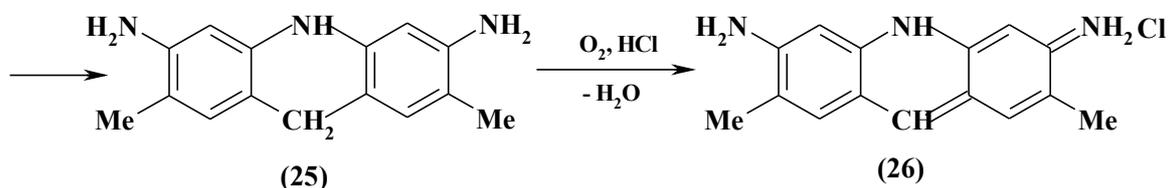
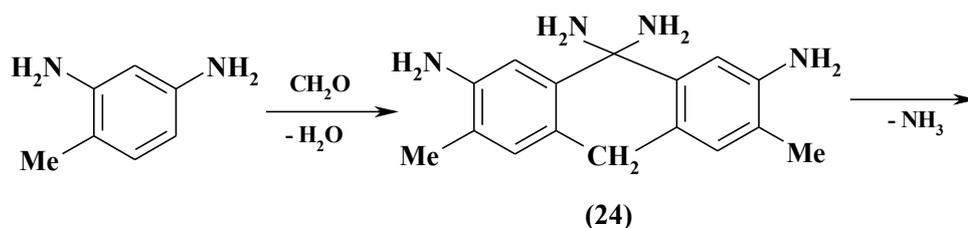
Наличие карбоксильной группы в красителе родамин С сильно снижает его основность, уменьшая тем самым его сродство к белковым веществам, а следовательно, и устойчивость окрасок к стирке. Для повышения основности необходимо блокировать карбоксильную группу, например превращением в сложноэфирную.

Акридиновые красители являются производными гетероциклического соединения акридина (22) (соответствуют диарилметановым красителям) или 9-фенилакридина (23).



Атом азота гетероцикла повышает цвет акридиновых красителей по сравнению с собственно арилметановыми красителями, причем в большей степени, чем кислород в случае ксантеновых красителей.

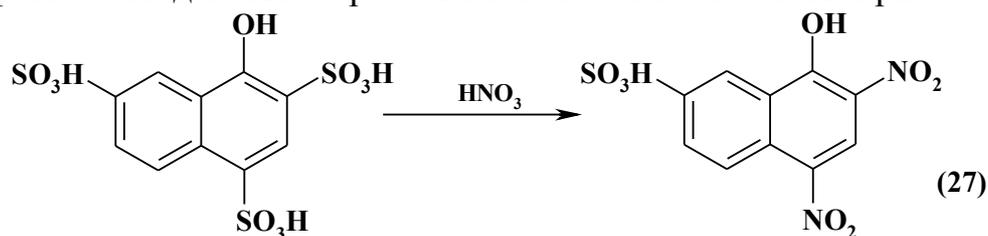
Акридиновые красители получают конденсацией ароматических *m*-диаминов, имеющих хотя бы одну незамещенную аминогруппу, с альдегидами. В зависимости от природы альдегида образуются ди- или триарилметановые производные. При нагревании их с кислотами (обычно с серной кислотой) под давлением отщепляется молекула NH_3 и происходит замыкание акридинового кольца. Полученное лейкосоединение затем окисляют в краситель. Например, основной желтый К (26) получают конденсацией *m*-толуилендиамин с формальдегидом в присутствии H_2SO_4 при 45–50 °С. Образовавшийся тетрааминодитолилметан (24) превращают в лейкосоединение акридинового красителя (25) нагреванием в автоклаве в присутствии H_2SO_4 (150 °С, 7 ч) и окислением лейкосоединения кислородом воздуха в кислой среде при 80 °С.



Нитро- и нитрозокрасители. Хромофорные системы нитрокрасителей и нитрозокрасителей характеризуются наличием замкнутой (ароматической) цепочки сопряженных двойных связей с присоединенными к ней электронодонорным заместителем и нитро- или нитрозогруппой в качестве электроноакцепторного заместителя.

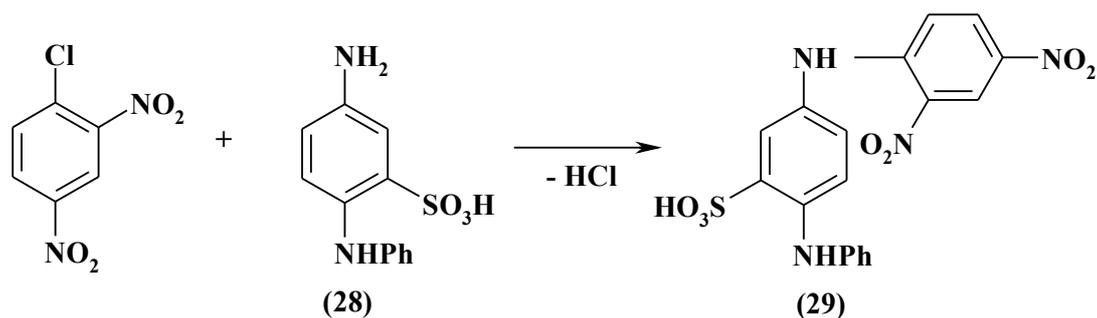
Нитрокрашители. В зависимости от природы электронодонорного заместителя нитрокрашители подразделяются на нитрофенолы (нитронафтолы) и ароматические нитроамины.

Нитрофенолы обладают свойствами кислотных красителей. Присутствие в молекуле нитрокрашителя сульфогруппы сообщает ему растворимость в водных средах, делает нелетучим и повышает прочность связи с белковыми веществами шерсти и шелка, увеличивая тем самым стойкость к мокрым обработкам. Такими свойствами обладает нафтоловый желтый (27), который получают из 4-гидроксинафталин-1,3,6-трисульфокислоты действием разбавленной азотной кислоты при 50 °С.



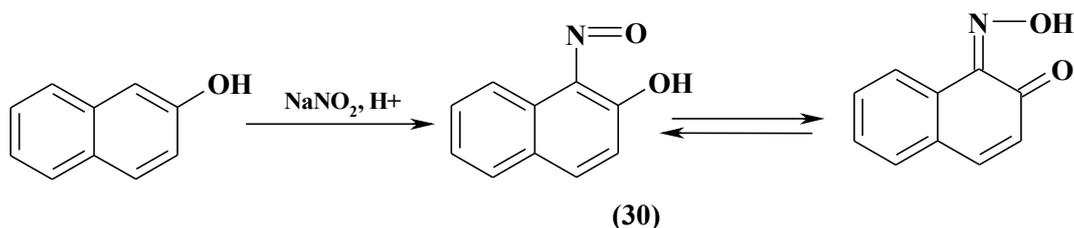
Ароматические нитроамины. Метод их получения основан на реакции взаимодействия ароматических аминов с ароматическими динитрохлор- или нитрохлорсульфопроизводными, у которых нитро- и сульфогруппы находятся в орто- и параположениях к атому хлора. Реакцию обычно проводят в водной среде при 70–150 °С (если требуется, в автоклаве) в присутствии веществ, связывающих образующийся хлористый водород (мел, сода, оксид магния и т. д.). В ряде случаев в качестве катализатора применяют медь и ее соединения.

Например, антралан желтый РРТ (29) получают реакцией 5-амино-2-фениламинобензол-1-сульфокислоты (фенилпараминовой кислоты) (28) с 2,4-динитро-1-хлорбензолом.

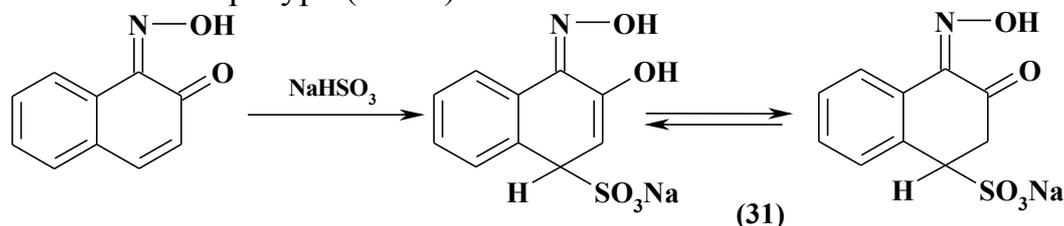


Нитрозокрасители. Практическое значение из нитрозокрасителей имеют лишь нитрозофенолы и нитрозонафтолы. Для нитрозирования β-нафтола его тонкую суспензию смешивают с водным раствором NaNO₂ и при 0 °С медленно подкисляют серной кислотой. Необходимую суспензию β-нафтола получают действием разбавленной серной

кислоты на водный раствор нафтолята натрия в присутствии диспергатора, обеспечивающего получение и сохранение высокой степени дисперсности суспензии:



1-Нитрозо-β-нафтол(1-нитросонафтол-2) (30) представляет собой нерастворимое вещество зеленовато-желтого цвета. Применяется в виде растворимого бисульфитного производного (31), образующегося при действии раствора бисульфита натрия в слабокислой среде (pH=6) при комнатной температуре (18 °C):



Бисульфитное производное выделяют высаливанием и сушат при 40–60 °C. Оно чрезвычайно легко, уже при действии слабой щелочи распадается с образованием исходного нитросонафтола. Если при этом присутствуют соли металлов, то мгновенно образуется внутрикомплексное соединение: зеленое – с соединениями железа, оливковое – с соединениями хрома, красно-коричневое – с соединениями кобальта, желтое – в случае соединений никеля и цинка.

8.4. Производство и применение синтетических красителей

Общее число известных синтетических красителей составляет свыше 6500, а производимых в мире – около 1500. До 1914 г. монополистом в области производства синтетических красителей была Германия, на долю которой (вместе с филиалами ее фирм за рубежом) приходилось около 90 % мирового производства, равного 150,3 тыс. т/год. К 1937 г. крупные промышленные производства синтетических красителей организованы в 18 странах, и потребление красителей достигло 235 тыс. т/год. В 80-х гг. XX в. производство синтетических красителей составило 770–860 тыс. т/год.

Производство синтетических красителей. Это отрасль промышленности тонкого органического синтеза. Синтетические красители получают в результате проведения многостадийного

химического синтеза из промежуточных продуктов, производимых, в свою очередь, из ароматических и гетероароматических соединений, вырабатываемых угле- и нефтехимической промышленностью. Часто из одного промежуточного продукта получают несколько синтетических красителей. Как правило, производство промежуточных продуктов организовано на заводах, которые вырабатывают синтетические красители.

Для промышленности синтетических красителей характерны: многоассортиментность (большое число марок синтетических красителей), малотоннажность отдельных производств, многостадийность получения большинства красителей (иногда 10 и более стадий). Это затрудняет механизацию и автоматизацию производства, что приводит к ухудшению экономических показателей.

Основные пути прогресса в промышленности синтетических красителей – это разработка для каждого вида крашения триад красителей (желтый – пурпурный – голубой), смешением которых по данным расчета цветности на ЭВМ можно получить смесовые марки синтетических красителей любых цветов и оттенков; организация гибких производств, позволяющих с помощью небольшого числа аппаратов повышенной мощности производить широкий ассортимент продукции; изыскание возможностей использования одних и тех же промежуточных продуктов для синтеза возможно большего числа синтетических красителей и применения в качестве промежуточных продуктов соединений, производимых для синтеза лекарственных веществ, пестицидов, фотоматериалов и др.

Применение синтетических красителей. Синтетические красители применяют: для крашения целлюлозных волокон – это хлопок, лен, искусственные волокна из регенерированной целлюлозы; волокон имеющих амфотерный характер, – это белковые (шерсть, натуральный шелк) и синтетические полиамидные волокна; волокон, имеющих кислый характер, – это ацетатные, синтетические полиэфирные, полиакрилонитрильные волокна; различных текстильных материалов (кожи, меха). Растворимые в органических средах синтетические красители используют для окрашивания бензинов, парафинов, спиртов, восков, растительных жиров, синтетических волокон, пластмасс, резин. Синтетические красители используют также в цветной и черно-белой кинематографии и фотографии, в аналитической химии, в медицине (средства диагностики, при биохимических исследованиях), в жидкостных лазерах, в различных физических приборах в качестве полупроводников и элементов, обладающих фотопроводимостью и некоторыми другими свойствами. Их применяют для изготовления

малярных и типографских красок и красок для пигментной печати на тканях, а также для окрашивания бумажных и карандашных масс и других целей. Красители используют в фармацевтической, парфюмерной и пищевой промышленности, а также в качестве катализаторов в химической промышленности.

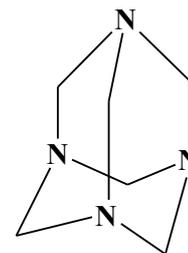
9. ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЕ ПРЕПАРАТЫ

В древности люди применяли для лечения болезней растения в разных видах (настойки, отвары и др.), высушенных насекомых, пресмыкающихся, органы животных. С развитием научных знаний из природных источников были получены индивидуальные, достаточно чистые вещества, отличающиеся постоянством действия, поддающиеся определенной дозировке и удобные для употребления (например, из растений научились выделять морфин и другие алкалоиды). С развитием органической химии появились синтетические вещества, обладающие фармакологическими свойствами (такие, как серный эфир и аспирин). Особенно мощным стимулом для синтеза лекарственных органических соединений послужила возникшая во время Второй мировой войны потребность в противомаларийных средствах. Послевоенный период ознаменовался бурным развитием химической промышленности и большими успехами в создании новых фармацевтических препаратов – сначала стероидных гормонов и антибиотиков, а затем химиотерапевтических средств для лечения заболеваний нервной и сердечно-сосудистой системы.

Синтез фармпрепаратов. Существуют несколько подходов к составлению программы целенаправленного синтеза новых лекарственных препаратов. Весьма плодотворным оказался метод модифицирования структуры уже известных синтетических или природных лекарственных веществ (например, антибиотиков и стероидов), который позволил получить ряд ценных противомикробных, противовоспалительных и противозачаточных препаратов. По альтернативному методу берут небольшой фрагмент химической структуры известного лекарства, вводят его в молекулы других соединений и исследуют биологическое действие полученных веществ. Знание структуры известного фармацевтического препарата, обладающего потенциально полезным побочным эффектом, иногда позволяет усилить последний до уровня, приемлемого для терапевтических целей, одновременно ослабив основной эффект, присущий исходному препарату.

Действие фармпрепаратов на живой организм. Уместно остановиться на вопросе о том, что происходит с лекарственным веществом в организме человека. Во-первых, оно может абсорбироваться в организме. В этом случае вещество, пройдя через ряд биологических мембран и систем, достигает рецептора (внутри клетки) и воздействует на него. В ходе этого процесса лекарственное вещество может теряться либо путем связывания с белком, либо путем быстрого выведения из ор-

ганизма. Альтернативной возможностью является превращение этого вещества в другое соединение (метаболизм), которое, собственно, и обладает фармакологической активностью.



уротропин

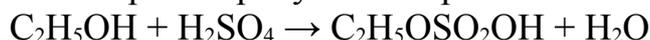
Классификация и получение фармпрепаратов. Классификации лекарственных веществ, построенной по единому принципу, не существует. Лекарственные препараты делят на группы по фармакологическому принципу, т. е. по характеру их избирательного действия на организм (наркотические, снотворные и т. д.), или по механизму действия. Некоторые группы выделены по признаку их физиологического значения (гормональные препараты, витамины и т. д.), по лечебному применению (противовирусные, противогрибковые), некоторые – по химическому принципу (табл. 16).

Таблица 16

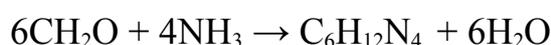
Классификация фармацевтических препаратов по химическому принципу

1. Неорганические химико-фармацевтические препараты			
Йод, хлорная известь, перманганат калия, пероксид водорода, активированный уголь, радиационные и содержащие металл (Mg, Zn, Hg, Ag и т. д.)			
2. Органические химико-фармацевтические препараты			
Алифатические	Ароматические	Алициклические	Гетероатомные
Витамин С Уротропин Этиловый эфир	Аспирин Новокаин Тетрациклин Филлохинон	Витамин А	Анальгин Антипирин Кофеин

Диэтиловый эфир находит применение лишь в тех случаях, когда в распоряжении врача нет современного оборудования для общего наркоза, так как это вещество не требует специальной аппаратуры. Получают его из этилового спирта в присутствии серной кислоты при 140 °С:



Уротропин явился первым целенаправленно созданным пролекарством, выпущенным берлинской фирмой «Шеринг» еще в 1899 г., но до сих пор широко применяющийся в качестве уроантисептика. Образуется гексаметилентетрамин (уротропин) при взаимодействии формальдегида с аммиаком и некоторыми его производными:



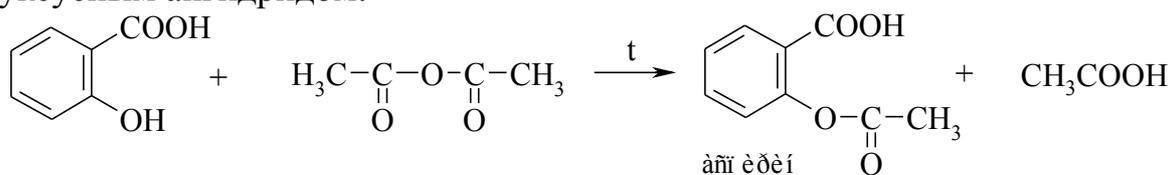
Реакция идет гладко и количественно при комнатной температуре, причем реагенты могут применяться как в виде растворов, так и в парообразном состоянии, в щелочной или кислой среде. Молекула конечного продукта в пространстве имеет фигуру трехгранной пирамиды, базирующейся на шестиугольном основании.

Ацетилсалициловая кислота. В народной медицине издавна было принято снижать жар и снимать боль водной настойкой коры ивы или вербы. «Научная» история лекарственной основы такой настойки берет свое начало с 1763 г., когда преподобный Эдвард Стоун, священник из Чиппинг Нортон, сделал в Королевском обществе Лондона доклад о вылечивании лихорадочного озноба настойкой коры ивы. Корой ивы заинтересовались химики. Сначала итальянский химик Рафаэль Пириа (1814–1865) выделил из ивовой коры салициловую кислоту. Потом он определил химический состав этого вещества и успешно синтезировал его. Салициловая кислота в настоящее время находит применение как наружное бактерицидное средство в виде спиртового раствора – салицилового спирта.



В 1897 г. малоизвестный до тех пор баварский химик Феликс Гофман получил ацетилсалициловую кислоту – ту самую, которой впоследствии присвоили название аспирин (от слов «ацетил» – фрагмент молекулы уксусной кислоты [CH₃COO–] – и «спираевая кислота» – первоначальное название салициловой кислоты). Аспирин является одновременно кислотой и сложным эфиром. Аспирин – один из самых распространенных нестероидный противовоспалительный препарат.

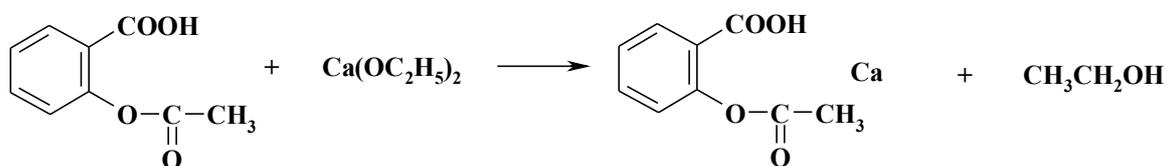
Аспирин получают ацелированием салициловой кислоты уксусным ангидридом:



Салициловую кислоту нагревают избытком уксусного ангидрида при 150–160 °С, отгоняют в вакууме избыточный уксусный ангидрид и образовавшуюся в реакции уксусную кислоту; остаток кристаллизуют из бензола или другого растворителя. В присутствии катализатора, например серной кислоты, реакция может быть осуществлена и при более низких температурах.

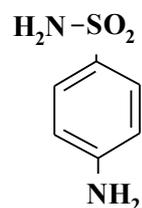
Аспирин существует также в виде так называемого растворимого аспирина. Он представляет собой кальциевую соль ацетилсалициловой

кислоты, приготавливается обработкой раствора ацетиловой кислоты в спирте или ацетоне метилатом или этилатом кальция.



***n*-Аминобензолсульфамид.** Кроме чемпиона по популярности – аспирина – существуют и другие лекарства, обладающие жаропонижающими свойствами. Один из таких препаратов – *n*-аминобензолсульфамид (стрептоцид).

В его молекуле содержатся две группы $-\text{NH}_2$, из которых одна – аминогруппа – сообщает ему основные свойства, а другая – амидогруппа, один водород которой обладает кислотными свойствами. Поэтому препарат образует соли и с кислотами и с щелочами.

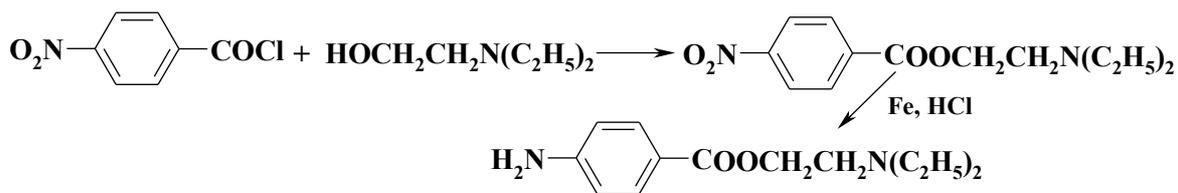


стрептоцид

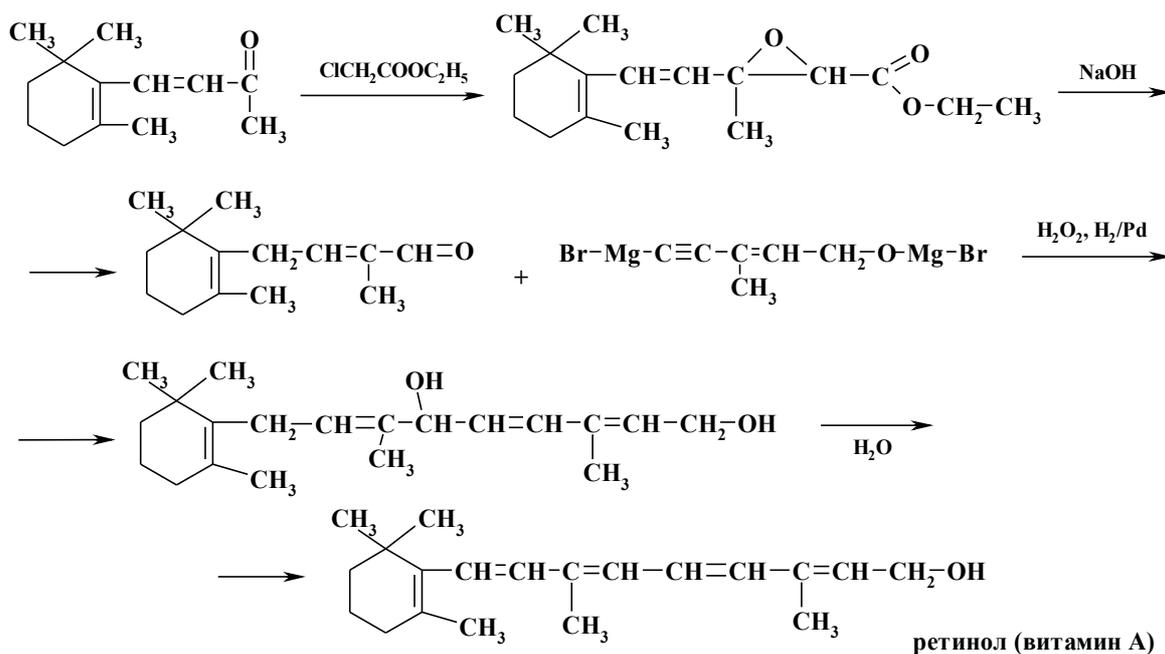
Белый стрептоцид обладает противомикробным действием к стрептококку, кишечной палочке и другим бактериям. Впервые стрептоцид синтезирован сульфохлорированием ацетанилида с последующим амидированием полученного сульфохлорида водным раствором аммиака и гидролизом ацетильного производного соляной кислотой.

Эфиры *n*-аминобензойной кислоты. Производные *n*-аминобензойной кислоты относят к местноанестезирующим веществам. Среди них наиболее популярны многочисленные диалкиламиноалкиловые эфиры *n*-аминобензойной кислоты $n\text{-RHNHC}_6\text{H}_4\text{COO}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{R}')_2$. К ним относится широко применяемый для анестезии **новокаин** (хлоргидрат *n*-аминобензоилдиэтиламиноэтанола или хлоргидрат β -диэтиламиноэтилового эфира *n*-аминобензойной кислоты). Основным исходным продуктом для его получения служат *n*-нитротолуол или *n*-толуидин, из которых получают *n*-нитробензойную или *n*-аминобензойную кислоту.

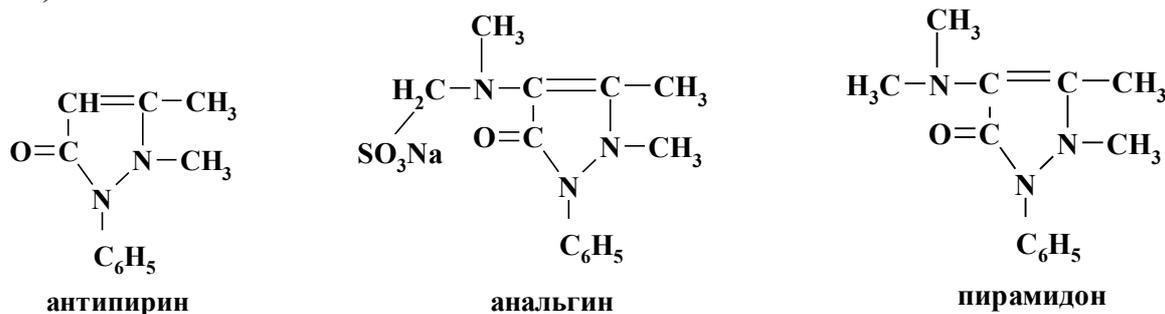
Действием пятихлористого фосфора на *n*-нитробензойную кислоту получают *n*-нитробензоилхлорид, который при температуре переэтерифицируется этиленхлоргидрином. Образующийся *n*-нитробензоилхлорэтанол нагревают с диэтиламином при 120°C в автоклаве. Полученный диэтиламиноэтиловый эфир *n*-нитробензойной кислоты восстанавливают железом и соляной кислотой с образованием новокаина:



Витамин А (ретинол) – 9,13-диметил-7-(1,1,5-триметил-циклогексан-5-ил-6)-нонатетраен-7,9. Синтетический ретинол в промышленных масштабах получают обычно в виде ацетата или палмитата, например по следующей схеме:



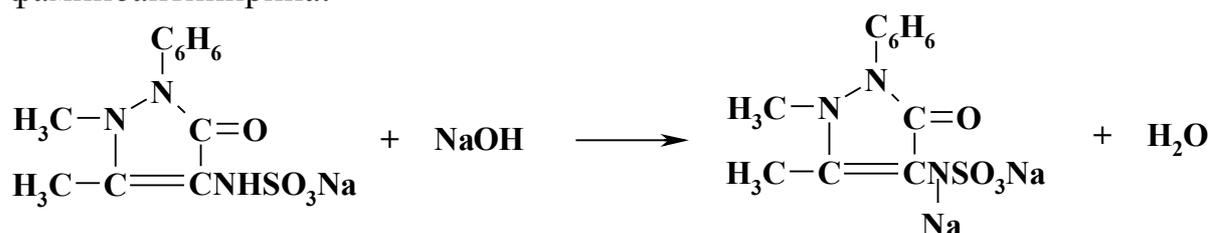
Антипирин – 1-фенил-2,3-диметил-пиразолон-5 получают метилированием 1-фенил-3-метилпиразолона-5 йодистым метилом. Лечебные свойства нового препарата обрадовали исследователей и вдохновили их на поиски родственных ему соединений с жаропонижающими, обезболивающими и успокоительными свойствами. Такие свойства обнаружались у **анальгина** (метамизол натрия – 1-фенил-2,3-диметил-4-метил-аминопиразолон-5-N-метансульфат натрия) и **пирамидона** (амидопирина):



Строение молекул этих веществ довольно сложное и включает пятичленный гетероциклический фрагмент – ядро пиразола с двумя атомами азота, к которому присоединены карбонильный, два метильных, фенильный и другие заместители.

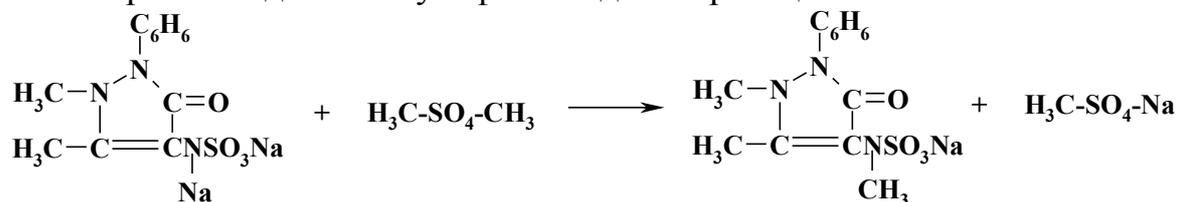
Анальгин получают в четыре стадии:

1. К концентрированному раствору моновалентной соли сульфаминоантипирината при температуре 70° прибавляют при размешивании раствор едкого натра. При охлаждении выпадает дивалентная соль сульфаминоантипирината:

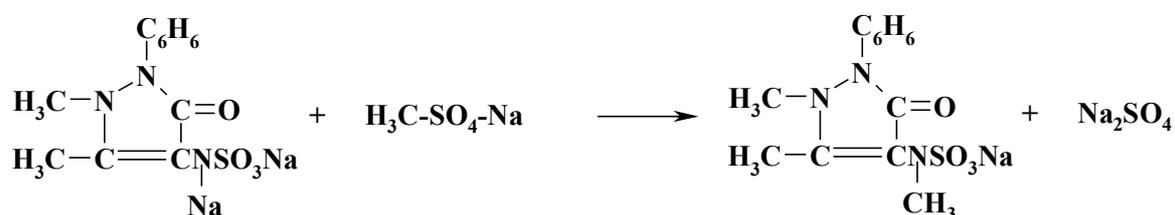


Выпавшие при охлаждении кристаллы дивалентной соли отфильтровывают и сушат.

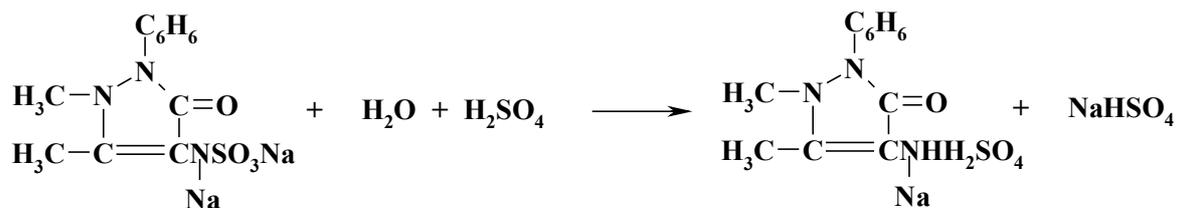
2. Дивалентную соль сульфаминоантипирината загружают в сухой хлорбензол (в качестве среды) и добавляют диметилсульфат. Смесь нагревают в течение 5 часов при температуре 90–100 °С. Метилирование диметилсульфатом идет по реакции



Образовавшаяся молекула метилсернистокислого натрия в свою очередь метилирует вторую молекулу дивалентной соли:

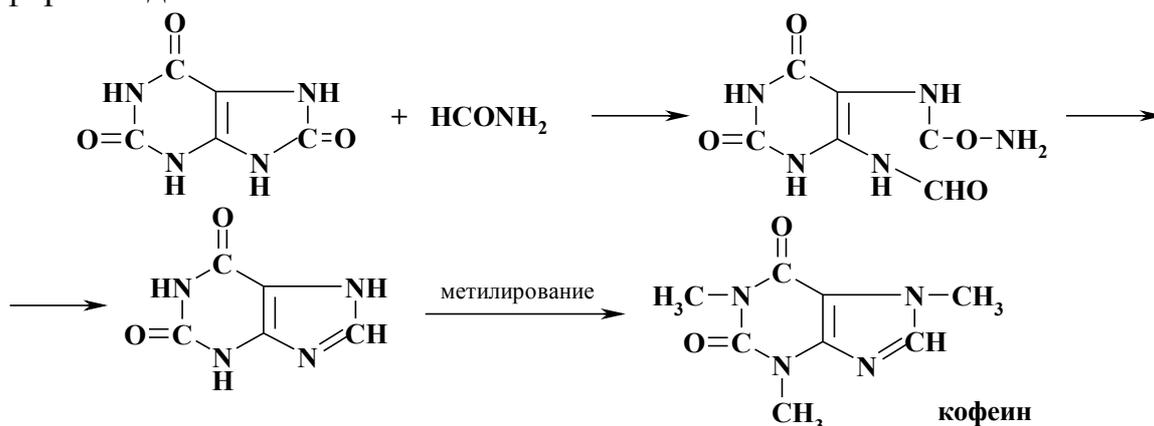


3. Для омыления полученного сульфосоединения к реакционной массе прибавляют воду, серную кислоту и нагревают при температуре 90 °С в течение 2 часов:



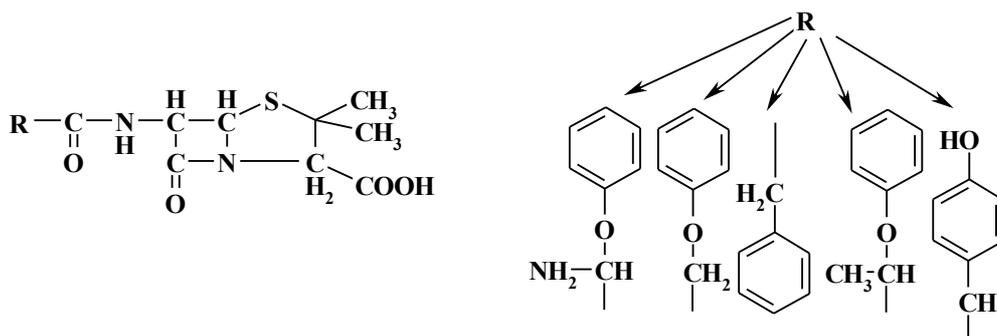
4. Кислый раствор монометиламиноантипирина отделяют от хлорбензола и из него после нейтрализации выделяют аминоантипирин, прибавляя рассчитанное количество бензальдегида. Из образовавшегося раствора высаливанием поваренной соли выделяют анальгин. Его отфиговывают и перекристаллизовывают из водного раствора поваренной соли с предварительной обработкой осветляющим углем. Получений анальгин отфиговывают, промывают сухим перегнанным изопропиловым спиртом, раскладывают на рамках и сушат.

Кофеин. Кофеин, 1,3,7-триметилксантин. Это алкалоид, содержащийся в листьях чая, в семенах кофе, какао, колы и других растениях. Наиболее простой путь синтеза кофеина это процесс Бередека, позволяющий получать ксантин из мочевоы кислоты и формамида:

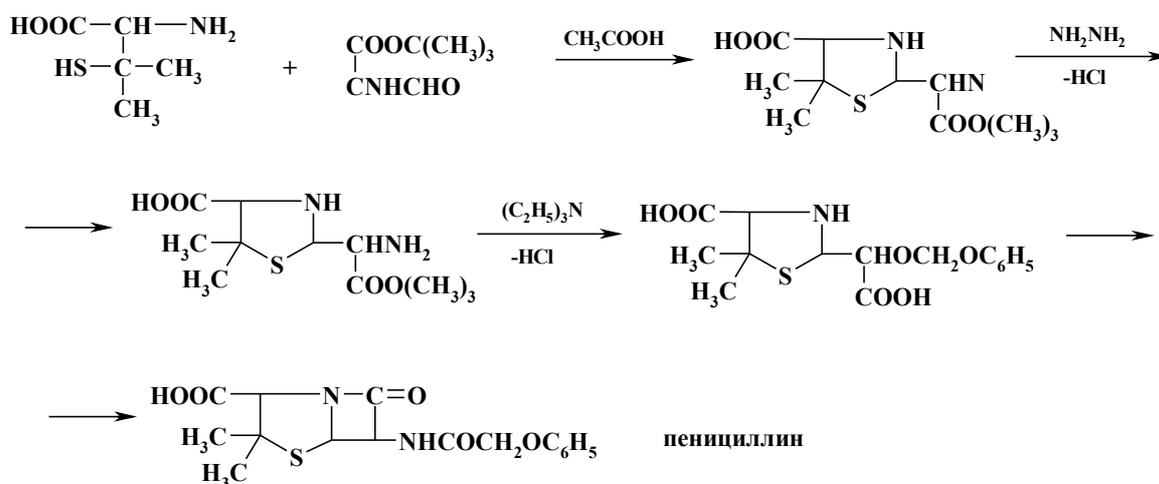


При метилировании диметилсульфатом и щелочью при рН 8–9 и температуре 30–35 °С получается кофеин с выходом более 90 %:

Пенициллин. Гетероциклическое соединение, построенное из сконденсированных тиазолидинового и беталактамного колец общей формулой:



Одним из способов получения пенициллина был осуществлен Шиханом и Энери-Логаном:



При взаимодействии *d*-пенициллинамина и *трет*-бутилового эфира полуальдегида фталимидмалоновой кислоты получали тиазолидин, который освобождали от фталильного остатка путем последовательной обработки гидразином и соляной кислотой. Образовавшийся амен ацилировали феноксиацетилхлоридом и триэтиламино; получался сложный эфир, который освобождали от *трет*-бутильной группы обработкой сухим хлористым водородом и пиридином. Получившуюся кислоту циклизовали в пенициллин, перемешивая ее в течение 20 мин при температуре 25 °С с раствором N,N'-дициклогексилкарбодиимида в диоксане. Выход последней стадии составлял 75 %.

Легкость, с которой осуществляется этот синтез, естественно, повлекла за собой синтез ряда новых пенициллинов с различными ацилирующими группами.

10. ВЗРЫВЧАТЫЕ ВЕЩЕСТВА

Первым взрывчатым веществом военного и гражданского назначения был черный (дымный) порох, представляющий собой смесь калиевой селитры, серы и древесного угля. В течение нескольких столетий, до середины XIX в., черный порох оставался единственным практически применяемым взрывчатым веществом. Промышленность взрывчатых веществ возникла во второй половине XIX в. когда были уже синтезированы некоторые из взрывчатых веществ, применяемых и по сей день (табл. 17).

Таблица 17

Первые взрывчатые вещества

Год	Название взрывчатого вещества	Изобретатель
1832	Нитроклетчатка	–
1846	Пироксилин	–
1847	Нитроглицерин	А. Собrero
1863	Тротил	И. Вильбрандт
1887	Третил	Матерсон
1894	ТЭН	Топлен и Виган
1897	Гексоген	Ленце
1890	Азид свинца	Т. Круциус

Значительное развитие промышленности взрывчатых веществ произошло лишь в XX в. в результате бурного роста основной химической промышленности, а также коксохимической и нефтеперерабатывающей отраслей промышленности – источников сырья для взрывчатых веществ.

В настоящее время промышленность взрывчатых веществ представляет собой высокоразвитую область техники, имеющую огромное значение для обороны страны и сельского хозяйства. Атомная энергия не сможет полностью заменить взрывчатые вещества в военном и особенно в мирном применении их в качестве источника энергии. К тому же энергия взрыва взрывчатых веществ дешевле атомной энергии.

Взрывчатыми веществами (ВВ) называют химические соединения или их смеси, способные к крайне быстрому самораспространяющемуся химическому превращению с выделением тепла и образованием газообразных продуктов. Быстрое образование газов, нагретых до высокой температуры за счет теплоты реакции, приводит к сильному повышению давления. При последующем расширении сжатых газообразных продуктов реакции их внутренняя энергия переходит в механическую

работу раскалывания, дробления и отброса элементов окружающей среды – происходит взрыв.

Исходным сырьем для синтеза ВВ являются: ароматические углеводороды и фенолы (бензол, толуол, ксилол, нафталин, резорцин, крезол), алифатические углеводороды (метан, этан), непредельные углеводороды (ацетилен), алифатические спирты (глицерин, гликоль, пентаэритрит), альдегиды, углеводы (целлюлоза), ароматические и алифатические амины (диметиланилин, этилен диамин, гуанидин), аминоспирты и др. Наиболее доступное сырье – продукты переработки каменного угля (коксохимическая промышленность), нефтехимического и основного органического синтеза, а также продукты лесохимических производств.

Классификация и получение взрывчатых веществ. По условиям перехода горения в детонацию ВВ делят на три класса: метательные – пороха, инициирующие – первичные ВВ, бризантные – вторичные.

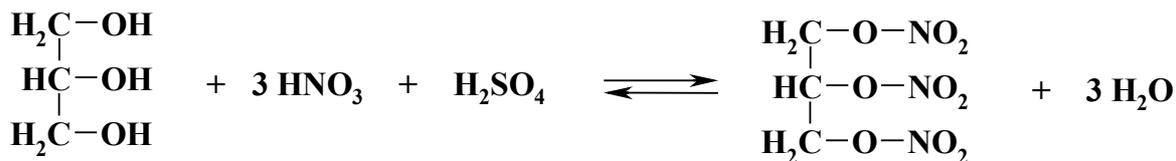
Для **метательных ВВ** характерным видом взрывчатого превращения является горение, не переходящие в детонацию даже при высоких давлениях. К ним относят механические смеси (дымный или черный порох, содержащий калиевую или натриевую селитру), пиротехнические составы (механические смеси, состоящие из окислителей и горючих веществ, и содержащие добавки, сообщающие составу дополнительные специальные свойства) и коллоидные пороха (основой которых является пироксилин – нитрат целлюлозы).

Инициирующие ВВ характеризуются тем, что они легко взрываются от простых видов внешнего воздействия пламени, трения, удара, накола и способны вызывать детонацию бризантных ВВ. К ним относят: гремучую ртуть $\text{Hg}(\text{ONC})_2$ – фульминат ртути, азид свинца $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ – свинцовая соль азотистоводородной кислоты, тринитрорезорцинат свинца $\text{C}_6\text{H}(\text{O}_2\text{Pb})(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – стифнат свинца.

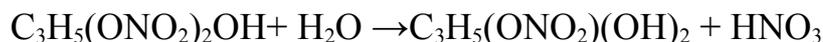
Для **бризантных ВВ** характерным видом взрывчатого превращения является детонация. Вещества этой группы трудно возбудить простыми видами внешнего воздействия (пламя, трение, удар и т. п.). Детонацию вторичных ВВ вызывают с помощью инициирующих ВВ. По составу и химической природе бризантные ВВ разделяются на *взрывчатые смеси* (аммиачно-селитренные, нитроглицериновые и хлоратные ВВ) и *индивидуальные вещества* (органические вещества, содержащие одну или несколько нитрогрупп).

В зависимости от характера атома, с которым связана нитрогруппа, различают: О-, N- и С-нитросоединения.

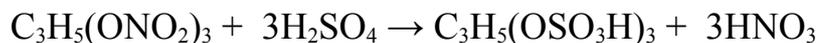
Нитроглицерин (связь О – NO_2) получают этерификацией глицерина смесью азотной и серной кислот, на холоде:



Этерификация идет последовательно в три этапа с образованием глицерин моно-, ди- и тринитрата соответственно. Максимальный выход нитроглицерина получается при применении нитрующей смеси, содержащей более 50 % азотной кислоты. При содержании воды в смеси выше 12 % нитроглицерин омыляется:



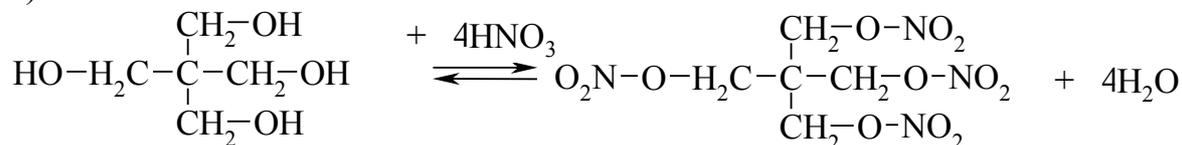
При отсутствии или малом содержании азотной кислоты в отработанной кислоте протекает процесс переэтерификации:



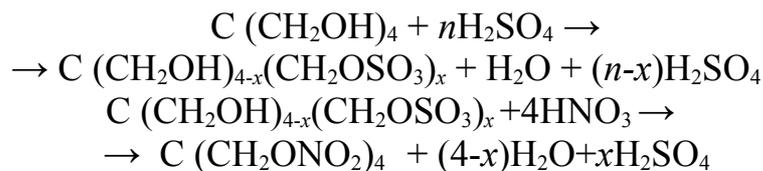
Средний выход нитроглицерина 92–94 %.

Пентаэритриттетранитрат (связь O – NO₂) получают путем нитрования пентаэритрита при температуре 20 °С и концентрации азотной кислоты не менее 86 % (а) и сульфирования пентаэритрита (б) при температуре 55–60 °С:

а)

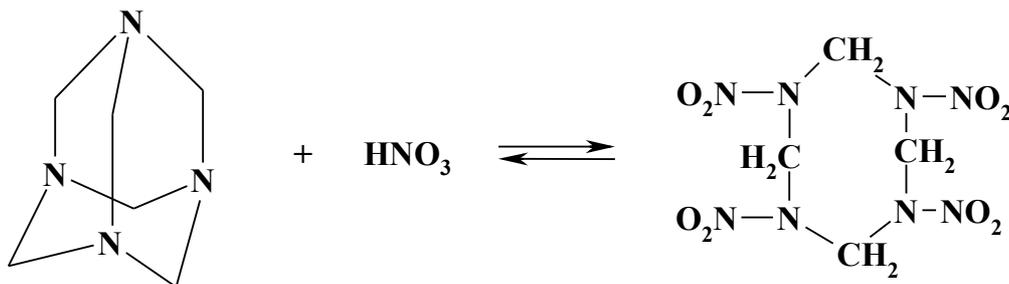


б)



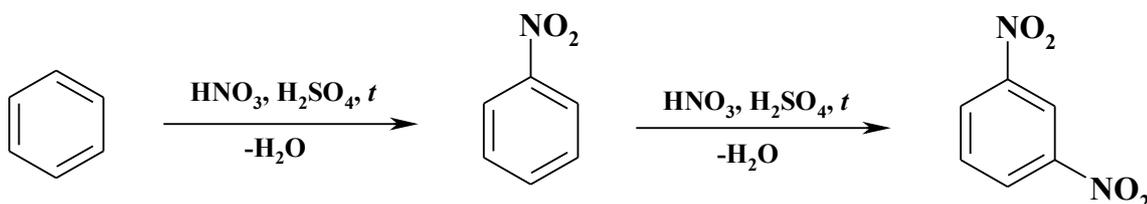
Хорошее перемешивание и высокое качество пентаэритрита (достаточно мелкий, не слипшийся в комочки) – необходимое условие нормального течения процесса этерификации.

Октоген (связь N–NO₂) получают нитролизом уротропина в среде уксусного ангидрида и нитрата аммония (получается совместно с гексогеном):

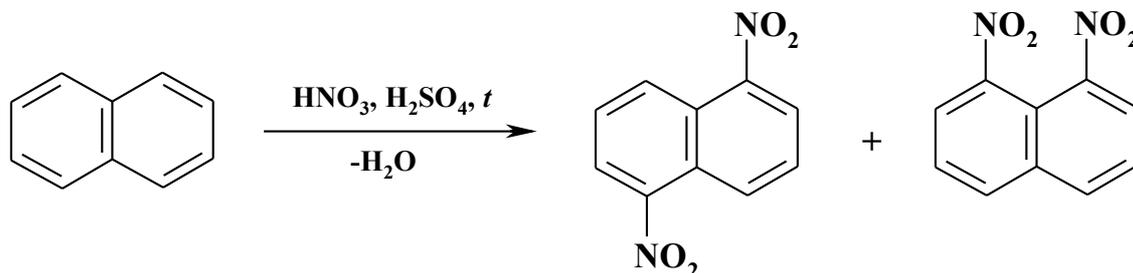


Соотношение исходных материалов следующее (в молях на 1 моль уротропина): азотная кислота (98 %) – 5–7; нитрат аммония – 3,5; уксусный ангидрид – 10–11; формальдегид – 0,27–0,54. Такой состав обеспечивает самый высокий выход октогена с одновременным уменьшением выхода гексогена. Реакцию ведут с постоянным перемешиванием при 44 °С. После окончания нитролиза добавляют воду, острым паром доводят температуру массы до 98 °С и при этой температуре выдерживают. Далее смесь охлаждают льдом или холодной водой, фильтруют, промывают до нейтральной реакции и продукт высушивают. Сухой продукт содержит 30–40 % гексогена и 60–70 % октогена.

Динитробензол (связь С – NO₂) получают нитрованием нитрующей смесью, через образование нитробензола:



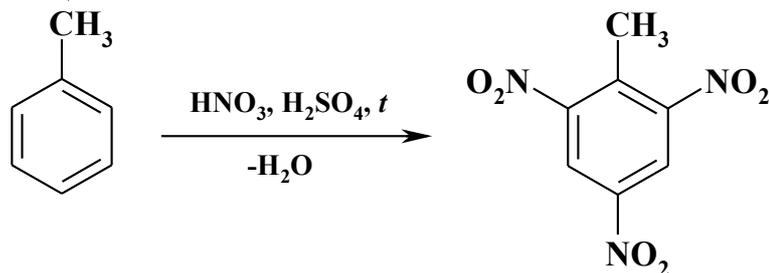
Динитронафталин (связь С – NO₂) получают нитрованием нафталина. В качестве нитрующего агента выступает серно-азотная кислотная смесь:



Особенность в том, что нитрогруппа вступает исключительно в альфа-положение, нафталинового кольца. Количество остальных изомеров не превышает 5 %.

2,4,6-Тринитротолуол (связь С – NO₂) получают прямым нитрованием толуола нитрующей смесью (дымящая азотная кислота + олеум).

Реакция протекает быстро, поскольку метильная группа облегчает электрофильное замещение:



Современное производство тротила базируется на применение, непрерывного противоточного нитрования, которое обеспечивает наименьшие затраты кислот и нитрование при низкой температуре, что в свою очередь повышает выход тротила за счет снижения доли процессов окисления.

Применение взрывчатых веществ. Пороха применяют в режиме горения для сообщения скорости пулям, снарядам и ракетам. Вторичные ВВ – в режиме детонации для взрывных работ, а также в снарядах и других боеприпасах. Первичные ВВ используют для возбуждения взрывчатого превращения других веществ.

Массовые взрывы широко используются в горнодобывающей, угледобывающей промышленности (вскрытие рудных тел, угольных пластов и других месторождений полезных ископаемых), в строительстве (при сооружении плотин и насыпей, прокладке авто- и железнодорожных магистралей, тоннелей, шахтных стволов и других выработках). ВВ также применяются при взрывных способах обработки металлов в машиностроении и металлургии, штамповке, сварке, изготовлении биметаллических листов, резки металлов, тушении лесных пожаров и во многих других отраслях промышленности.

11. ДУШИСТЫЕ И ВКУСОВЫЕ ВЕЩЕСТВА

Душистые и вкусовые вещества используются как натуральные компоненты в ароматизаторах, парфюмерных композициях, в пищевой промышленности и являются усилителями вкуса и запаха уже используемых ароматизаторов. Душистые вещества также находят применение как активные компоненты в производстве лекарственных средств.

Душистые вещества. С древнейших времен и до XIX в. в качестве ароматических продуктов применялись только природные смеси – эфирные масла, выделяемые из растений отгонкой с водяным паром, настои и экстракты, получаемые обработкой растительного или животного сырья растворителями, душистые смолы, бальзамы, без разделения их на отдельные компоненты. Химическое изучение состава эфирных масел и других природных ароматических продуктов и выделение из них индивидуальных соединений привело к установлению строения ряда душистых веществ и синтезу их на основе использования простейшего химического сырья. Целесообразность производственного получения того или иного душистого вещества синтетически или путем переработки природного сырья решается технико-экономическими соображениями. Помещаемый ниже перечень наиболее употребительных душистых веществ (табл. 18), с разделением их по группам в зависимости от масштабов потребления, дает общее представление об относительных количествах их производства.

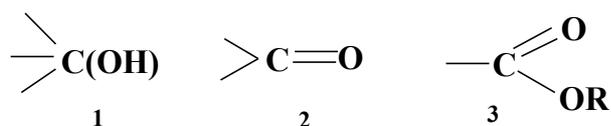
Таблица 18

Наиболее часто употребляемые душистые вещества

Многотоннажные	Среднетоннажные	Мелкотоннажные
Амилсалицилат	Ацетиланизол	Гидроксицитронеллаль
Бензилацетат	Бензилсалицилат	Гераниол
Ванилаль и ванилин	Гелиотропин	Дециловый спирт
Дифенилоксид	Коричный спирт	Индол
Жасминальдегид	Лимонен	Коричный альдегид
Изопропилбензоат	Метилсалилат	Лауриновый альдегид
Кумарин	Мускусные синтетические	Фенилуксусная кислота
Терпинеол	Цитраль	Циннамилацетат

Некоторые душистые вещества оказывается все же целесообразнее получать пока из природных продуктов. Примером может служить мускус, для получения 1 кг которого из желез самца кабарги потребовалось бы уничтожить около 30 тыс. этих животных. Вместе с тем синтезировано и освоено в промышленности несколько соединений, обладающих мускусным запахом.

Душистые вещества (ДВ) – органические соединения, обладающие характерным приятным запахом, применяемые при производстве различных парфюмерных и косметических изделий, мыла, пищевых и других продуктов для придания им определённого запаха. Наиболее рационально классифицировать ДВ по группам в соответствии с систематикой органических соединений. Такая классификация могла бы позволять связывать их запах с наиболее важной химической характеристикой – строением молекулы. Для ДВ характерно наличие в их молекуле функциональных групп: карбинольной (1), карбонильной (2), сложноэфирной (3):



Значительное влияние на запах оказывает величина молекулы. Обычно соседние члены гомологического ряда обладают сходным запахом, причем сила его постепенно меняется при переходе от одного члена ряда к другому (табл. 19).

Таблица 19

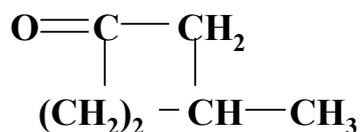
Запах у сложных эфиров гомологичных изоамилацетату

Соединение	Запах
Варьирование ацильной группы	
Изоамиловый эфир уксусной кислоты	Грушевый
Изоамиловый эфир пропионовой кислоты	Абрикосово-сливовый
Изоамиловый эфир масляной кислоты	Сливовый
Изоамиловый эфир коричной кислоты	Фруктовый, пряный
Изоамиловый эфир салициловой кислоты	Клубничный
Варьирование алкильной группы	
Метилловый эфир масляной кислоты	Яблочный
Этиловый эфир масляной кислоты	Ананасовый
Бутиловый эфир масляной кислоты	Фруктовый, масляный
Изоамиловый эфир масляной кислоты	Сливовый

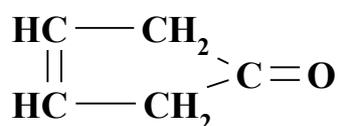
При определенной величине молекулы запах исчезает. Так, соединения алифатического ряда, имеющие более 17–18 атомов углерода, как правило, лишены запаха. Сила аромата зависит также и от степени разветвления цепи атомов углерода; обычно альдегиды, имеющие разветвленную цепь атомов углерода, обладают более сильным и часто более приятным запахом, чем изомерные им альдегиды нормального строения.

Большое влияние на запах органического соединения оказывают положение заместителей в молекуле, наличие кратных связей, а также пространственные факторы. Накопление в одной молекуле нескольких одинаковых, а у соединений алифатического ряда даже и разных функциональных групп приводит обычно не к усилению запаха, а к его ослаблению и даже исчезновению. Это можно наблюдать, например, при сравнении одноатомных спиртов, обладающих запахом, с лишенными запаха многоатомными спиртами, а также при сравнении запаха сложных эфиров монокарбоновых и дикарбоновых кислот. В конечном счете, запах определяется строением всей молекулы в целом.

Специфика общего строения молекулы особенно наглядно видна при рассмотрении ДВ группы макроциклических соединений, т. е. соединений, содержащих большие циклы. Эти соединения были найдены в природных продуктах животного и растительного происхождения. Так, при изучении душистых начал продуктов, выделяемых из желез некоторых животных – мускусной кабарги (мускон), цибетовой кошки (цибетон), было установлено, что они являются макроциклическими кетонами, а ДВ с мускусным запахом, выделяемые из некоторых эфирных масел, – оказались многочисленными лактонами:



мускон

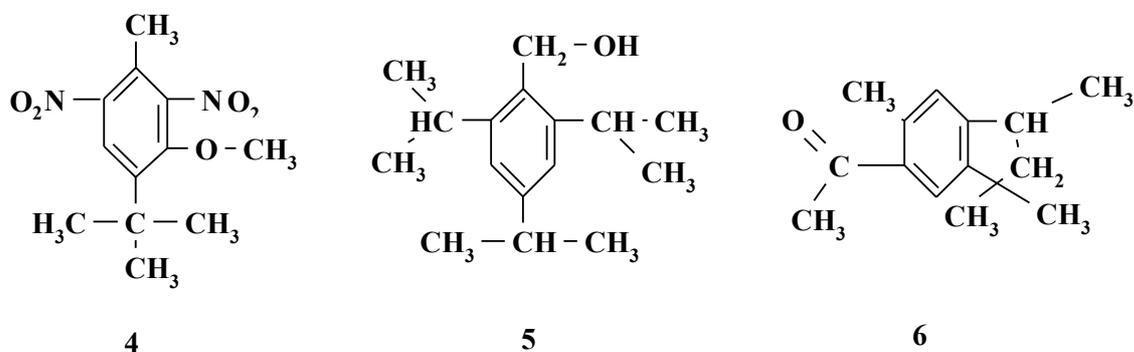


цибетон

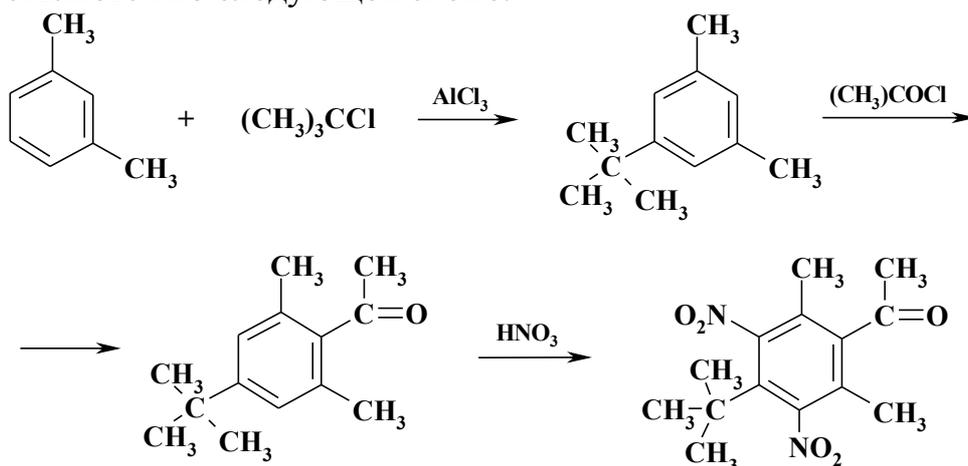
Запах макроциклических соединений определяется главным образом числом звеньев в цикле. Так, мускусным запахом обладают не только хорошо известные макроциклические лактоны, но также и другие макроциклические соединения, относящиеся к самым разнообразным классам. Различие в запахе у таких аналогов проявляется лишь в его силе и оттенках. Строение всей молекулы в целом в этих соединениях оказывает значительно большее влияние на запах, чем наличие в молекуле тех или иных группировок атомов.

Соединения, очень близкие по своему строению (например цис- и транс-изомеры), иногда обладают различными оттенками запаха. С другой стороны, вещества, очень далекие по своей химической природе, могут иметь сходный запах. Так, кроме вышеупомянутых макроциклических соединений, мускусным запахом обладают некоторые алкилнитропроизводные ароматического ряда, некоторые алкилированные бензиловые спирты, не имеющие нитрогруппы, представители замещенных полиалкилинданов,

тетрагидронафиталинов, нафтинданов, индаценов и ряд других соединений, сильно различающихся по строению. Ниже приведены некоторые из этих продуктов, применяющиеся в качестве ДВ с мускусным запахом: мускус амбровый (4); 2,4,6-триизопропилбензиловый спирт (5); фантолид (6):

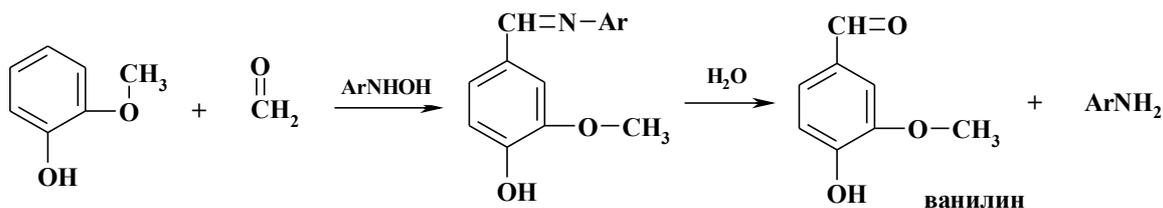


В промышленности нитроароматические мускусные соединения получают по реакции Фриделя – Крафтса с последующим нитрованием продукта. Например, синтез *мускус-кетона* из *м*-ксилола осуществляется по следующей схеме:

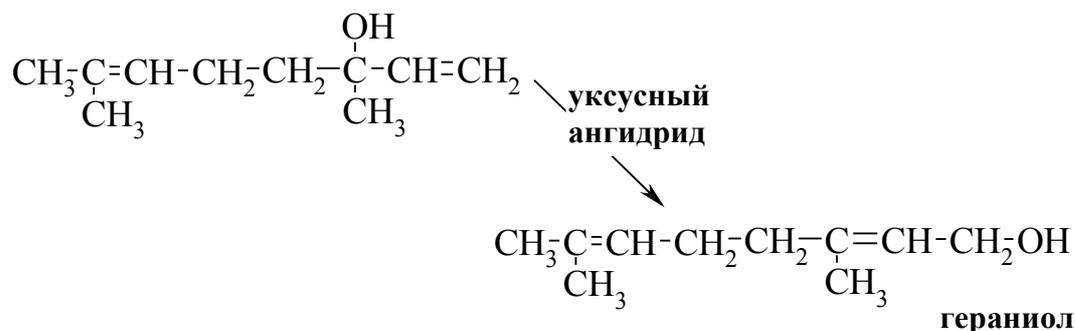


К другим продуктам, широко применяемым в парфюмерной промышленности, относится *ванилин* – 4-окси-3-метоксибензальдегид.

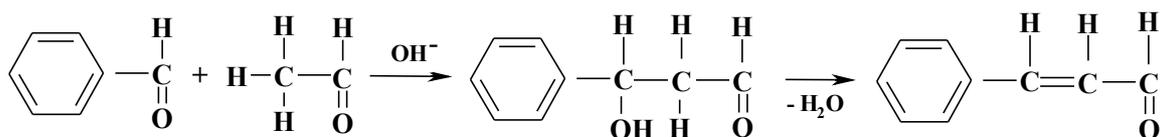
Промышленный метод получения ванилина основан на взаимодействии гваякола с муравьиным альдегидом и арильным производным гидроксиламина с последующим разложением образующегося Шиффова основания:



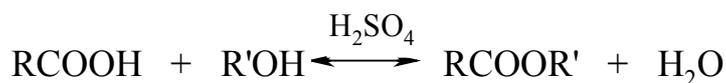
Гераниол – напоминает запах роз. Является составной частью гераниевого, розового, пальмового масел. Из этих масел его выделяют в виде твердого соединения с хлористым кальцием. Последнее разлагают водой и гераниол отгоняют с водяным паром. Синтетический гераниол может быть получен изомеризацией линалоола при нагревании с уксусным ангидридом:



Коричный альдегид – содержится в кофе, листьях и масле корицы, гиацинте. В промышленности получают альдольной конденсацией бензальдегида с ацетальдегидом в присутствии оснований:



В парфюмерной промышленности широко используются сложные эфиры – продукты замещения атомов водорода в кислотах (для карбоновых кислот – водорода карбоксильной группы) алкильными (арильными радикалами). Наиболее широко применяемым способом получения сложных эфиров является этерификация – взаимодействие кислоты и спирта при нагревании в присутствии серной кислоты:



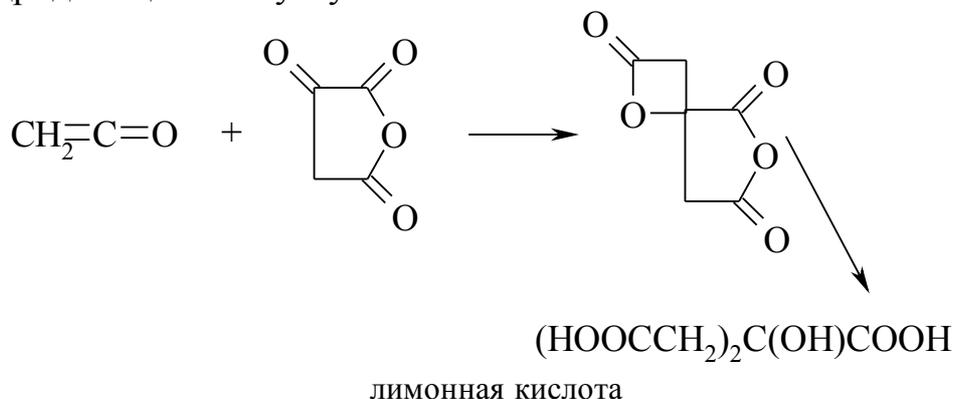
Целесообразность применения в парфюмерии того или иного вещества, обладающего приятным запахом, решается не только на основании установления ценности запаха этого соединения, но также с учетом других его свойств: химической устойчивости, летучести, токсичности; принимается во внимание также наличие удобных и экономически выгодных методов его получения.

Вкусовые вещества – вещества, которые сами по себе не имеют питательного значения, но, будучи прибавлены к пище, вызывают усиленное отделение пищеварительных соков. Они влияют непосредственно на вкусовые органы, а отсюда раздражение передается

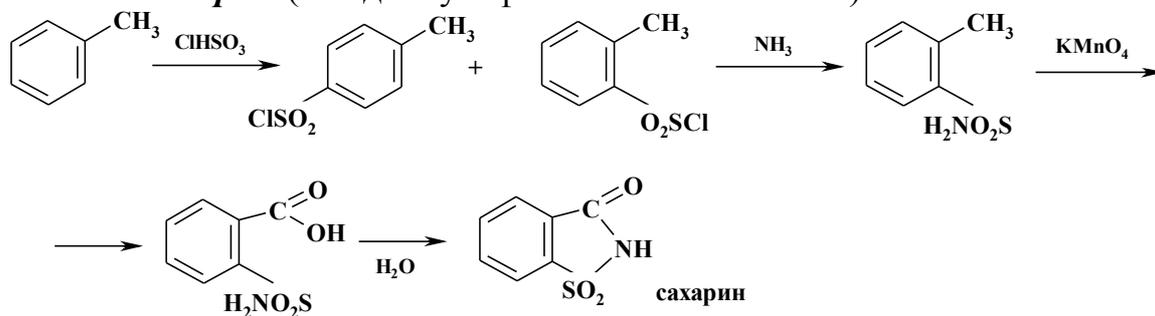
на нервные центры органов пищеварения. Сюда принадлежат горькие, острые и пряные вещества (горчица, перец, хрен, корица, ваниль, мускат и тому подобн.), некоторые соли и органические кислоты (уксусная, щавелевая). Сюда же относят вещества, имеющие отчасти и питательное значение, как копченые и соленые продукты, плоды, ягоды, зелень, а также вещества, действующие возбуждающим образом на нервную систему, как спирт, чай, кофе.

Уксусная кислота – первая из кислот, которая стала известна человеку (в виде уксуса, образующегося при скисании вина). Уксусная кислота распространена в растениях как в свободном виде, так и в виде солей и сложных эфиров, она образуется при гниении и брожении молочных продуктов. Превращение спиртовых жидкостей в уксус происходит под действием бактерий «уксусного грибка» *Micoderma aceti*. Из перебродившей жидкости перегоняют полученную 80 %-ю уксусную кислоту – уксусную эссенцию. Уксусную кислоту в ограниченном масштабе получают из «древесного угля» – одного из продуктов сухой перегонки древесины. Основным промышленным методом получения CH_3COOH состоит в окислении ацетальдегида, синтезируемого из ацетилену по реакции Кучерова. Окисление производят воздухом или кислородом при $60\text{ }^\circ\text{C}$ и катализе $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$. Таким способом получают 95–97 % уксусной кислоты.

Лимонная кислота (2-гидрокси-1,2,3-пропантрикарбоновая к-та) – широко распространена в природе, относительно много ее содержится в некоторых ягодах (малина, крыжовник, виноград), фруктах (особенно в citrusовых 6–8 %), овощах (свекла). Значительное количество содержится также в листьях хлопчатника и стеблях махорки. Лимонную кислоту выделяют в виде лимоннокислого кальция из продуктов переработки хвои ели или плодов лимона, а также получают брожением сахара с выделением углекислоты под влиянием ферментов (энзимов). Синтетическую лимонную кислоту получают взаимодействием кетена с ангидридом щавелевоуксусной кислоты:

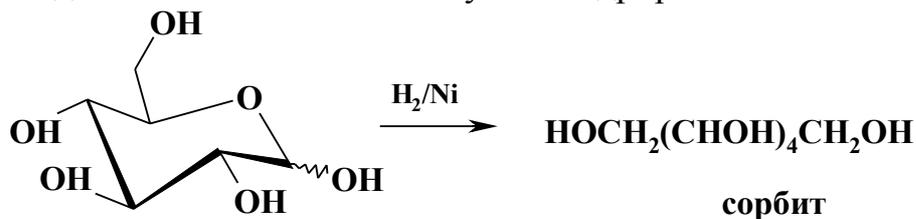


Большим спросом пользуются неусвояемые подсластители, так как многие тучные люди или больные диабетом стремятся сократить удельный вес углеводов в своем рационе. Важнейшим подсластителем является **сахарин** (имид 2-сульфобензойной кислоты).



Сахарин производится из толуола по схеме, приведенной выше, причем побочно образующийся *n*-толуолсульфохлорид отделяют от ортоизомера путем кристаллизации. Сахарин примерно в 550 раз слаще сахара (сахарозы).

Сорбит используется в качестве подсластителя продуктов питания для больных диабетом. Его можно получать гидрированием глюкозы:



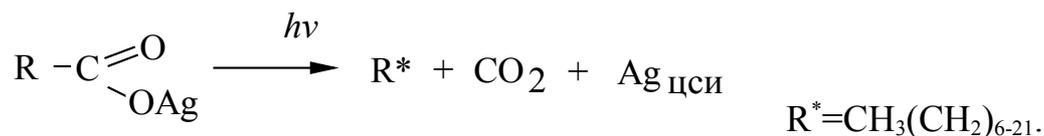
12. ФОТОГРАФИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

160-летняя история открытия и развития фотографического метода регистрации информации – наглядный пример стимулированного потребностями общества прогресса науки и технологии в области создания эффективных регистрирующих сред и процессов их обработки. В литературе широко обсуждаются достижения традиционной галогенидосеребряной фотографии как в совершенствовании эксплуатационных свойств светочувствительных материалов, так и в оптимизации способов их обработки. Материалы на основе галогенидов серебра по совокупности фотографических характеристик (чувствительности, разрешающей способности, контрастности, сохраняемости) не имеют себе равных среди других регистрирующих сред. Между тем иногда достаточно сложный, энергетически емкий и экологически напряженный процесс «мокрой» обработки этих материалов во многих случаях делает невозможным их использование для быстрого воспроизведения зарегистрированной информации.

Фотографические материалы – светочувствительные материалы, применяемые в фотографии и кинематографии для получения фотографических изображений, реактивы для их химической обработки и вспомогательные материалы. Светочувствительные материалы состоят из укрепленного на подложке тонкого эмульсионного слоя или из бесподложечных слоев для регистрации заряженных частиц высоких энергий. По химическому составу эти материалы делятся на **серебросодержащие**, в которых в качестве светочувствительного компонента используются различные галогениды серебра и их смеси (главным образом AgBr), и **бессеребряные**, в которых используются соединения железа, хрома, diazosоединения и др. Бессеребряные материалы отличаются очень низкой светочувствительностью и применяются лишь для получения позитивов, главным образом в светокопировальном процессе. По виду подложки, на которой укреплен эмульсионный светочувствительный слой, различают бумагу фотографическую (глянцевая, матовая и другие сорта бумаги), пластинки фотографические (силикатное или органическое стекло) и плёнки кино- и фотографические (триацетат целлюлозы или различные синтетические полимерные плёнки).

12.1. Черно-белые термопроявляемые фотографические материалы

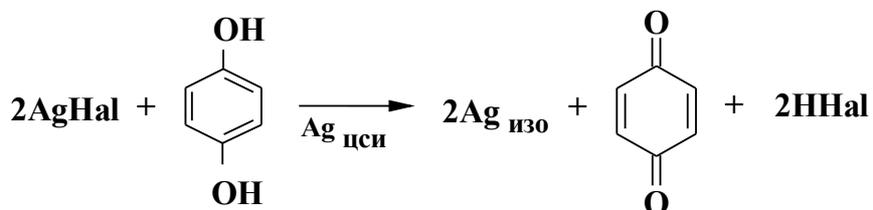
Для ускорения процесса визуализации записанной информации первоначально рассматривались возможности использования традиционного мокрого проявления скрытого серебряного изображения в варианте, при котором компоненты проявляюще-фиксирующих растворов вводились в светочувствительный материал, либо в защитный, либо даже непосредственно в светочувствительный слой. Для предупреждения вуалирования было предложено использовать соли серебра менее чувствительные к свету, чем галогениды серебра. Таковыми оказались соли серебра, полученные на основе азотистых гетероциклов, например бензотриазола, и в особенности на основе органических карбоновых кислот. Для осуществления фотолиза таких солей серебра расходуется энергия порядка 10^4 эрг/см², в то время как для фотолиза AgHal требуется энергия на 5–6 порядков ниже. При этом центры скрытого изображения (Ag_{цси}) образуются по реакции



Серебряное изображение формируется в процессе термопроявления по схеме

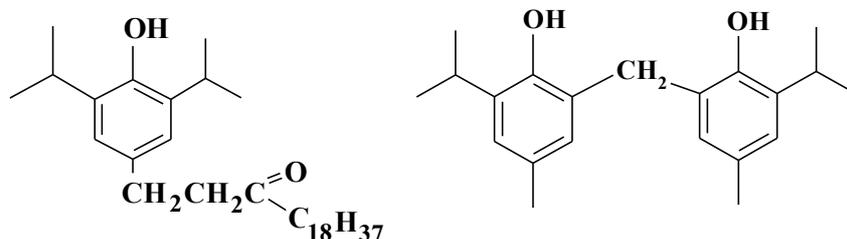


где RedH и Ox – соответственно проявляющее вещество (восстановитель) и его окисленная форма. Проявление таких материалов происходит при их нагреве (Δ) до 130–160 °С в течение 10–30 с. Следует отметить, что в процессе проявления галогенидосеребряного светочувствительного материала используются такие активные проявляющие вещества-восстановители (RedH), как гидрохинон, а сам процесс визуализации протекает по схеме

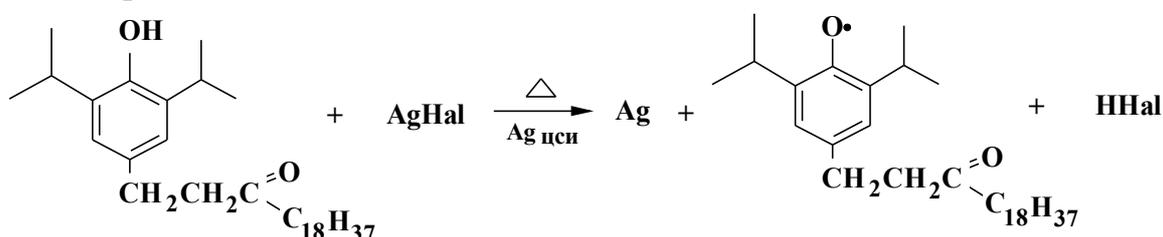


Проявление осуществляется в щелочной среде для связывания HHal и активации гидрохинона. В случае термопроявления органических со-

лей серебра используют более слабые восстановители – монофенолы или несопряженные бисфенолы типа



Такие фенолы, содержащие в орто- и параположениях объемные алкильные заместители, в особенности третичные алкилы (пространственно экранированные фенолы), при окислении образуют стабильные свободные радикалы по схеме

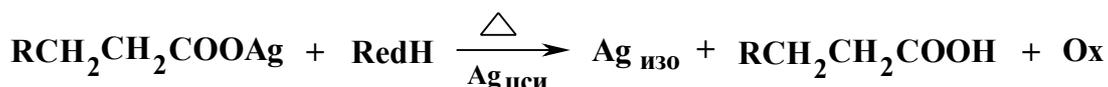
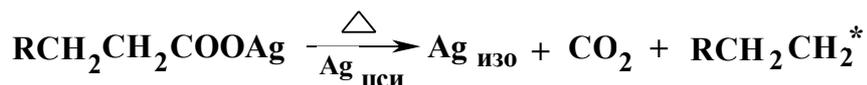


Эти радикалы нейтрализуют возникающие в процессе термопроявления карбоксилатов серебра алкильные радикалы и тем самым повышают сохраняемость фотографических материалов на основе органических солей серебра. Следует подчеркнуть, что монофенолы и несопряженные бисфенолы при комнатной температуре не проявляют серебряные соли и реагируют с последними лишь при нагревании. Разработанный принцип сухого термопроявления был использован американской фирмой 3М (Minnesota Mining Manufacturing Co.) для создания фототермопроявляемых материалов типа «сухое серебро» (dry silver). Для повышения светочувствительности таких термопроявляемых фотографических материалов было предложено совместное применение органических солей серебра с галогенидами серебра. При этом в такой материал вводится минимальное количество галогенидов (не более 10 % веса органической соли серебра), обеспечивающих получение скрытого серебряного изображения при фотолизе:



Использование в этих материалах галогенидов серебра и известных способов повышения их общей и спектральной чувствительности позволило создать термопроявляемые фотографические материалы, требующие для получения оптической плотности 1,0 облучения энергией в 10

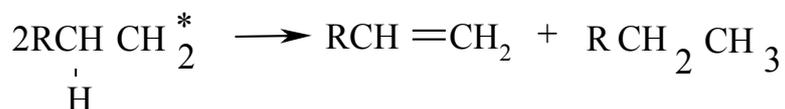
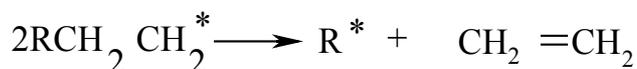
эрг/см². В рекламных проспектах рассматриваются фототермопроявляемые системы с чувствительностью 1–2 эрг/см² и даже 0,1–0,2 эрг/см². Проявление такого материала после его облучения и создания скрытого изображения заключается в термокаталитическом разложении карбоксилатов серебра в присутствии относительно слабых восстановителей при кратковременном нагревании материалов до 130–160 °С. При этом необходимо считаться со следующими термокаталитическими процессами с участием карбоксилатов серебра:



Дальнейшие превращения образующегося радикала рассматриваются ниже. Обе реакции вносят вклад в формирование серебряного изображения и вместе с тем позволяют уточнить механизм этого процесса и понять основные направления его совершенствования. Так, первое направление указывает на возможность прохождения сухого термопроявления и при отсутствии восстановителя. При этом, однако, следует не только считаться с необходимостью проявить весь экспонированный галогенид серебра для предупреждения последующего вуалирования, а для этого требуется восстановитель, но и важно обеспечить направленное превращение возникающего при термоллизе карбоксилата серебра углеводородного радикала. Изучение путей стабилизации радикалов показало, что они стабилизируются либо димеризуясь:



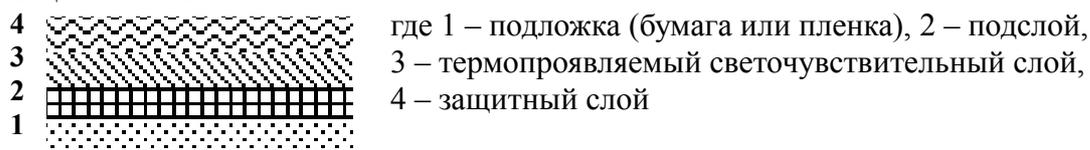
либо претерпевая β-C-C или β-C-H распады:



Образование в системе непердельных соединений может служить дестабилизирующим фактором в фототермопроявляемом материале. Не случайно поэтому в качестве восстановителя в этих материалах предпочитают использовать пространственно экранированные фенолы, являющиеся слабыми восстановителями (не вызывают восстановления солей серебра при комнатных температурах), но сильными ингибиторами ра-

дикальных процессов. Таковы в общем виде особенности построения и обработки черно-белых фототермопроявляемых материалов.

Среди этих материалов широкое распространение получила продукция американской фирмы 3М. Фирма выпускает материал в виде фотобумаги и фотопленки. Строение черно-белых термопроявляемых материалов в литературе практически не обсуждается, хотя из патентных данных оно может быть представлено для черно-белого варианта следующей схемой:



Учитывая условия термопроявления, в качестве полимерных составляющих, в том числе полимерного связующего, чаще всего используют производные поливинилового спирта, например поливинилбутираль, а в некоторых случаях и полимер белковой природы – желатина. Последняя, как известно, применяется и в обычных фотографических материалах.

12.2. Цветные термопроявляемые фотографические материалы на основе органических солей серебра

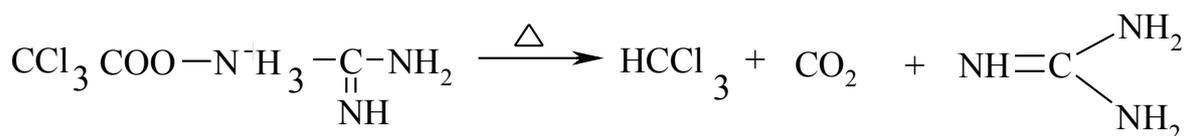
По мере развития технологии получения материалов типа «сухое серебро» и совершенствования традиционных цветных фотографических материалов появились предпосылки для создания цветных термопроявляемых фотографических систем. В первых патентах была сделана попытка использовать известные варианты формирования цветного изображения за счет образования красителей в светочувствительных слоях путем конденсации цветообразующих компонент (ЦОК) с окисленной формой цветного проявляющего вещества (ЦПВ) в условиях, обеспечивающих протекание этих процессов при высокой температуре. При этом использовались стабильные формы светочувствительной композиции со всеми необходимыми элементами таких цветных материалов, которые допускали их совместное нахождение в светочувствительном слое. Так, фирма «Истмэн Кодак» (Eastman Kodak) предложила применять для получения цветного термопроявляемого материала светочувствительную композицию галогенида серебра и бензотриазолида серебра. Для цветообразующих компонент было предложено использовать: в качестве желтой – соединение, содержащее активную метиленовую группу; в качестве голубой – производное α -нафтола; в качестве пурпурного – соединения пиразолонового ряда. В качестве восстановителя (ЦПВ) были использованы серноокислые соли парааминофенола и его

производных, а также парафенилендиамин. Возможность цветного проявления предварительно экспонированного материала заключалась в присутствии в нем вещества, выделяющего при нагревании сильное основание. Это основание активирует содержащееся в материале проявляющее вещество, с участием которого и происходят последовательные окислительно-восстановительные реакции, приводящие к образованию красителей, формирующих цветное изображение. В качестве вещества, выделяющего при нагревании сильное основание, был предложен трихлорацетат гуанидина.

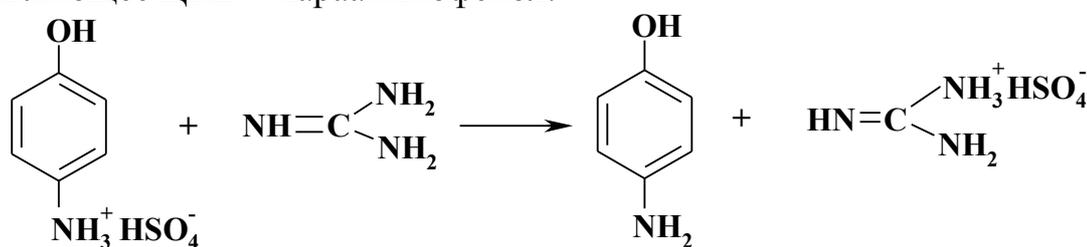
Как и в случае черно-белых материалов, при экспонировании цветных термопроявляемых материалов наблюдается фотолиз галогенида серебра, приводящий к образованию центров скрытого изображения:



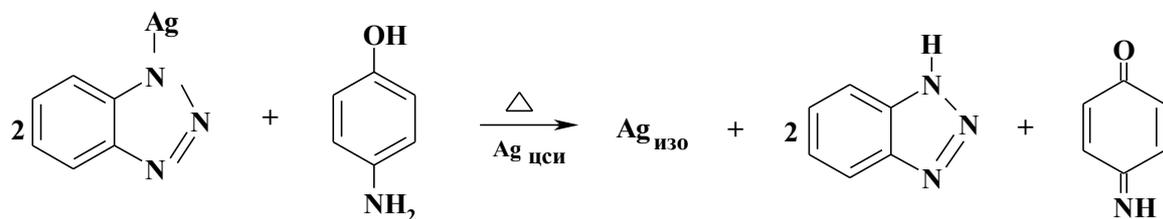
При последующем нагревании происходят реакции:



При этом происходит образование сильного основания – гуанидина. Последний выделяет из сернокислой соли парааминофенола активное проявляющее ЦПВ – парааминофенол:



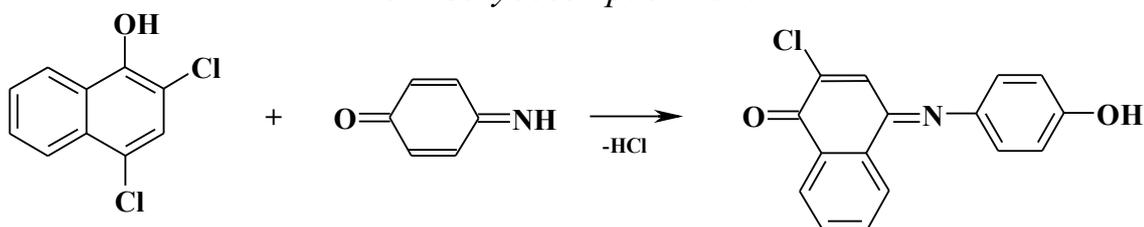
ЦПВ при нагревании восстанавливает серебряную соль бензотриазола, образуя черно-белое серебряное изображение:



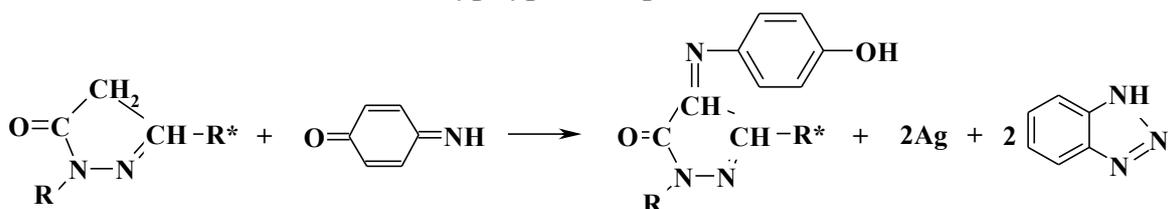
Далее с участием окисленной формы ЦПВ и серебряной соли бензотриазола образуются желтый, пурпурный и голубой красители на

участках серебряного изображения, выступающего в качестве катализатора следующих реакций:

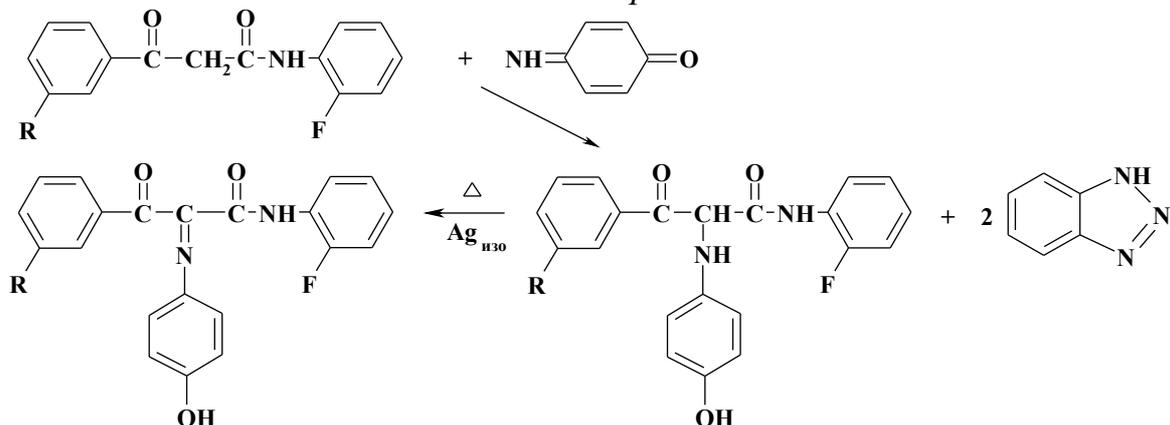
для голубого красителя



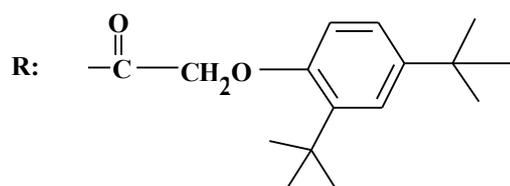
для пурпурного красителя



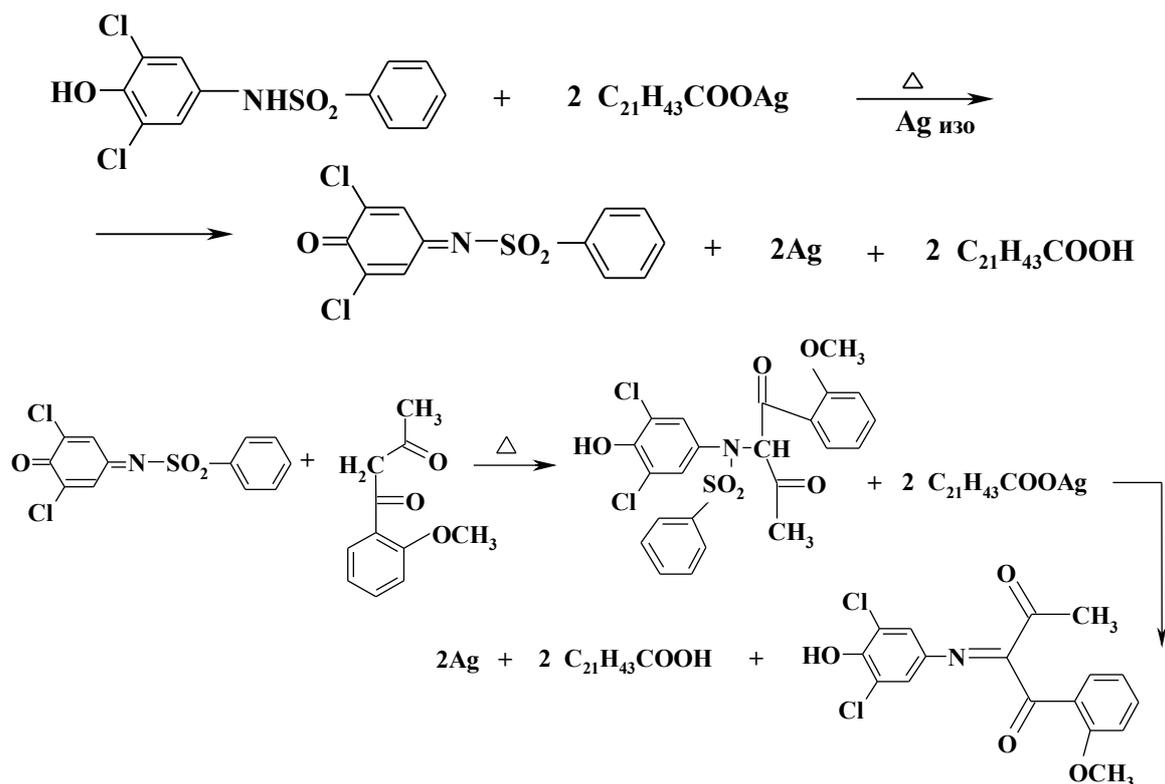
для желтого красителя



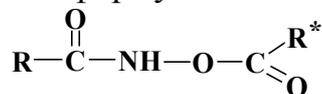
где



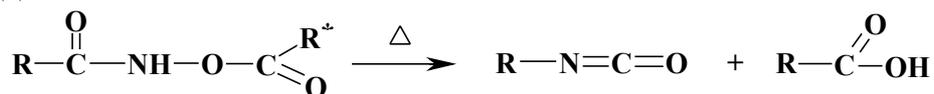
В дальнейшем этот вариант формирования цветного изображения совершенствовался по применению как более эффективных ЦОК, так и более стабильных ЦПВ. Так, фирма «Истмэн Кодак» предложила использовать в качестве ЦПВ парафенилсульфонамидофенолы, и в частности 2,6-дихлор-4-фенилсульфонамидофенол. В состав светочувствительной композиции входили галогенид серебра и бегенат серебра ($C_{21}H_{43}COOAg$). Особенности формирования красителя в этом случае показаны на примере образования желтого красителя:



Эта же фирма разработала цветные термопроявляемые фотографические материалы с диффузионным переносом красителей. В некоторых работах отмечалось, что недостатком рассмотренных выше цветных термопроявляемых фотографических материалов является отсутствие эффективного регулирования цветного термопроявления. После прекращения нагрева материал еще некоторое время сохраняет высокую температуру, что может приводить к перепроявлению и ухудшению качества изображения. Для устранения этого недостатка фирма «Фуджи» («Fuji») предложила применять в составе материала вещества, способные при нагревании выделять кислоту, тормозящую процесс цветного проявления из-за дезактивации ЦПВ. В качестве таких веществ предложено использовать соединения общей формулы:



При нагревании таких соединений происходит перегруппировка Лоссе-ня и выделяется кислота:



Чаще других применяются соединения с $\text{R}, \text{R}' - \text{C}_6\text{H}_5$.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А. Промышленная органическая химия. – М.: Мир, 1977. – 702 с.
2. Ахметов С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа: учебное пособие для вузов. – 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. Высокмолекулярные соединения: учебное пособие для студентов вузов. – 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. В. А. Филова. – 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 ред. 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. Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства. – М.: Химия, 1965 – 390 с.
24. Мельников Н.Н. Пестициды. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
25. Орлова О. В.. Бризантные взрывчатые вещества. – М., 1987.
26. Братус И. Н. Химия душистых веществ. – М.: Пищевая промышленность, 1979. – 304 с.
27. Белов В. Н. Дильман Т. А. Химия и технология душистых веществ. – М.: Государственное издательство министерства легкой и пищевой промышленности, 1953.
28. Эфрос Л. С., Горелик М. В. Химия и технология промежуточных продуктов. – Л.: Химия, 1979. – 544 с.
29. Евстигнеева Р. П. Тонкий органический синтез. – М.: Химия, 1991.
30. Машковский М. Д. Лекарственные средства. – М.: Медицина, 1986.
31. Дьяконов А. Н., Завлин П. М. Полимеры в кинофотоматериалах. – Л.: Химия, 1991. – 240 с.
32. Завлин П. М., Дьяконов А. Н., Мнацаканов С. С. // Техника кино и телевидения. – 1991. – №3. – С. 12–18.
33. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1984.
34. Венкатараман К. И. Химия синтетических красителей. – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1956.

