

В.Г. Кочетков, Д.А. Крюкова

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПОЛИМЕРОВ**

*Учебно-методическое пособие*

Волжский  
2023

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ  
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)  
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО  
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.Г. Кочетков, Д.А. Крюкова

# **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПОЛИМЕРОВ**

*Электронное учебно-методическое пособие*



Волжский  
2023

УДК 66.02(07)  
ББК 35я73  
К 756

Рецензенты:

руководитель технологической группы отдела сопровождения  
технологического процесса АО «Волтайр-Пром»  
*Мартынова Е. Ю.*;  
заведующий лабораторией ООО «Интов-Эласт»  
*Куцов Д. А.*

Издается по решению редакционно-издательского совета  
Волгоградского государственного технического университета

Кочетков, В.Г.

Химическая технология органических веществ и полимеров  
[Электронный ресурс]: учебно-методическое пособие / В.Г. Кочетков,  
Д.А. Крюкова ; Министерство науки и высшего образования Российской  
Федерации, ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ. – Электрон. текстовые  
дан. (1 файл: 192 КБ). – Волжский, 2023. – Режим доступа:  
<http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-4746-6

Учебно-методическое пособие содержит конспект лекций по дисциплине  
«Химическая технология органических веществ и полимеров», задания для  
практических работ, примеры тестовых заданий для промежуточной аттестации  
знаний студентов и вопросы итоговой аттестации по дисциплине.

Предназначается для студентов специальностей 18.03.01 Химическая  
технология и 18.04.01 Химическая технология.

Илл. 15, табл. 6, библиограф.: 14 назв.

ISBN 978-5-9948-4746-6

© Волгоградский государственный  
технический университет, 2023  
© Волжский политехнический  
институт, 2023

## Содержание

Лекция 1. Нефтепереработка .....	4
Лекция 2. Основной органический синтез на основе углеродсодержащего сырья.....	266
Лекция 3. Производство мономеров .....	311
Лекция 4. Пигменты и красители .....	477
Лекция 5. Душистые вещества .....	555
Лекция 6. Особенности взаимодействия в системе эластомер – наполнитель .....	655
Задания к практическим работам .....	777
Практика № 1. Проверка остаточных знаний по основам органической химии.....	777
Практика № 2. Основной органический синтез.....	811
Практика № 3. Производство мономеров.....	833
Практика № 4. Красители.....	844
Практика № 5. Душистые вещества.....	866
Практика № 6. Особенности взаимодействия в системе эластомер – наполнитель .....	877
Библиографический список .....	88

## Лекция 1. Нефтепереработка

### 1. Основные процессы переработки нефти

Процесс переработки нефти можно разделить на три основных технологических процесса:

1. Первичная переработка – разделение нефтяного сырья на фракции различных интервалов температур кипения;

2. Вторичная переработка – переработка фракций первичной переработки путем химического превращения содержащихся в них углеводородов и выработка компонентов товарных нефтепродуктов;

3. Товарное производство – смешение компонентов с использованием различных присадок, с получением товарных н/продуктов с заданными показателями качества.

Номенклатура продукции нефтеперерабатывающего завода (НПЗ) может включать до 40 позиций, в т.ч.:

- моторное топливо,
- котельное топливо,
- сжиженные газы,
- сырье для нефтехимического производства,
- смазочное, гидравлическое и прочее масло,
- битум,
- нефтяной кокс,
- прочие н/продукты.

Номенклатура н/продуктов, получаемых на конкретных НПЗ, зависит от состава и свойств поставляемой сырой нефти и потребностей в н/продуктах.

## Характеристики фракций

Газы, растворенные в нефти в количестве 1,9 % масс на нефть и полученные при первичной перегонке нефти, состоят в основном из пропана и бутана. Это сырье газофракционирующих установок и топливо (бытовой сжиженный газ).

Фракции НК-62 и 62-85 °С имеют небольшое октановое число, поэтому направляется на установку изомеризации для повышения октанового числа.

Фракция 85-120 °С – это сырье каталитического риформинга для получения бензола и толуола, компонентов высокооктанового бензина.

Фракции 85-120 и 120-180 °С – сырье каталитического риформинга для получения компонентов высокооктанового бензина и компонента реактивного топлива.

Фракция 180-230 °С – компонент реактивного и дизельного топлива.

Фракции 230-280 °С и 280-350 °С – это фракции летнего и зимнего дизельного топлива. Цетановое число объединенной фракции 240 - 350 °С = 55. Температура застывания -12 °С. Депарафинизация фракции 230 - 350 °С позволяет получить зимнее дизтопливо.

Фракция 350-500 °С – вакуумный газойль – сырье процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга для получения высокооктанового бензина.

Фракция, выкипающая при температурах выше 500 °С – гудрон – используется как сырье установок термического крекинга, висбрекинга, коксования, производства битума.

Нефтепереработка – непрерывный технологический процесс, остановка которого предусмотрена только для проведения планово-предупредительного ремонта (ППР), ориентировочно каждые 3 года.

Одна из основных задач модернизации НПЗ, проводимой компаниями, – это увеличение межремонтного периода, который, к примеру, у Московского НПЗ составляет около 4,5 лет.

Основная техническая единица НПЗ – технологическая установка, комплекс оборудования которой позволяет выполнить все операции основных технологических процессов переработки.

Основные операции процесса нефтепереработки

### 1. Поставка и прием нефти

Основные пути доставки сырья на НПЗ:

- магистральные нефтепроводы (МНП) – основной для РФ вариант доставки сырой нефти,
- по железной дороге с использованием вагонов-цистерн,
- нефтеналивными танкерами для прибрежных НПЗ.

Нефть поступает на заводской нефтетерминал (рис. 1) в нефтяные резервуары (обычно, типа Шухова), который связан нефтепроводами со всеми технологическими установками завода.

Учет принятой на нефтетерминал нефти производится по приборам или путем замеров в нефтяных резервуарах.



Рисунок 1 – Товарно-сырьевая база

### 2. Первичная переработка

#### 2.1. Подготовка нефти к переработке (электрообессоливание)

Обессоливание служит для уменьшения коррозии технологического оборудования от сырой нефти.

Поступающую из нефтерезервуаров сырую нефть смешивают с водой для растворения солей и отправляют на ЭЛОУ – электрообессоливающую установку (рис. 2).



Рисунок 2 – Электрообессоливающая установка фирмы Aker Kvarner

Электродегидраторы – цилиндрические аппараты со смонтированными внутри электродами – это основное оборудование ЭЛОУ.

Здесь под воздействием тока высокого напряжения (25 кВ и более), эмульсия (смесь воды и нефти) разрушается, вода собирается в низу аппарата и откачивается.

Для более эффективного разрушения эмульсии в сырье вводятся специальные вещества – деэмульгаторы.

Температура процесса обессоливания – 100-120°C.

## 2.2. Перегонка нефти

Обессоленная и обезвоженная нефть с ЭЛОУ поступает на установку атмосферно-вакуумной перегонки нефти (АВТ – атмосферно-вакуумная трубчатка).

Нагрев нефти перед разделением на фракции производится в змеевиках трубчатых печей за счет тепла сжигания топлива и тепла дымовых газов.



В последнее время актуальность приобрела задача перевода печей с жидкого на газообразное топливо, что повышает эффективность техпроцесса и существенно улучшает экологию.

АВТ разделена на 2 блока – атмосферной и вакуумной перегонки.

### 2.2.1. Атмосферная перегонка

Атмосферная перегонка обеспечивает отбор светлых нефтяных фракций – бензиновой, керосиновой и дизельных, выкипающих при температуре до 360°C, выход которых может составлять 45-60 % на нефть.

Нагретая в печи нефть разделяются на отдельные фракции в ректификационной колонне – цилиндрическом вертикальном аппарате, внутри которого расположены контактные устройства (тарелки), через которые пары движутся вверх, а жидкость – вниз.

Различные по размеру и конфигурации ректификационные колонны используются на всех установках нефтеперерабатывающего производства, количество тарелок в них меняется в интервале 20 - 60.

Тепло подводится в нижнюю часть колонны и отводится с верхней части колонны, поэтому температура в колонне постепенно снижается от низа к верху.

В результате сверху колонны отводится бензиновая фракция в виде паров, пары керосиновой и дизельных фракций конденсируются в соответствующих частях колонны и выводятся, а жидкий мазут – остаток атмосферной перегонки, откачивается с низа колонны.

### 2.2.2. Вакуумная перегонка

Вакуумная перегонка обеспечивает отбор масляных дистиллятов или широкой масляной фракции (вакуумного газойля) от мазута.

На НПЗ топливно-масляного профиля – отбор масляных дистиллятов, на НПЗ топливного профиля – вакуумного газойля.

Термическое разложение углеводородов (крекинг) начинается при температуре более 380°C, а конец кипения вакуумного газойля – при 520°C и более.

Перегонка при близком к вакууму остаточном давлении 40-60 мм рт. ст. позволяет снизить максимальную температуру в аппарате до 360-380°C, что позволяет отбирать масляные фракции.

Паровые или жидкостные эжекторы – основное оборудование для создания разряжения в колонне.

Остаток вакуумной перегонки – гудрон.

### 2.2.3. Стабилизация и вторичная перегонка бензина

Получаемая на блоке АВТ бензиновая фракция не может быть использована по следующим причинам:

- содержит газы, в основном пропан и бутан, в превышающем требования по качеству объеме, что не позволяет использовать их как компоненты автомобильного бензина или товарного прямогонного бензина,
- процессы нефтепереработки, направленные на повышение октанового числа бензина и производства ароматических углеводородов в качестве сырья используют узкие бензиновые фракции. Поэтому используется техпроцесс, в результате которого от бензиновой фракции отгоняются сжиженные газы, и осуществляется ее разгонка на 2-5 узких фракций на соответствующем количестве колонн.

Продукты первичной переработки нефти, собственно, как и продукты в других техпроцессах переработки, охлаждаются:

- в теплообменниках, что обеспечивает экономию технологического топлива,
- в водяных и воздушных холодильниках.

Далее продукты первичной переработки идут на очередные переделы.

Установка первичной переработки – обычно комбинированные ЭЛОУ-АВТ-6 мощностью переработки до 6 млн т/ год нефти, в составе:

- блока ЭЛОУ, предназначенного для подготовки нефти к переработке путем удаления из нее воды и солей,
- блока АТ, предназначенного для разгонки светлых нефтепродуктов на узкие фракции,
- блока ВТ, предназначен для разгонки мазута ( $>350^{\circ}\text{C}$ ) на фракции,
- блока стабилизации, предназначенного для удаления из бензина газообразных компонентов, в т. ч. коррозионно-активного сероводорода и углеводородных газов,
- блока вторичной разгонки бензиновых фракций, предназначенного для разделения бензина на фракции.



Рисунок 3 – Установка ЭЛОУ-АВТ-6 Саратовского НПЗ. В центре – атмосферная колонна (показаны точки отбора фракций), справа – вакуумная

В стандартной конфигурации установки сырая нефть смешивается с деэмульгатором, нагревается в теплообменниках, четырьмя параллельными потоками обессоливается в двух ступенях горизонтальных электродегидраторов, дополнительно нагревается в теплообменниках и направляется в отбензинивающую колонну.

Тепло к нижней части этой колонны подводится горячей струей, циркулирующей через печь.

Далее частично отбензиненная нефть из колонны после нагрева в печи направляется в основную колонну, где осуществляется ректификация с получением паров бензина в верхней части колонны, три боковых дистиллятов из отпарных колонн и мазута в нижней части колонны.

Отвод тепла в колонне осуществляется верхним испаряющим орошением и двумя промежуточными циркуляционными орошениями.

Смесь бензиновых фракций из колонн и направляется на стабилизацию в колонну, где сверху отбираются легкие головные фракции (жидкая головка), а снизу – стабильный бензин.

Стабильный бензин в колоннах подвергается вторичной перегонке с получением узких фракций, используемых в качестве сырья для каталитического риформинга.

Тепло к низу стабилизатора и колонн вторичной перегонки подводится циркулирующими флегмами, нагреваемыми в печи.

Мазут из основной колонны в атмосферной секции насосом подается в вакуумную печь, откуда с температурой 420 °С направляется в вакуумную колонну.



Рисунок 4 – Установки вторичной перегонки бензина и атмосферной перегонки на НПЗ «Славнефть-ЯНОС» (слева направо)

В нижнюю часть этой вакуумной колонны подается перегретый водяной пар.

С верха колонны водяной пар вместе с газообразными продуктами разложения поступает в поверхностные конденсаторы, откуда газы разложения отсасываются трехступенчатыми парожеткторными вакуумными насосами.

Остаточное давление в колонне 50 мм рт.ст.

Боковым погонном вакуумной колонны служат фракции, которые насосом через теплообменник и холодильник направляются в емкости.

В трех сечениях вакуумной колонны организовано промежуточное циркуляционное орошение. Гудрон в низу вакуумной колонны откачивается насосом через теплообменник и холодильник в резервуары.



Рисунок 5 – Установка вакуумной перегонки мощностью 1,5 млн. тонн в год на Туркменбашинском НПЗ по проекту фирмы Uhde



Рисунок 6 – Установка вакуумной перегонки мощностью 1,6 млн. тонн в год на НПЗ «ЛУКОЙЛ-ПНОС». На переднем плане – трубчатая печь (жёлтого цвета)



Рисунок 7 – Вакуумсоздающая аппаратура фирмы Graham. Видны три эжектора, в которые поступают пары с верха колонны

Аппаратура и оборудование АВТ-6 занимают площадку  $265 \times 130 \text{ м}^2$ , или 3,4 га.

Инфраструктура ЭЛОУ-АВТ-6 включает:

- подстанцию, насосную станцию для перекачки воды и компрессорную станцию,
- блок ректификационной аппаратуры,
- конденсационно-холодильная аппаратура и промежуточные емкости, установленные на одноярусном ж/бетонном постаменте,
- насосы технологического назначения для перекачки н/продуктов,
- многосекционные печи общей тепловой мощностью порядка 160 млн. ккал·ч, используемых в качестве огневых нагревателей мазута, нефти и циркулирующей флегмы.

Продукты первичной переработки нефти приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Продукты первичной переработки нефти

Наименование фракции	Интервалы кипения	Где отбирается	Где используется (в порядке приоритета)
Рефлюкс стабилизации (пропан, бутан, изобутан)	н.к.* – 50	Блок стабилизации	Газофракционирование, товарная продукция, технологическое топливо
Стабильный прямогонный бензин (нафта)	н.к. – 180	Вторичная перегонка бензина	Смешение бензина, товарная продукция
Стабильная легкая бензиновая фракция	н.к. – 62	Блок стабилизации	Изомеризация, смешение бензина, товарная продукция
Бензольная фракция	62-85	Вторичная перегонка бензина	Производство соответствующих углеводородов
Толуольная фракция	85-105	Вторичная перегонка бензина	
Ксилольная фракция	105-140	Вторичная перегонка бензина	
Сырье каталитического риформинга	85-180	Вторичная перегонка бензина	Каталитический риформинг
Тяжелая бензиновая фракция	140-18	Вторичная перегонка бензина	Смешение керосина, зимнего дизельного топлива, каталитический риформинг
Компонент керосина	180-240	Атмосферная перегонка	Смешение керосина, дизельных топлив
Дизельная фракция	240-360	Атмосферная перегонка	Гидроочистка, смешение дизельных топлив, мазутов
Мазут	360 – к.к.	Атмосферная перегонка (остаток)	Вакуумная перегонка, гидрокрекинг, смешение мазутов
Вакуумный газойль	360-520	Вакуумная перегонка	Каталитический крекинг, товарная продукция, смешение мазутов
Гудрон	520 – к.к.	Вакуумная перегонка (остаток)	Коксование, гидрокрекинг, смешение мазутов
*н.к. – начало кипения **к.к. – конец кипения			

### 3. Вторичная переработка нефти

Продукты первичной переработки нефти, как правило, не являются товарными н/продуктами.

Например, октановое число бензиновой фракции составляет около 65 пунктов, содержание серы в дизельной фракции может достигать 1,0% и более, тогда как норматив составляет, в зависимости от марки, 0,005% - 0,2%.

Кроме того, темные нефтяные фракции могут быть подвергнуты дальнейшей квалифицированной переработке. Поэтому нефтяные фракции поступают на установки вторичных процессов, которые обеспечивают улучшение качества н/продуктов и углубление переработки нефти.

Каталитический крекинг (каткрекинг) – важнейший процесс нефтепереработки, существенно влияющий на эффективность НПЗ в целом.

Сущность процесса заключается в разложении углеводородов, входящих в состав сырья (вакуумного газойля) под воздействием температуры в присутствии цеолитсодержащего алюмосиликатного катализатора.

Целевой продукт установки КК – высокооктановый компонент бензина с октановым числом 90 пунктов и более, его выход составляет 50 - 65% в зависимости от используемого сырья, применяемой технологии и режима.

Высокое октановое число обусловлено тем, что при каталитическом крекинге происходит также изомеризация.

В ходе процесса образуются газы, содержащие пропилен и бутилены, используемые в качестве сырья для нефтехимии и производства высокооктановых компонентов бензина, легкий газойль – компонент дизельных и печных топлив, и тяжелый газойль – сырье для производства сажи, или компонент мазутов.

Мощность современных установок в среднем 1,5 - 2,5 млн. т/год, но есть и 4,0 млн. т/год.

Ключевым участком установки является реакторно-регенераторный блок.

В состав блока входит печь нагрева сырья, реактор, в котором непосредственно происходят реакции крекинга, и регенератор катализатора.

Назначение регенератора – выжиг кокса, образующегося в ходе крекинга и осаждающегося на поверхности катализатора. Реактор, регенератор и узел ввода сырья связаны трубопроводами (линиями пневмотранспорта), по которым циркулирует катализатор.



Мощностей каталитического крекинга на российских НПЗ в настоящее время недостаточно, и за счет ввода новых установок решается проблема с прогнозируемым дефицитом бензина.

Сырье с температурой 500-520°C в смеси с пылевидным катализатором движется по лифт-реактору вверх в течение 2-4 секунд и подвергается крекингу.

Продукты крекинга поступают в сепаратор, расположенный сверху лифт-реактора, где завершаются химические реакции и происходит отделение катализатора, который отводится из нижней части сепаратора и самотеком поступает в регенератор, в котором при температуре 700°C осуществляется выжиг кокса.

После этого восстановленный катализатор возвращается на узел ввода сырья.

Давление в реакторно-регенераторном блоке близко к атмосферному.

Общая высота реакторно-регенераторного блока составляет 30 - 55 м, диаметры сепаратора и регенератора – 8 и 11 м соответственно для установки мощностью 2,0 млн. т/год.

Продукты крекинга уходят с верха сепаратора, охлаждаются и поступают на ректификацию.

Каталитический крекинг может входить в состав комбинированных установок, включающих предварительную гидроочистку или легкий гидрокрекинг сырья, очистку и фракционирование газов.

В правой части – реактор, слева от него – регенератор.

Гидрокрекинг – процесс, направленный на получение высококачественных керосиновых и дизельных дистиллятов, а также вакуумного газойля путем крекинга углеводородов исходного сырья в присутствии водорода.

Одновременно с крекингом происходит очистка продуктов от серы, насыщение олефинов и ароматических соединений, что обуславливает

высокие эксплуатационные и экологические характеристики получаемых топлив.

Например, содержание серы в дизельном дистилляте гидрокрекинга составляет миллионные доли %.

Получаемая бензиновая фракция имеет невысокое октановое число, ее тяжелая часть может служить сырьем риформинга.

Гидрокрекинг также используется в масляном производстве для получения высококачественных основ масел, близких по эксплуатационным характеристикам к синтетическим.

Линейка сырья гидрокрекинга довольно широкая – прямогонный вакуумный газойль, газойли каталитического крекинга и коксования, побочные продукты маслблока, мазут, гудрон.

Установки гидрокрекинга, как правило, строятся большой единичной мощности переработки – 3-4 млн т/год.

Обычно объемов водорода, получаемых на установках риформинга, недостаточно для обеспечения гидрокрекинга, поэтому на НПЗ сооружаются отдельные установки по производству водорода путем паровой конверсии углеводородных газов.

Технологические схемы принципиально схожи с установками гидроочистки – сырье, смешанное с водородосодержащим газом (ВСГ), нагревается в печи, поступает в реактор со слоем катализатора, продукты из реактора отделяются от газов и поступают на ректификацию.

Однако реакции гидрокрекинга протекают с выделением тепла, поэтому технологической схемой предусматривается ввод в зону реакции холодного ВСГ, расходом которого регулируется температура. Гидрокрекинг – один из самых опасных процессов нефтепереработки, при выходе температурного режима из-под контроля, происходит резкий рост температуры, приводящий к взрыву реакторного блока.

Аппаратурное оформление и технологический режим установок гидрокрекинга различаются в зависимости от задач, обусловленных технологической схемой конкретного НПЗ, и используемого сырья.

Например, для получения малосернистого вакуумного газойля и относительно небольшого количества светлых (легкий гидрокрекинг) процесс ведется при давлении до 80 атм. на одном реакторе при температуре около 350°C.

Для максимального выхода светлых (до 90 %, в том числе до 20 % бензиновой фракции на сырье) процесс осуществляется на двух реакторах.

При этом продукты после первого реактора поступают в ректификационную колонну, где отгоняются полученные в результате химических реакций светлые, а остаток поступает во второй реактор, где повторно подвергается гидрокрекингу.

В данном случае при гидрокрекинге вакуумного газойля давление составляет около 180 атм., а при гидрокрекинге мазута и гудрона – более 300.

Температура процесса, соответственно, варьируется в интервале 380 - 450°C и выше.

В России технология гидрокрекинга внедрена в 2000 гг на НПЗ в Перми, Ярославле и Уфе, на ряде заводов установки гидроочистки реконструированы под процесс легкого гидрокрекинга.

Совместное строительство установок гидрокрекинга и каталитического крекинга в рамках комплексов глубокой переработки нефти представляется наиболее эффективным для производства высокооктановых бензинов и высококачественных средних дистиллятов.

#### 4. Товарное производство

В ходе вышеуказанных технологических процессов вырабатываются только компоненты моторных, авиационных и котельных топлив с различными показателями качества.

Например, октановое число прямогонного бензина составляет около 65, риформата – 95-100, бензина коксования – 60.

Другие показатели качества (например, фракционный состав, содержание серы) у компонентов также различаются.

Для получения товарных н/продуктов организуется смешение полученных компонентов в соответствующих емкостях НПЗ в соотношениях, которые обеспечивают нормируемые показатели качества.

Расчет рецептуры смешения (компаундирования) компонентов осуществляется при помощи модулей математических моделей, используемых для планирования производства по НПЗ в целом.

Исходными данными для моделирования являются прогнозные остатки сырья, компонентов и товарной продукции, план реализации н/продуктов в разрезе ассортимента, плановый объем поставок нефти. Таким образом возможно рассчитать наиболее эффективные соотношения между компонентами при смешении.

Зачастую на заводах используются устоявшиеся рецептуры смешения, которые корректируются при изменении технологической схемы.

Компоненты н/продуктов в заданном соотношении закачиваются в емкость для смешения, куда также могут подаваться присадки.

Полученные товарные н/продукты проходят контроль качества и откачиваются в резервуары товарно-сырьевой базы, откуда отгружаются потребителю.

## 5. Доставка нефтепродуктов

– Перевозка ж/д транспортом – основной способ доставки н/продуктов в России. Для погрузки в вагоны-цистерны используются наливные эстакады.

– По магистральным нефтепродуктопроводам (МНПП) Транснефтепродукта.

– Речными и морскими судами.

## **2. Процессы глубокой переработки нефти**

В настоящее время общей тенденцией нефтяной отрасли является уменьшение разведанных запасов лёгкой нефти, практически весь прирост запасов происходит за счет тяжелой вязкой сернистой нефти.

Запасы нефти, удобные для добычи и переработки, истощаются ускоренными темпами. В то же время, по данным экспертов, мировые запасы тяжелой нефти составляют более 810 млрд. т.

Геологические запасы высоковязкой и тяжелой нефти в России достигают 6-7 млрд. т., однако их применение и извлечение требует использования специальных дорогостоящих технологий.

Но переработка тяжелой нефти весьма затруднительна, энергоёмка и, как следствие, низкорентабельна или убыточна. Для обеспечения приемлемой глубины переработки такой нефти с помощью известных технологий требуются большие капиталовложения, высокие процентные нормы эксплуатационных затрат и оборотных средств.

### **Основные понятия в технологии глубокой переработки нефти**

Физико-химическая технология переработки нефти – технология рассматривает наряду с физическими процессами (тепло- и массообмена, сорбции и т.д.) химические процессы (расщепление, конденсация, замещение и т.д.) и регулирует получение углеводородных продуктов требуемого состава и качества.

Деструктивные процессы – процессы, разрушающие макромолекулы под действием тепла, приводящие к уменьшению молекулярной массы, изменению строения макромолекул, их физических и механических свойств.

Вторичные процессы – процессы, следующие после атмосферно-вакуумной ректификации нефти (первичные) получили название вторичных.

### **Некоторые недостатки углубляющих процессов**

В настоящее время известны два основных процесса углубленной переработки – термический и каталитический крекинг (включая

гидрокрекинг).

Термический крекинг известен очень давно, стоимость процесса и оборудования вполне приемлемая.

Недостатки процесса – плохая управляемость, малый пробег оборудования вследствие его коксования, недостаточное качество получаемых продуктов, много непредельных соединений, в том числе газообразных, которые потом ведут к нестабильности получаемых товарных продуктов, их окислению, осмолению двигателей и т.д. Практически сейчас термический крекинг широко не используется, только в процессах коксования, но при сернистом сырье получается высокосернистый кокс, который не востребован.

В настоящее время наиболее широко распространены каталитические процессы углубленной переработки, однако их главным недостатком является очень высокая стоимость процесса, и для установок малой и средней мощности такой процесс себя не оправдывает. Тяжелые нефтяные остатки непосредственно контактируют с катализатором и очень быстро приводят к отравлению, осмолению и коксованию активной поверхности любого катализатора, что приводит к удорожанию процесса и получаемых продуктов.

### **Способы модернизации углубляющих процессов**

#### **1. Технология иницированного термомеханического крекинга «ИТМК» (углубленная переработка без добавки внешнего водорода)**

Сущность обычного термического крекинга заключается в том, что под воздействием температуры колебательные уровни молекул возбуждаются и при достижении критической энергии (температуры) происходит разрыв связей и образование из одной, с большей вероятностью тяжелой молекулы, двух более легких и т.д. При увеличении температуры сырья интенсивность крекинга практически не растет до критической температуры (зависит от свойств и состава сырья), после которой интенсивность крекинга резко возрастает. Промышленный процесс термического крекинга происходит за

точкой перегиба (критической температурой, примерно 450-500 °С и более), поэтому и возникают все вышеперечисленные недостатки.

Сущность каталитического крекинга заключается в том, что крекинг сырья происходит в присутствии катализатора. Катализатор является инициатором разрыва связей подогретого до нужной температуры сырья, процесс каталитического крекинга происходит не за точкой перегиба (критической температурой), а до и в области точки перегиба, поэтому и результаты процесса (а именно качество получаемых продуктов), гораздо лучше, чем результаты термического крекинга.

Технология иницированного термомеханического крекинга «ИТМК» основывается на совместном термомеханическом воздействии на сырье с использованием законов гидродинамики и теплообмена для организации иницированного крекинга в условиях кавитации и волнового воздействия.

## **2. Технология глубокой переработки (процесс с водородом)**

Естественно, что с помощью технологии «ИТМК» невозможно всю исходную органику переработать в легкие светлые продукты с температурой конца кипения 350-360°С, т.к. в технологии «ИТМК» не используется внешний водород. ВКФ (тяжелый остаток) обогащен углеродом, и превратить его в легкие углеводороды без добавки внешнего водорода или легких углеводородов невозможно. Хотя такой подход и оправдан, особенно для НПЗ небольшой производительности, т.к. использование водорода приводит к серьезному удорожанию проекта.

Наибольшее применение в переработке нефти с привлечением внешнего водорода имеет процесс гидрокрекинга. Он не так широко используется, как каталитический крекинг, т.к. еще дороже и имеет те же недостатки – тяжелые нефтяные остатки непосредственно контактируют с катализатором процесса и это приводит к отравлению и коксованию активной поверхности любого катализатора.

Необходимость постоянного изготовления и обновления катализаторов, оперативная их смена и утилизация требует дополнительных

капитальных и эксплуатационных затрат и повышает себестоимость процесса переработки и получаемой продукции.

Основное отличие и преимущество предлагаемого подхода и технологии с водородом заключается в том, что сырье, в основном тяжелое и содержащее большое количество разнообразных вредных примесей, непосредственно с катализатором не контактирует, вследствие чего катализатор практически не отравляется вредными примесями и не коксуется, что приводит к увеличению долговечности катализатора и отсутствию необходимости его регенерации и замены.

Сначала сырье подвергают мягкому некаталитическому (например, термическому и/или термомеханическому по технологии «ИТМК») крекингу или висбрекингу. В процессе крекинга сырья образуются непредельные углеводороды, которые впоследствии могут конденсироваться, что приводит к ограничению глубины переработки.

Для наиболее полной и глубокой переработки и увеличения выхода легких целевых продуктов и фракций схема переработки должна быть дополнена устройством, которое позволяет с минимальными затратами насыщать открытые связи атомарным водородом и/или легкими углеводородными радикалами.

Для этого молекулярный водород и/или легкие углеводородные среды, обогащенные водородом (они не содержат смол, асфальтенов и других вредных примесей и компонентов), например, попутный, природный газ, в том числе газ и часть легких фракций, получаемых в процессе переработки углеводородного сырья, при необходимости подогревают и направляют для получения активного атомарного водорода и/или легких радикалов в реактор с нагретым до необходимой температуры катализатором (блок получения атомарного водорода и/или легких радикалов).

Полученные активный водород и/или легкие радикалы направляют в устройства нагрева (учитывая высокую реакционную способность атомарного водорода и/или легких радикалов, которые являются



своеобразными катализаторами) и/или некаталитического крекинга или висбрекинга жидкого исходного сырья для проведения реакции.

Атомарный водород и/или легкие радикалы насыщают открытые связи непредельных углеводородов с получением легких целевых фракций высокого качества. Легкие насыщенные продукты реакции непрерывно выводятся из процесса для получения легких целевых продуктов (сжиженного газа, бензина, реактивного, дизельного топлива, продуктов нефтехимии).

При этом такие дорогие процессы, как гидроочистка, риформинг и т.д., в блоках получения легких товарных продуктов могут не использоваться, т.к. открытые связи радикалов крекинга сырья насыщаются до блока получения товарных продуктов, а регулировка свойств и состава получаемых фракций производится изменением режима и параметров процесса.

Кроме того, в процессе обработки сырья уменьшается количество вредных примесей, например сернистых соединений, т.к. в процессе обработки основная часть серы переходит в сероводород и далее выводится из процесса известными методами с дальнейшим получением, например, атомарной серы и других полезных побочных продуктов.

Тяжелые фракции направляются на повторную обработку в начало процесса. Непрореагировавшие водород и/или легкие водородсодержащие среды, обогащенные водородом, возвращают в начало процесса для повторного использования.

При необходимости тяжелые фракции частично могут направляться и для получения тяжелых товарных продуктов (битума, кокса и других).

Укрупненная блок-схема процесса показана на рисунке 8.

По данной технологии можно перерабатывать и попутные нефтяные газы.

Если получение молекулярного водорода в настоящее время является довольно дорогим процессом, то использование для получения атомарного водорода и/или легких радикалов природного или попутного газа, который

во многих случаях сжигается на факелах, позволяет свести к минимуму затраты на проведение процесса глубокой переработки.

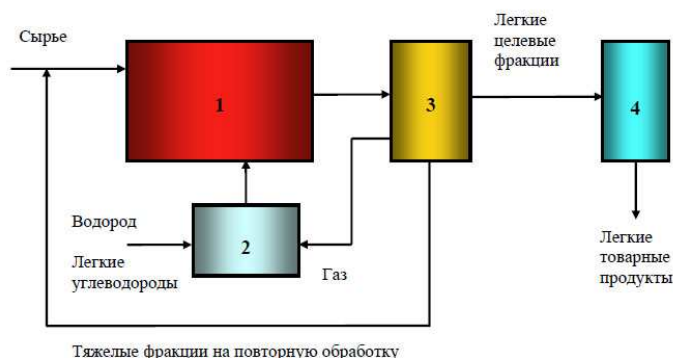


Рисунок 8 – Блок-схема процесса гидрокрекинга: 1 – блок нагрева, некаталитического (термического или термомеханического «ИТМК») крекинга или висбрекинга сырья; 2 – блок получения атомарного водорода и/или легких радикалов (реактор с катализатором); 3 – блок разделения обработанного сырья; 4 – блок получения легких целевых товарных продуктов (бензин, дизельное топливо, продукты нефтехимии и др.)

По данной технологии можно перерабатывать и попутные нефтяные газы. Кроме того, тяжелую нефть и нефтяные остатки можно превращать в легкую высокопотенциальную нефть, по составу близкую к газовому конденсату или ШФЛУ (рис. 8 без блока получения легких целевых товарных продуктов).

Тяжелое сырье не вступает в непосредственный контакт с катализатором, не происходит его отравление и коксование, отпадает необходимость регенерации и замены катализатора, процесс упрощается и становится более надежным, стоимость процесса и оборудования значительно уменьшается, т.е. происходит снижение капитальных и эксплуатационных затрат и стоимости конечной товарной продукции, глубина переработки и выход легких фракций с температурой конца кипения 350-360°C могут быть увеличены практически до 100% (без учета потерь и неорганических примесей).

## Лекция 2. Основной органический синтез на основе углеродсодержащего сырья

Производство органических веществ подразделяется на рисунке 9:

- основной (тяжелый) органический синтез;
- тонкий органический синтез;
- синтез ВМС и материалов: пластмассы, эластомеры (синтетические каучуки), химические волокна, пленочные материалы, лаки и др.



Рисунок 9 – Основные направления органического синтеза

Основной органический синтез (тяжёлый органический синтез) – многотоннажное малостадийное промышленное производство органических соединений на основе углеродсодержащего сырья из природных ископаемых и возобновляемых источников. К ископаемым источникам относятся нефть, природный газ, уголь, сланцы, природные битумы и попутные газы нефтедобычи, к возобновляемым – углеводы растительного происхождения (целлюлоза, крахмал, сахара и др.) и масла растительного и животного происхождения. В отличие от тонкого органического синтеза, производство продукции основного органического синтеза, как правило, представляет

собой непрерывный процесс, реализованный на крупных производственных комплексах с агрегатами большой единичной мощности (до 1000 тыс. т./год).

По виду используемого исходного природного сырья и технологии его переработки основной органический синтез включает в себя:

- нефтехимическое производство – продукты из нефти и газа;
- коксохимическое производство – продукты из угля.

Основными продуктами первичной переработки углеводородного сырья и служащими основой для дальнейшего органического синтеза являются:

- предельные углеводороды: метан, парафины;
- непредельные углеводороды: этилен, олефины, ацетилен;
- ароматические углеводороды;
- синтез-газ.

По назначению продукция основного органического синтеза делится на две большие группы:

- полупродукты или промежуточные продукты – продукты, имеющие крайне ограниченное или не имеющие конечного назначения в промышленности и служащие для дальнейшего синтеза других веществ (например: 1,2-дихлорэтан, 99 % которого идёт на дальнейший выпуск винилхлорида);

- конечные продукты или продукты целевого назначения.

Конечные продукты основного органического синтеза делятся на следующие товарные группы:

- мономеры и основные компоненты полимерных материалов;
- пластификаторы и вспомогательные компоненты полимерных материалов;
- синтетические поверхностно-активные и моющие вещества;
- синтетические виды топлива, смазочные масла и присадки;
- растворители;

– химические средства защиты растений.

Коксохимия – область химии и химической промышленности, занимающаяся переработкой природного топлива (главным образом каменного угля) в кокс и др. ценные продукты методом коксования. Основными коксохимическими продуктами (помимо кокса) являются коксовый газ, продукты переработки сырого бензола, каменноугольной смолы и аммиака (аммиачные удобрения); их полный ассортимент включает около 80 наименований (около 160 сортов). Ряд продуктов, подобных коксохимическим, получают также на нефтехимических предприятиях.

Коксование осуществляется в высокопроизводительных коксовых печах, обогреваемых низкокалорийным (доменным) или высококалорийным (коксовым и др.) газом. Сырьём для коксования служат специальные сорта каменных углей, способные спекаться (коксующиеся угли). Однако ввиду дефицитности таких углей перед коксованием обычно составляют смесь углей разных сортов (шихту). В шихту могут вводиться значительные количества самостоятельно не коксующихся углей, однако с таким расчетом, чтобы суммарные свойства шихты обеспечивали нормальный процесс коксования. Основным свойством, определяющим пригодность шихты для коксования, является её способность образовывать при нагреве пластический слой достаточной толщины, вязкости и с требуемым ходом термического разложения. Проверка качества углей выполняется в лаборатории. Показателями служат толщина пластического слоя и усадка угля при коксовании. Последняя необходима для обеспечения выдачи «коксового пирога» из печи. Кроме того, состав шихты регламентируется по содержанию золы, серы, влаги и ряда других примесей. Для удаления из компонентов шихты нежелательных примесей угли предварительно обогащают и затем (для придания шихте однородности) тщательно смешивают, дробят (содержание фракции размером 3 мм в измельченной шихте должно быть около 95 %).

Образующийся при коксовании сырой газ несёт с собой (в г/м<sup>3</sup>): паров воды 250-450, паров смолы 100-120, бензольных углеводородов 30-40, аммиака 8-13, сероводорода 5-30. Горячий (800 °С) газ охлаждают в газосборнике путём распыления в нём воды и затем в холодильниках (до 30-35 °С). Конденсат разделяют на аммиачную воду и каменноугольную смолу. Охлажденный газ засасывается мощными газодувками и нагнетается в систему улавливания и очистки. Здесь из газа улавливают пары сырого бензола, оставшуюся в газе большую часть аммиака, сероводород и цианистые соединения. Сырой бензол, каменноугольную смолу и аммиачную воду перерабатывают на товарные продукты.

Сопутствующий коксовому газу и являющийся вредной примесью сероводород превращают в элементарную серу или серную кислоту, цианистые соединения можно использовать для получения солей роданистоводородной кислоты и др. продуктов.

Аммиак (выход 0,3 % от массы шихты), частично растворяющийся в водном конденсате и образующий аммиачную воду, а частично остающийся в коксовом газе, отгоняют из воды, возвращая в газ, после чего улавливают из газа и используют для получения главным образом сульфата аммония – азотного удобрения, содержащего 25,8 % NH<sub>3</sub>. Для связывания аммиака также применяют фосфорную кислоту и получают аммиачно-фосфорные удобрения. Как жидкое удобрение применяют и водные растворы аммиака, к которым добавляют соли калия и др. компоненты.

Сырой бензол представляет собой выкипающую до 180 °С смесь ароматических углеводородов. Кроме того, в сыром бензоле присутствует ряд непредельных соединений неароматического характера (например, циклопентадиен). Из коксового газа углеводороды извлекают промывкой в скрубберах жидким поглотительным маслом. После отгонки от масла, разгонки на фракции, очистки и повторной ректификации получают чистые товарные продукты, главные из которых – бензол, толуол и ксилолы (содержание в сыром бензоле соответственно 65-70, 13-15 и 2,5-4 %).

Углеводороды, выкипающие выше 145 °С, выпускаются под общим названием «сольвенты» (растворители). Из них получают также индивидуальные соединения, используемые при синтезе красителей и др. веществ. Из непредельных соединений, содержащихся в сыром бензоле, получают кумароновые смолы, используемые для производства лаков и красок, линолеума, а также в резиновой промышленности. Перспективным сырьём для органического синтеза является также циклопентадиен.

Каменноугольная смола – сырьё для получения нафталина и др. индивидуальных ароматических соединений, масел специального назначения (поглощающее, шпалопрпиточное и др.) и пека, из которого вырабатывают, в частности, электродный пековый кокс.

Важными продуктами являются также пиридиновые основания и фенолы. Наиболее легкокипящая часть пиридиновых оснований улавливается с аммиаком, а фенолов – с сырым бензолом. Высококипящие фракции оснований и фенолов переходят в смолу. Пиридиновые основания состоят в основном из пиридина и его гомологов; их общий выход 70-80 г на 1 т шихты. После выделения и разгонки они широко используются для синтеза органических соединений, в частности в фармацевтической промышленности. Выход фенолов – около 700 г на 1 т шихты. После извлечения щелочью и разделения на индивидуальные соединения или группы изомеров их используют для получения фенолоформальдегидных смол и др. полимеров, на их основе синтезируют красители, лекарственные и парфюмерные препараты, пестициды и т.д.

## Лекция 3. Производство мономеров

### 3.1. Олефиновые мономеры

Олефиновые мономеры применяются для получения полиолефинов, которые занимают доминирующее положение в структуре потребления пластических масс.

Первое место по объему производства среди полиолефинов принадлежит полиэтилену низкой плотности, используемому для изготовления упаковочных материалов, тары, труб, конструкционных деталей. Полиэтилен высокой и средней плотности занимает второе место, из него изготавливают трубы, в том числе крупногабаритные, разного рода емкости, пленки, волокна, электроизоляционные материалы в радиотехнике и т.д. Третье место по объему производства принадлежит полипропилену. Его применяют для изготовления литевых конструкционных деталей, используемых в основном в автомобилестроении, в производстве бытовых приборов, упаковки, а также для выработки волокон и канатов.

Кроме рассмотренных традиционных полиолефинов применяются также гомо- и сополимеры высших (начиная с C4) олефинов различных типов. Такие полимеры как полиизобутилен, полибутен, поли-4-метилпентен-1 имеют важное промышленное значение, хотя рост производства этих полимеров сдерживается высокой стоимостью мономеров (по сравнению с низшими олефинами).

Изобутилен – широкораспространенный синтетический каучук сам по себе, а сополимер изобутилена с бутадиеном применяется в резиновой и шинной промышленности под названием «бутилкаучук».

Полибутен относится к группе линейных частично кристаллических полиолефинов. Он характеризуется отличным сочетанием прочности, гибкости и стойкости к растрескиванию под напряжением, что позволяет ему



иногда конкурировать с такими ведущими полимерами как полиэтилен и полипропилен.

Изотактический полибутен был впервые получен в 1959 г. Дж. Натта. Гомополимер бутена-1, синтезируемый в присутствии каталитических систем Циглера-Натта, имеет т. пл. 399 К. Сополимеризацией бутена-1 с пропиленом, пентеном-1, 4-метилпентеном получают сополимеры с температурой плавления от 373 до 513 К в зависимости от видов и содержания звеньев сополимера.

Поли-4-метилпентен-1 в некоторых отношениях является уникальным полимером. Применение стереоспецифических металлорганических катализаторов позволило получить поли-4-метилпентен-1 с т. пл. 513 К. Он обладает самой низкой из полимеров высших олефинов плотностью (83 кг/м<sup>3</sup>) и, несмотря на высокую степень кристалличности (до 65%), имеет высокую прозрачность в противоположность полиэтилену и полипропилену (коэффициент светопропускания до 90%). Высокие механические показатели поли-4-метилпентена-1 сохраняются при высоких температурах. Например, при 373 К его механические свойства близки к свойствам полиэтилена низкой плотности при 293 К. По сопротивлению к ударным нагрузкам он превосходит такие прозрачные аморфные пластики, как полистирол и полиметилметакрилат.

Высшие полиолефины используют в различных областях. Так, полибутен применяют в производстве труб, пленок, тары (мешки для упаковки удобрений, реактивов, взрывчатых веществ), деталей электронных приборов, покрытия кабелей, как один из компонентов асфальтовых покрытий и т.д. Поли-4-метилпентен-1 как один из лучших материалов для точного литья используется в электротехнике, электронике (изоляционный материал, корпуса электронных реле и др.), автомобилестроении (светильники), пищевой промышленности (посуда, подносы), медицине (шприцы, ампулы, стерилизуемая посуда), оптике (линзы и другие оптические детали). Модули на основе волоконных мембран из этого

полимера – отличный мембранный разделитель кислорода и азота при комнатной температуре.

Сополимеризацией олефинов между собой, а также с диенами или с гетеросодержащими мономерами можно получать полиолефины с заданными свойствами. Так, сополимеризацией этилена с небольшими количествами пропилена или бутилена можно повысить стойкость к растрескиванию, эластичность и улучшить реологические свойства полиэтилена, сохранив при этом практически весь комплекс остальных свойств. Сополимер этилена и пропилена с добавкой диена представляет собой относительно недорогой каучук, также широко используемый в различных областях. В промышленном масштабе производятся сополимеры этилена с гексеном, с алкилакрилатами и с винилацетатом, сополимеры пропилена с винилхлоридом и многие другие.

### **3.2. Диеновые мономеры**

Диеновые углеводороды – бутadiен, изопрен и хлоропрен – являются основными мономерами для получения синтетических каучуков. Ассортимент выпускаемых в настоящее время резиновых изделий превышает 100 тыс. наименований. Мировое производство синтетического каучука и по объему, и по темпам роста значительно опережает производство натурального каучука. Рост производства изделий из резины, в особенности изделий шинной промышленности, обусловил необходимость создания прочной, сориентированной на различные источники, сырьевой базы для производства этих мономеров.

Все каучуки принято делить на две большие группы: каучуки общего и специального назначения.

### **3.3. Галогенсодержащие мономеры**

Из галогенсодержащих мономеров наибольшее значение имеют винилхлорид и винилиденхлориды, хлоропрен, тетрафтор- и трихлорфторэтилен, винилиденфторид.

Винилхлорид – мономер в производстве поливинилхлорида (по масштабам производства последний занимает второе место, уступая только полиэтилену). Винилиденхлорид образует термопластичные сополимеры с винилхлоридом, акрилонитрилом, бутадиеном и другими мономерами. Хлоропрен используют для получения хлоропренового каучука. Базовым сырьем для производства многих пластмасс является и эпихлоргидрин, синтезируемый из аллилхлорида.

Пластические массы на основе галогенсодержащих мономеров нашли широкое применение в электротехнической и химической промышленности, в строительстве, а также в других областях техники и в быту.

### **3.4. Виниловые мономеры с ароматическими и гетероциклическими заместителями**

К виниловым мономерам с ароматическими и так называемыми сложными заместителями относятся стирол,  $\alpha$ -метилстирол, винилтолуол, винилкетоны, винилпиридины, винилкарбазолы и др.

Впервые акриловая (пропеновая, этиленкарбоновая) кислота была получена Редтенбахером в 1843 г., который окислил акролеин оксидом серебра, затем А.М. Бутлеровым в 1860 г. путем реакции йодоформа с этилатом натрия. В 1862 г. эту кислоту синтезировал Ф.Ф. Бейльштейн дегидроиодированием  $\alpha$ -иодпропионовой и дегидратированием – гидроксипропионовой кислот. Полимеризация акриловой кислоты была описана лишь 10 лет спустя Линнеманом.

Гомолог акриловой кислоты –  $\alpha$ -метилакриловая кислота, названная позже Ремом метакриловой кислотой, – была получена в 1865 г. Э. Франкландом и Дюппа омылением эфира  $\alpha$ -гидроксиизомасляной кислоты. Получение метакриловой кислоты из ацетонциангидрина было описано в 1932 г.

Акриловая и метакриловая кислоты, их сложные эфиры, нитрилы и амиды являются ценными мономерами, полимеризацией которых получают полиакриловую кислоту, полиакрилаты, эфиры: бутил-, трет-бутил-, изобутил-, метил- и этилакрилаты, а также полиакрилонитрил. Полимеризацией некоторых эфиров акриловой кислоты или сополимеризацией с виниловыми мономерами (2-хлорэтилвиниловый эфир, винилхлорацетат и др.) получают акрилатные (акриловые) каучуки.

Акрилатные каучуки тепло-, озono- и кислородостойки, устойчивы к действию УФ-излучения, характеризуются низкой газопроницаемостью.

Полиакриловая кислота – распространенный гидрофильный загуститель для разнообразных водных растворов промышленного применения.

Полиакрилаты и полиметакрилаты широко применяются при производстве органического стекла, синтетических волокон, акриловых смол и различных эмульсий, используемых в целлюлозно-бумажной, лакокрасочной, текстильной, кожевенной и других отраслях промышленности. Наиболее широкое распространение получил полиметилметакрилат как основа прозрачных органических стекол. Увеличение производства метакриловых мономеров долгое время тормозилось высокой стоимостью и трудоемкостью применяемых методов их получения. И только в последние 10-15 лет, в связи с необходимостью утилизации дешевой синильной кислоты, получаемой в значительных количествах в качестве побочного продукта в производстве акрилонитрила окислительным аммонолизом пропилена, мощности их производств стали значительно возрастать.

Сополимеризацией акрилатов с другими мономерами значительно улучшаются свойства полимерных материалов и расширяются области их применения. Так, сополимеры акрилатов с небольшим количеством акрилонитрила или винилхлорида улучшают стойкость полимерных материалов к большинству растворителей, сополимеры с акриловой кислотой повышают полярность акрилатов и тем самым улучшают адгезию и способность водных дисперсий к загустеванию, сополимеры с амидами, например с N-метилоламидом, с меламинам, аминами, эпоксисоединениями, хлоргидрином и другими мономерами, содержащими реакционноспособные группы, являются основой клеев и лаков холодной и горячей сушки.

Масштабы производства собственно акриловой кислоты гораздо меньше масштабов производства ее производных.

### **3.5. Олигоэфиракрилаты**

Олигоэфиракрилаты (полиэфиракрилаты) – олигомерные сложные и простые эфиры с концевыми или регулярно чередующимися акриловыми (метакриловыми, хлоракриловыми и др.) группами. Олигоэфиры – бесцветные прозрачные нелетучие жидкости различной вязкости или твердые бесцветные кристаллические продукты с молекулярной массой 300-5000.

Олигоэфиракрилаты, при синтезе которых образуются сложноэфирные группы, получают в промышленности обратимой конденсационной теломеризацией путем введения в конденсацию наряду с ди- или полифункциональными реагентами (спиртами и карбоновыми кислотами) регуляторов роста цепи – телогенов. Последние содержат группу, принимающую участие в конденсации, а также полимеризационно-способную группу, не участвующую в конденсации. Телогенами служат кислоты акрилового ряда и их моноэфиры с диоксисоединениями.

Исходными соединениями для синтеза олигоэфиракрилатов служат:

– гликоли, полиолы или двухатомные фенолы, например моно-, ди- и триэтиленгликоли, 1,3-пропиленгликоль, 1,4-бутиленгликоль, 1,6-гексаметиленгликоль, триметилпропан, глицерин, пентаэритрит, ксилит, дифенилпропан, фенолфталеин;

– алифатические дикарбоновые насыщенные кислоты с числом метиленовых групп в цепи 2-8, а также ароматические двух- или полиосновные кислоты либо их ангидриды, например изофталевая, терефталевая, тримеллитовая кислоты, фталевый ангидрид;

–  $\alpha,\beta$ - ненасыщенные монокарбоновые кислоты акрилового ряда, как правило, акриловая и метакриловая кислоты. Для синтеза олигоэфиров с ограниченной горючестью и рядом других специфических свойств используют галогенсодержащие компоненты.

Из полимерных спиртов и их производных наибольшее промышленное значение имеют: поливиниловый и полиаллиловые спирты; простые эфиры поливинилового спирта – винилметиловый, винилизопропиловый, винил-*n*-бутиловый, винилизобутиловый; сложные эфиры поливинилового спирта, например поливинилацетат; производные поливинилового спирта – поливинилацетали, например поливинилбутираль, поливинилэтилаль, поливинилформальэтилаль, поливинилкеталь.

Оптическими материалами, успешно конкурирующими с неорганическим стеклом при производстве оптических изделий, являются полимеры на основе диэтиленгликольбис(аллилкарбоната). Линзы из полиаллилгликолькарбоната отличаются малой плотностью (в 2-2,5 раза легче стеклянных) и пониженной тенденцией к запотеванию. Важно, что при разрушающих ударах не образуются опасные осколки. Преимуществом линз из этого материала является большой срок эксплуатации по сравнению с линзами из акрилового и карбонатного стекол.

Большой интерес представляют ненасыщенные аллиловые мономеры, содержащие одновременно карбаматную и карбонатную функциональные группы.

### 3.6. Мономеры для простых полиэфиров

Простые алифатические или ароматические полиэфиры – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся звенья ( $—C—O—C—$ ).

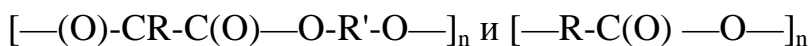
К простым алифатическим полиэфирам относятся:

- полиацетали ( $—CHR—O—$ )<sub>n</sub>, где R=H, Alk;
- полиалкиленоксиды [ $—(CH_2)_x—O—$ ]<sub>n</sub>;
- сополимеры алкиленоксидов друг с другом [ $—(CH_2)_x—O—$ ]<sub>m</sub>—[ $—(CH_2)_y—O—$ ]<sub>n</sub>;
- с другими ацеталими [ $—(CH_2)_x—O—$ ]<sub>m</sub>—[ $—CHR—O—$ ]<sub>n</sub>
- или виниловыми мономерами [ $—(CH_2)_x—O—$ ]<sub>m</sub>—[ $—CH_2—CHX—$ ]<sub>n</sub>,  
где X = H или какой-либо заместитель.

Простые полиэфиры включают также циклические полиалкиленоксиды и полидиэпоксиды.

### 3.7. Мономеры для сложных эфиров

Сложные полиэфиры – гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи регулярно повторяющиеся группировки  $—C(O)—O—$ :



где R и R' – двухвалентные органические радикалы.

Сложные полиэфиры обычно получают поликонденсацией двухосновных кислот с диолами. Наибольшее распространение из полиэфиров получили полиэтиленгликольтерефталаты, которые синтезируют поликонденсацией терефталевой кислоты или ее диметилового эфира с этиленгликолем. Кроме терефталевой кислоты в качестве насыщенных двухосновных кислот применяют фталевую кислоту в форме ангидрида, а

также изофталевую, адипиновую, себациновую кислоты. В качестве ненасыщенных двухосновных кислот используют малеиновую кислоту в форме ангидрида и фумаровую. В качестве диолов обычно применяют этиленгликоль, затем бутандиол-1,4 и, наконец, 1,4-дигидроксиметилциклогексан ( $\text{HOCH}_2\text{-C}_6\text{H}_{10}\text{-CH}_2\text{OH}$ ). Бутандиол-1,4 используют преимущественно в реакции конденсации с терефталевой кислотой для получения полибутиленгликольтерефталата.

Сложные полиэфиры применяют для изготовления волокон, пленок, лаков, эмалей и покрытий. Основное промышленное значение имеет полиэтилентерефталат, из которого вырабатывают полиэтилентерефталатные волокна: лавсан, терилен, дакрон и другие, а также прочные и прозрачные пленки для кинофотопромышленности и упаковочных материалов.

### **3.8. Мономеры для полиамидов**

Полиамиды – высокомолекулярные гетероцепные соединения, содержащие в основной цепи макромолекулы повторяющиеся амидные группы  $\text{-CO-NH-}$ . К полиамам относят продукты поликонденсации аминокислот или диаминов с дикарбоновыми кислотами или их хлорангидридами. Вместо поликонденсации аминокислот часто проводят полимеризацию их лактамов. Карбоцепные полиамиды с боковыми амидными группами, например полиакриламид, обычно к полиамам не относят.

В настоящее время приняты цифровые обозначения полиамидов. Если полиамид синтезирован из аминокислоты или лактама, то цифра после слова «полиамид» обозначает число атомов углерода в звене полимера между амидными группами, включая карбонильный атом. Если полиамид получен поликонденсацией диамина с дикарбоновой кислотой, то ставятся две цифры. Первая цифра после названия обозначает число атомов углерода в исходном диамине, вторая – число атомов углерода в дикарбоновой кислоте. В случае



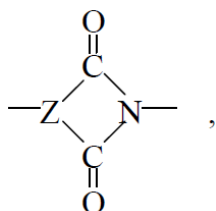
полиамидов, содержащих циклические звенья, иногда в названии используются буквенные обозначения. Например, название «полиамид-6Т» обозначает полиамид на основе гексаметилендиамина и тетрагидрофуран-2,5-дипропионовой кислоты.

Благодаря высокой кристалличности, износостойкости, низкому коэффициенту трения, коррозионной стойкости, хорошим электроизоляционным свойствам полиамиды нашли широкое применение в самых различных областях. Их используют для изготовления волокон и тканей, а также в технических целях для изготовления роликов, опор трения, различных вращающихся деталей, например лопастей вентиляторов пропеллеров и крыльчаток насосов, разъемных корпусов промышленных станков, бытовых приборов и т.д. Но самое главное их применение – это выработка синтетических волокон и тканей.

Впервые один из наиболее известных полиамидов – полиамид-6,6 (полигексаметиленадипинамид, найлон-6,6) – был синтезирован У. Карозерсом в 1934 г. (фирма «Дюпон»). В 1939 г. на Всемирной выставке в Нью-Йорке и Чикагской ярмарке были впервые продемонстрированы женские чулки, изготовленные из нового полимера.

### 3.9. Мономеры для полиимидов

Полиимиды–полимеры, содержащие в макромолекуле имидные циклы, как правило, конденсированные с бензольными или другими циклами



где Z –органический остаток.

Различают полиимиды с 5-, 6- и 7-членными имидными циклами. Наибольшее практическое значение имеют ароматические линейные

полиимиды с 5-членным и имидными циклами в основной цепи, содержащие остатки пирромеллитовой кислоты, 3,3',4,4'-тетракарбоксидифенилоксида, 3,3',4,4'-тетракарбоксифенона и 4,4'-диаминодифенилоксида, м-фенилендиамина или других диаминов.

Полиимиды находят широкое применение в авиа- и ракетостроении, радио и электротехнике и других областях. Эти материалы обладают высокой прочностью и термостойкостью, хорошей эластичностью, долговечностью в широком интервале температур: от 43 до 673-773 К. Из полиимидов могут быть получены прессованные изделия, такие как лопасти турбин, поршневые кольца, шестерни, арматура трубопроводов, сальники, прокладки, детали электрооборудования, мембраны для топливных насосов. Полиимиды, содержащие четвертичный атом азота, применяются для изготовления ионообменных мембран для высокотемпературного электродиализа.

Особенностью полиимидов является их самосмазываемость, поэтому они применяются в производстве подшипников, не требующих смазки. Подшипники из полиимидов по своим свойствам превосходят подшипники из политетрафторэтилена, наполненного графитом или стеклом.

Значительное удельное сопротивление и высокая электрическая прочность полиимидов, сохраняющиеся при длительном нагревании на воздухе, позволяют применять их в качестве емкостных диэлектриков и высокотемпературных изоляторов при изготовлении конденсаторов, электромоторов, кабелей, проводов, трансформаторов и деталей электрооборудования.

Линейные полиимиды обычно получают полициклоконденсацией диангидридовтетракарбоновых кислот и ароматических диаминов в растворе или расплаве.

### 3.10. Мономеры для полиуретанов

Полиуретаны – это гетероцепные полимеры, содержащие незамещенные или замещенные уретановые группы. В основе процесса получения полиуретанов лежит реакция ступенчатой миграционной полимеризации и ди- или полиизоцианатов с ди- или полигидроксилсодержащими соединениями.

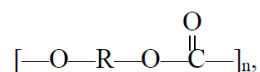
Первые полиуретаны на основе изоцианатов и гликолей были получены в Германии в 30-х годах XX столетия.

Наиболее удобным препаративным способом синтеза полиуретанов является взаимодействие бис-изоцианатов с диаминами. Взаимодействие изоцианатов с диолами приводит к ступенчатому наращиванию цепи, отдельные звенья которой связываются друг с другом уретановыми мостиками.

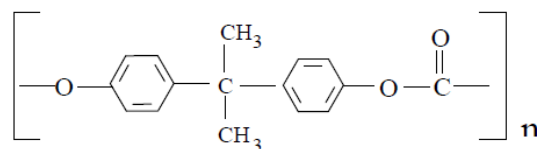
В 1934 г. в Германии на основе полиуретанов удалось получить синтетическое волокно, а в 1941 г. – пенопласты, клеи, лак и и др. Было показано, что пленко- и волокнообразующими свойствами обладают полиуретаны на основе триметиленгликоля или его высших гомологов.

### 3.11. Мономеры для поликарбонатов

Поликарбонаты являются сложными полиэфирами угольной кислоты и дигидрокси соединений жирного или ароматического ряда общей формулы



где R – ароматический, жирноароматический или алифатический остаток. Наибольшее промышленное значение имеют ароматические поликарбонаты на основе бисфенола А [2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан] и смешанные поликарбонаты на основе бисфенола А и его замещенных – 3,3,5,5-тетрабром- или 3,3,5,5-тетраметилбисфенолов А:



Впервые поликарбонаты были получены А. Айнгорном в 1898 г. при взаимодействии фосгена с тремя изомерными дигидроксibenзолами (пирокатехин, резорцин и гидрохинон) при низких температурах в присутствии пиридина. Позднее поликарбонаты получили также Бишоф и Хеденштрем, которые осуществили переэтерификацию дифенилкарбоната диоксибензолами при повышенных температурах. Однако полученные продукты были неплавкими и нерастворимыми, что не позволило использовать их для технических целей.

Поликарбонаты на основе бисфенола А, пригодные для промышленного применения, впервые были получены при фосгенировании в среде пиридина. Начиная с 1958 г., поликарбонат на основе бисфенола А начали производить в промышленном масштабе в ФРГ, а затем и в США.

Области применения поликарбонатов определяются комплексом ценных свойств этих термопластичных материалов: их используют там, где от материала требуются высокие прочностные показатели, термостойкость, малая текучесть, стабильность размеров изделий, пониженная горючесть, незначительное водопоглощение, физиологическая инертность и стойкость к действию различных химических реагентов.

Поликарбонаты на основе бисфенола А нашли широкое применение в электротехнике и электронике благодаря не только превосходным диэлектрическим и механическим свойствам, но и их неизменности этих свойств в интервале температур от 173 до 403 К. Вследствие высокой температуры размягчения из поликарбонатов можно изготавливать различные детали с металлическими запрессовками, проводящими электрический ток, тогда как такие распространенные диэлектрики, как полистирол или полиэтилен из-за низких рабочих температур для этих целей не используют.

Как конструкционный материал поликарбонаты применяют для изготовления различной арматуры, штепсельных вилок, корпусов клемм и элементов вычислительных машин. Армированные поликарбонаты характеризуются повышенной теплостойкостью, огнестойкостью, пониженной усадкой при формировании и небольшим линейным расширением. Поэтому их используют для изготовления различных прецизионных элементов аппаратуры, работающих при температурах до 373 К. В 1990-х годах начал стремительно развиваться рынок лазерных компакт-дисков. В 2000 г. свыше 80% всех компакт-дисков в мире изготавливались на основе поликарбонатов. В автомобильной промышленности поликарбонаты применяют для изготовления деталей, подверженных сильным ударам или действию повышенных температур, в частности пуленепробиваемых стекол, фар, корпусов тахометров. Поликарбонаты используют также для изготовления триплекса – органического стекла повышенной прочности, ударопрочность которого в 250 раз превышает ударопрочность обычного безопасного стекла той же толщины. Из поликарбонатов изготавливают детали холодильников, пылесосов, кофемолок, абажуры для ламп и колпаки уличных фонарей.

### **3.12. Мономеры для феноло- и amino-альдегидных полимеров**

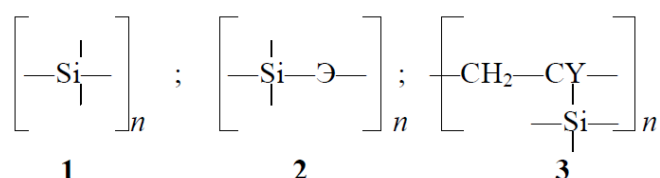
Фенолоальдегидные полимеры получают по реакции поликонденсации из фенолов и альдегидов (главным образом формальдегида). В качестве фенольного сырья наряду с фенолом используют крезолы, ксиленолы, многоатомные фенолы, алкилфенолы, многоядерные фенолы, например бисфенолидр. Несмотря на некоторое снижение относительной доли фенолоальдегидных полимеров в общем объеме производства пластмасс, можно утверждать, что они не утратили своего технического значения вплоть до настоящего времени. Основы химии фенольных смол заложены Л. Бакеландом и Лебахомещевым 1900-1910 гг. Уже тогда ими были

установлены различия между растворимыми (плавкими) и нерастворимыми (неплавкими) продуктами поликонденсации. Первые были названы новолаками, а вторые – бакелитами, или резитами.

Применяемый в производстве фенопластов фенол, крезолы, ксиленолы и их смеси содержатся в смолах коксования, полукоксования, гидрогенизации каменного или бурого углей, в сточных водах коксохимических, полукоксовых производств и гидрогенизационных установок.

### 3.13. Кремнийорганические мономеры

Кремнийорганические мономеры – соединения, содержащие в молекуле один или несколько атомов кремния и способные превращаться в олигомеры или полимеры. В зависимости от природы основной цепи различают гомоцепные (1), гетероцепные (2) и карбоцепные (3) кремнийорганические полимеры



где Y = H, Alk; Э = N, S.

Атом кремния, как и атом углерода, способен участвовать в образовании длинных цепных молекул. В гомологическом ряду силанов  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$  значение  $n$  не превышает 10, поскольку полисиланы химически не устойчивы. Органические производные полисиланов образуют более длинные и стабильные цепи – полиорганосиланы  $(-\text{R}_2\text{Si}-)_n$ . Значение  $n$ , например для полидигексилсилана, может превышать несколько миллионов.

Полиорганосиланы получают взаимодействием диорганодихлорсиланов с щелочными металлами по реакции Вюрца. Полидиметилсилан находит применение в производстве поликарбосиланов.

Другие полиорганосиланы используют как инициаторы радикальных реакций, вулканизирующие агенты, фото- и электронорезисты.

### **3.14. Другие металлсодержащие и неорганические мономеры**

Наряду с выше перечисленными мономерами значительное развитие получили специфические и сходные соединения для синтеза элементоорганических полимеров. Сюда в первую очередь относятся серо-, фосфор-, бор- и металлсодержащие мономеры.

Развитие таких областей современной техники, как ракетостроение и скоростная авиация, требуют создания теплостойких полимерных материалов, которые длительное время могли бы работать при температурах выше 600 К, а также выдерживать кратковременные нагрузки при более высоких температурах. Эти материалы наряду с высокой теплостойкостью должны обладать целым рядом необходимых свойств: гидролитической стабильностью, стойкостью к маслам, органическим растворителям и минеральным кислотам, обладать хорошими электроизоляционными свойствами и быть устойчивыми к радиации. Особый интерес представляют термостойкие полимеры, способные перерабатываться в волокна и пленки.

Химия элементоорганических полимеров в лабораторном масштабе развита довольно хорошо, но объемы промышленного производства не велики и ассортимент выпускаемых материалов пока еще ограничен.

## Лекция 4. Пигменты и красители

Термины «краситель» и «пигмент» часто используют как синонимы. Они различаются по своей растворимости в красильной среде (растворителе).

Красители растворимы в красильной среде. В процессе окрашивания они проникают внутрь материала и образуют более или менее прочную связь с волокнами.

**Пигменты** – нерастворимы. В краске они находятся в связующем веществе (олифе, нитроцеллюлозе и пр.). Связь с окрашиваемым материалом обеспечивает связующее.

**Краситель** – это вещество, которое окрашивает конечный продукт, растворяясь в нем, то есть вступая в химическую реакцию с основой. Он обязательно обладает свойством миграции.

Отличительная способность красителя – способность пропитывать окрашиваемый материал. Например, текстиль, шерсть, бумагу, мех, волосы, кожу, древесину, пищу...

Красители растворимы в красильной среде (растворителе). В процессе окрашивания они проникают внутрь материала и образуют более или менее прочную связь с волокнами.

Самый известный в повседневной жизни вид красителя – пищевые красители.

Классификация красителей:

- искусственные (синтетические);
- натуральные – животного и растительного происхождения (луковая шелуха, моллюски).

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

Первые синтетические красители получены в 1856 независимо польским химиком Я. Натансоном (фуксин) и английским химиком



У.Г.Перкином (мовеин), а в 1857 начато промышленное производство мовеина.

В текстильной промышленности обычно используются красители восьми основных классов. Первые четыре класса красителей (прямые, сернистые, активные и кубовые) используются в основном для крашения целлюлозных волокон, например хлопковых и вискозных. Кислотные и активные используются для крашения шерсти и полиамида, дисперсные для окраски полиэфирных материалов, катионные – используют для окраски полиакрилонитрила. Другие классы красителей используются для окрашивания растворителей пластмасс, прозрачных лаков, например, жирорастворимые красители используются для окраски бензина, масел и полистирола, также имеются спирто- и ацетонорастворимые красители, используемые для окрашивания прозрачных лаков. Отдельно стоят пигменты, хотя они могут быть близки к красителям по структуре и методам получения, но они отличаются очень плохой растворимостью в окрашиваемой среде, поэтому они требуют измельчения до размера частиц не более нескольких микрометров. Красящая сила пигментов зависит от размера их частиц и резко возрастает с уменьшением среднего размера частиц дисперсии. Пигменты могут быть органическими и неорганическими.

Красители и пигменты имеют разнообразное строение. Однако свыше половины всех красителей можно классифицировать как азокрасители и антрахиноновые красители.

В 1876 г. О. Виттом была предложена теория цветности, в которой особое внимание уделялось отдельным структурным элементам молекулы. Согласно О. Витту, в молекулах органических веществ имеются особые группы, от которых зависит окраска. Эти группы он назвал хромофорными:

- —N=N—азогруппа,
- —NO<sub>2</sub> нитрогруппа,
- —N=O нитрозогруппа,

- $>C=O$  карбонильная группа,
- $>C=C<$  двойная связь
- другие.

Наряду с хромофором в органическом соединении обязательно должны присутствовать ауксохромы – цветоусилители. Ауксохромами являются группы  $-OH$ ,  $-NH_2$ , как таковые или замещенные, и другие. Например, если два атома водорода в аминогруппе заместить двумя радикалами  $-CH_3$ ,  $-C_2H_5$  и другими, то ауксохром будет выглядеть так:  $-N(CH_3)_2$ ,  $-N(C_2H_5)_2$ .

Шведский ученый Р. Нецкий, дополняя теорию Витта, высказал идею, подтверждающую экспериментально то, что окраска веществ в ряде случаев вызывается перестройкой бензольного кольца в хиноидную структуру.

Наряду с хромофорноауксохромной и хиноидной теорией были созданы и другие, в которых рассматривалось влияние на проявление цветности отдельных химических элементов структуры. Например, было замечено, что красящие вещества часто отличаются следующими особенностями строения: они являются сопряженными системами, т.е. такими, в которых двойные связи чередуются с простыми ( $—C=C—C=C—$ ); сопряженная система образует замкнутый цикл; молекулы красящих веществ характеризуются симметричной структурой и т.д.

Избирательное поглощение лучей светового потока обусловлено химическим строением вещества: молекул в целом и отдельных элементов молекулы. Есть несколько теорий цветности. А.М. Бутлеров, основоположник принципа химического строения и известного подвижного равновесия структуры в пространстве, еще в 1864 г. установил связь между окраской химических соединений и их химическим строением.

Цветность органических соединений в настоящее время рассматривается, как следствие их специфического электронного строения при этом особая роль отводится смещению валентных электронов и перераспределению плотности электронного облака между хромофорами. Хромофорные группы входят в большинстве случаев в циклические

соединения, например бензол, нафталин, антрахинон и др. Таким образом, все органические красящие вещества содержат ненасыщенные группы. Соединения, содержащие хромофоры, называют иногда хромогенами (цветородными). Однако сами по себе хромофоры не дают окраску веществу, не делают его красящим веществом, способным окрашивать те или другие тела.

В данное время определились два подхода к решению задач теории цветности. Первый из них можно формулировать как химическую теорию. Эта теория основана на ряде полуэмпирических закономерностей, установленных в результате большой экспериментальной работы. Второй – квантово-механический подход основан на том, что расчет кривых спектров поглощения органических соединений производится, исходя из соответствующих структурных формул. Люис и Кальвин в 1939г. сформулировали четкую теорию цветности органических соединений, согласно которой электроны в молекуле действуют как осцилляторы, подчиняясь простым правилам квантования. Поглощение света происходит при возбуждении электронных колебаний, пределами которых являются главные полярные электронные структуры. Типы колебаний видны из структур, составляющих основное и возбужденное состояние молекул. Эта теория объяснила большое количество фактов и ее ценность состоит в установлении соотношения между спектральными характеристиками.

### **Виды классификации красителей по их способам применения и химической структуре**

Первая химическая классификация красителей была основана на хромофорноауксохромной теории цветности, которая объясняла окраску органических соединений присутствием в их молекулах типичных хромофорных групп. По этому признаку в самостоятельные классы были выделены нитрокрасители, нитрозокрасители, азокрасители и др. Затем к ним добавились группы, объединяющие красители по сходству химического

строения и методам получения – трифенилметановые, антрахиноновые, индигоидные, сернистые красители. Эта классификация сохранилась до нашего времени.

По технической классификации красители делят на следующие классы.

1. Кислотные красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот, главным образом сульфо-, реже карбоновых кислот, иногда соли фенолов. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных анионов. Компенсирующим катионом большей частью является катион натрия, реже – аммония. Обладают сродством к волокнам, имеющим амфотерный характер (белковые и полиамидные волокна), и окрашивают их из водного раствора в присутствии кислот, вступая в солеобразование с молекулами этих веществ за счет содержащихся в них основных групп (аминогрупп); удерживаются на волокне силами ионных связей. К целлюлозным волокнам сродством не обладают.

По химическому строению и способам применения кислотные красители делят на группы: кислотные обычные красители, кислотные металлсодержащие красители, окрашивающие из сильнокислой ванны (комплексы состава 1:1), кислотные металлсодержащие красители, окрашивающие из слабокислой ванны (комплексы состава 1 : 2) и кислотные антрахиноновые красители.

2. Основные красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических оснований. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных катионов. Компенсирующими анионами обычно являются хлорид-, бисульфат- и оксалат-анионы. Обладают сродством к волокнам, имеющим амфотерный (белковые и полиамидные) и кислотный (ацетатные, полиэфирные, полиакрилонитрильные и т.п.) характер, и окрашивают их из водного раствора, вступая в солеобразование с молекулами этих веществ за счет содержащихся в них кислотных групп (карбоксильные и др.); удерживаются на волокне силами ионных связей. К целлюлозным волокнам сродством не обладают, но могут окрашивать их после предварительной

обработки волокна веществами фенольного характера (таннины, синтетические фенольные олигомеры и т.п.), придающими целлюлозным волокнам слабокислый характер (крашение по танниновой и т.п. протравам). Основные красители образуют на волокнах очень яркие и чистые окраски, однако устойчивость окрасок к свету и мокрым обработкам низка, поэтому эти красители почти не применяются в текстильной промышленности. Исключение составляют катионные красители – основные красители, специально выпускаемые для крашения полиакрилонитрильного волокна.

3. Протравные красители. Представляют собой растворимые в воде (или водно-щелочной среде) красители, содержащие заместители, обуславливающие способность к комплексообразованию с металлами (крашение по металлической протраве). Не обладают достаточным сродством к целлюлозе, но закрепляются на ней после предварительной обработки целлюлозы солями металлов вследствие образования нерастворимого внутрикомплексного соединения (протравные красители для хлопка). При наличии кислотных групп обладают сродством к белковым волокнам (кисотно-протравные красители). Поскольку в комплексообразовании с металлами участвуют не только молекулы красителя, но и молекулы белкового вещества, кислотно-протравные красители удерживаются на белковом волокне как силами ионных связей краситель-волокно, так и силами координационных связей краситель-металл-волокно.

4. Прямые красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических сульфокислот. В водных растворах диссоциируют с образованием цветных анионов, обладающих большой склонностью к ассоциации. Компенсирующими катионами обычно являются катионы натрия, реже – аммония. Обладают сродством к целлюлозным волокнам (хлопок, лен, волокна из регенерированной целлюлозы: вискозное, медноаммиачное и др.) и окрашивают их непосредственно из водного раствора в присутствии электролитов. Переходят на целлюлозное волокно в виде солей и удерживаются на волокне силами водородных связей и силами

Ван-дер-Ваальса. Обладают также сродством к волокнам амфотерного характера (шерсть, натуральный шелк, кожа и т.п.) и окрашивают их из водного раствора в присутствии кислот; на волокно переходят в виде анионов и удерживаются силами ионных связей.

По свойствам и способам применения прямые красители делят на группы: прямые обычные красители, прямые светопрочные красители, прямые упрочняемые красители и прямые диазотируемые красители.

5. Активные красители. Представляют собой растворимые в воде соли органических кислот или оснований, содержащих подвижные (активные) атомы или группы, которые в момент крашения отщепляются, или активные (легко раскрывающиеся) связи. Достаточным сродством к окрашиваемым веществам, как правило, не обладают, закрепляются на них силами ковалентных связей, которые образуются между окрашиваемым веществом и красителем за счет отщепления от последнего активных атомов или групп или раскрытия активных связей. Применяются для крашения целлюлозных, белковых и некоторых синтетических волокон.

6. Кубовые красители. Представляют собой нерастворимые в воде красители (пигменты), способные восстанавливаться с образованием производных, растворимых в щелочных средах и обладающих сродством к целлюлозным волокнам. После крашения восстановленные соединения окисляются на волокне кислородом воздуха в исходный нерастворимый краситель и удерживаются на волокне вследствие нерастворимости. Восстановление производится большей частью действием дитионита натрия (в анилинокрасочной и текстильной промышленности дитионит натрия называют гидросульфитом, что не соответствует формуле  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ; гидросульфит натрия – это  $\text{NaHSO}_3$ .) в щелочной среде, поэтому кубовые красители применяются главным образом для крашения целлюлозных волокон. Некоторые красители, способные восстанавливаться в слабощелочной среде в мягких условиях, могут применяться для крашения белковых волокон.

7. Сернистые красители. Представляют собой нерастворимые в воде красители, по способу применения аналогичные кубовым, но отличающиеся от них тем, что восстановление в растворимые производные осуществляется действием растворов сульфида натрия. Так как восстановление ведется в сильнощелочной среде, применяются лишь для крашения целлюлозных волокон.

8. Дисперсные красители. Представляют собой не растворимые или слабо растворимые в воде красители, окрашивающие гидрофобные волокна (ацетатные, синтетические) из водных дисперсий. Процесс крашения заключается в растворении красителя в волокне с образованием твердого раствора. По химическим свойствам и способам крашения дисперсные красители делятся на три группы: дисперсные обычные красители (в том числе для полиэфирных и полиамидных волокон), дисперсные диазотируемые красители, дисперсные металлсодержащие красители.

9. Пигменты и лаки. Представляют собой не растворимые в воде красители (пигменты) или нерастворимые производные растворимых красителей (лаки). Применяются для изготовления типографских красок и красок для пигментной печати на тканях, а также для окрашивания резины, пластических масс, бумажных и карандашных масс и других целей. Процесс крашения заключается в механическом распределении в связующих веществах, растворах связующих веществ или непосредственно в окрашиваемых материалах.

## Лекция 5. Душистые вещества

*Душистые вещества* – органические соединения с характерным запахом, применяемые как пахучие компоненты в производстве парфюмерных и косметических изделий, мыла, синтетических моющих средств, пищевых и других продуктов.

**Душистые вещества можно классифицировать по четырём признакам:**

- по видам сырья;
- по химическому строению;
- по запаху;
- по направлению использования.

Сырьё для душистых веществ можно таким образом разделить на природное и синтетическое.

Природные душистые вещества можно, в свою очередь, разделить на следующие группы:

- эфирные (или легко испаряющиеся) масла;
- смолы и бальзамы;
- вещества животного происхождения.

В настоящее время в качестве душистых веществ редко используют масла, непосредственно выделенные из каких-либо цветов, например розовое масло.

Обычно душистые вещества для косметических препаратов (как и собственно духи) являются строго продуманными смесями, компонентами которых могут быть как натуральные душистые вещества, так и синтетические продукты.

Эфирные масла содержатся в цветах многих растений, часто даже в листьях и стеблях растений. Их получают из цветов или всего растения,



например, путём экстрагирования или перегонки с водяным паром или, в некоторых случаях, путём выжимания.

Сырьё для производства эфирных масел можно разделить на следующие группы:

- зерновое (плоды, семена): кориандр, анис, фенхель, тмин, укроп;
- травянистое (листья, надземная часть травянистых растений, молодые ветви древесных растений): мята, базилик эвгенольный, герань розовая, пачули, тагетис, эвкалипт, лавр благородный, полынь, непета, фиалка душистая, розмарин, гринделия, анис, укроп, лимон, хвойные, табак, чубушник, фенхель;
- цветочное (цветки, соцветия, цветочные бутоны): роза, шалфей мускатный, лаванда, лавандин, жасмин крупноцветный, табак, лилия белая, лилия регале, сирень, чубушник, ирис, гвоздика (бутоны);
- корневое (корни, корневища): аир, ветиверия, ирис.

Особую пятую группу составляет сырьё для получения фиксаторов: лишайник (дубовый мох) и ладанник.

Эфирные масла получили своё название потому, что они, с одной стороны, являются густыми маслообразными веществами, а с другой стороны, испаряются уже при комнатной температуре в виде паров с приятным запахом.

В химическом отношении они вовсе не масла, а разнообразные химические соединения.

Каждое эфирномасличное растение, как правило, служит источником какого-то одного вида промышленного сырья или эфирного масла. Это характерно для растений, в которых эфирное масло находится либо в одном органе, либо в нескольких, но очень близкое по составу.

Примерами могут быть листья и соцветия мяты, листья и ветви лавра благородного, а также анис и фенхель, все надземные органы которых содержат эфирное масло, близкое по составу эфирному маслу из зрелых

плодов. Поэтому анис и фенхель можно рассматривать как источники двух видов сырья (зернового и травянистого) и одного эфирного масла.

Однако встречается немало растений, у которых эфирное масло из различных органов резко отличается по составу и, следовательно, по запаху. Они являются источниками нескольких видов сырья и эфирных масел.

Например, цитрусовые:

- из молодых ветвей которых получают петигреновое эфирное масло (запах бергамотного направления, главный компонент линалилацетат);
- из цветков – неролиевое эфирное масло (характерный запах цветков цитрусовых – метилантранилат);
- из плодов лимона, апельсина, мандарина и др. – эфирное масло лимонное, апельсиновое и т.п. (запах, присущий данному виду).

К таким растениям относятся также фиалка душистая, кориандр, ирис, чубушник, табак, укроп и др.

Список можно продолжать до бесконечности, поскольку подсчитано, что в растительном мире имеется около 1700 различных душистых веществ. Эти эфирные растительные масла являются, конечно, не чистыми веществами, а всегда смесями, содержащими какое-либо основное вещество с приятным запахом.

При изготовлении некоторых косметических составов используют цветочный запах, однако эфирные растительные масла не употребляются обычно в чистом виде: из них устраняют (часто с помощью довольно сложных процедур) ненужные компоненты, как например, вредные для кожи терпены или какой-либо слишком сильно пахнущий компонент.

Таким образом, из многих эфирных масел, получаемых из природных источников, изготавливают очищенные полуфабрикаты для их последующего включения в состав смесей.

В качестве примера можно привести цитронелловое масло, получаемое из травы цитронелла. Из этого масла отгоняют по отдельности несколько

нужных фракций: гераниол, цитронеллол (запах ментола) и некоторые терпеновые производные (используемые в качестве фиксаторов).

### **Смолы и бальзамы**

Смолы и бальзамы – вещества, выделяемые растениями в процессе нормального физиологического обмена, а также при ранениях.

Бальзамы – растворы смол в эфирных маслах. Смолы – твёрдой консистенции, бальзамы – жидкой или мазеобразной.

Бальзамы и смолы (перуанский бальзам, бензойная смола и пр.) выделяются растениями при ранении, являются естественными, выработанные самой природой защитными средствами, ускоряющими заживление ран.

Такую же функцию бальзамы и смолы с успехом выполняют и в применении к животному организму и к человеку.

Смолы и бальзамы – энергичные фитонциды. Благодаря этим свойствам многие из них весьма желательны как составные части косметических препаратов, предназначенных для ухода за кожей и волосами.

Смолы и бальзамы содержатся во многих растениях. Это сложные смеси органических соединений, в основном дитерпенового строения, вязкой консистенции, нелетучих с водяным паром, растворимых в этиловом спирте и других растворителях.

В смолах особенно широко распространены циклические смоляные кислоты общей формулы  $C_{20}H_{30}O_2$ . Кроме того, в их состав входят смоляные спирты, сложные эфиры смоляных кислот и различных спиртов, углеводороды, дубильные вещества, фенолы и др.

Как правило, смолистые вещества присутствуют совместно с эфирными маслами. Соотношение между ними варьируется в очень широких пределах. Велика также разница в содержании смолистых веществ в различных видах эфирномасличного сырья. Так, в цветках розы их около 0,5 % к абсолютно сухой массе, в молодых ветвях ладанника – 26 %.

Перуанский бальзам – смола, которую собирают из насечки, сделанной на коре вечнозелёного бальзамового дерева из семейства мироксилон. Это вещество с мягким запахом, которое обладает фиксирующими свойствами, оно хорошо закрепляет и дополняет запах духов.

Стиракс – смола, которую получают при ранении деревьев семейства гаммелидовых. Это вещество с приятным запахом, которое используется в парфюмерии в чистом виде как фиксатор запаха. Из него также выделяют спирты, эфиры которых также применяются в парфюмерной промышленности.

### **Душистые вещества животного происхождения**

Из душистых веществ животного происхождения следует упомянуть амбру – воскообразное вещество, которое образуется в пищеварительном тракте кашалота, а также выделяемый овцебыками мускус.

Оба этих вещества имеют применение, благодаря наличию у них приятного запаха и фиксирующих свойств. Однако получение этих веществ связано с забиванием редких животных, поэтому сегодня они почти не используются (используют их синтетические аналоги).

### **Полусинтетические душистые вещества**

Гераниол, получаемый из цитронеллового масла и согласно своему названию являющийся спиртом, этерифицируется различными низкомолекулярными органическими кислотами. При этом получают сложные эфиры с необычайно тонким запахом.

Одним из примеров таких эфиров может служить эфир уксусной кислоты – геранилацетат.

В молекулу гераниола можно ввести метиловую группу, при этом получается тонко пахнущий метилгераниол.

Метилгераниол – пример того, как так называемым полусинтетическим путём можно изготовить душистые вещества из натуральных продуктов.

## **Синтетические душистые вещества**

Многие альдегиды, жирные спирты, содержащие 9-10 атомов углерода, эфиры ароматических кислот представляют собой природные душистые вещества, которые довольно просто приготовить синтетическим путём.

С другой стороны, существуют пригодные к употреблению синтетические соединения с приятным запахом, которые не имеют соответствующих аналогов в природе.

Из душистых веществ, изготавливаемых чисто синтетическим способом, наиболее известно вещество с ароматом масла горького миндаля (которое получают из абрикосовых косточек). Это бензальдегид, синтетическое производство которого весьма несложно.

## **Химическое строение душистых веществ**

Самая обширная группа душистых веществ – сложные эфиры; многие душистые вещества относятся к альдегидам, кетонам, спиртам и некоторым другим группам органических соединений.

Эфиры низших жирных кислот и насыщенных жирных спиртов обладают фруктовым запахом (так называемые фруктовые эссенции, например изоамилацетат).

Эфиры алифатических кислот и терпеновых, или ароматических, спиртов обладают цветочным запахом (например, бензилацетат, линалилацетат, терпенилацетат).

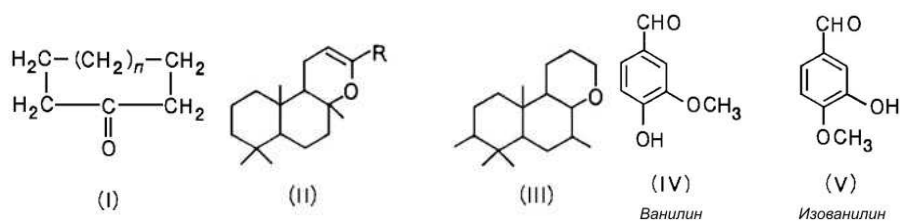
Эфиры бензойной, салициловой и других ароматических кислот обладают главным образом сладким бальзамическим ароматом (их часто применяют и как фиксаторы запаха – адсорбенты душистых веществ).

Обширный экспериментальный материал о связи между запахом вещества и строением его молекулы (тип, число и положение функциональных групп, разветвлённость, пространственная структура, наличие кратных связей и др.) пока недостаточен для того, чтобы на основании этих данных можно было предсказать запах вещества. Тем не

менее, для отдельных групп соединений выявлены некоторые частные закономерности.

Так, накопление в одной молекуле нескольких одинаковых функциональных групп (а в случае соединений алифатического ряда, – и разных функциональных групп) приводит обычно к ослаблению запаха или даже к полному его исчезновению (например, при переходе от одноатомных спиртов к многоатомным).

На примере макроциклических кетонов (I) показано, что их запах зависит от числа атомов углерода в цикле:



- C5-6 имеют запах горького миндаля или ментола;
- C6-9 – дают переходный запах;
- C9-12 – запах камфары или мяты;
- C13 – запах смолы или кедра;
- C14-16 – запах мускуса или персика;
- кетоны C10-C12 имеют камфорный запах;
- C13 – кедровый;
- C14-C18 – мускусный (последний сохраняется, если при одинаковой величине цикла одна или две  $\text{CH}_2$ -группы замещаются на атом O, N или S);
- C17-18 – запах лука, а соединения с C18 и более либо не пахнут вообще, либо пахнут очень слабо, а при дальнейшем увеличении числа атомов углерода  $n$  запах постепенно исчезает.

Сходство структур соединений не всегда обуславливает сходство их запахов. Так соединение (II) при  $\text{R}=\text{H}$  обладает запахом амбры, а аналог (II), в котором  $\text{R} = \text{CH}_3$ -, вообще лишён запаха.

Сильно различаются по запаху цис- и транс-изомеры анетола, а также цис- и транс-изомеры 3-гексен-1-ола, в отличие от ванилина (IV), изованилин (V) почти не имеет запаха.

На запах влияет степень разбавления душистого вещества. Так, некоторые пахучие вещества имеют в чистом виде неприятный запах (например, цибет, индол).

Смешивание различных душистых веществ в определённых соотношениях может приводить как к появлению нового запаха, так и к уничтожению исходного.

### **Классификация душистых веществ по запаху**

Первую попытку классификации всех запахов сделал ещё Аристотель в IV веке до н.э., который разделил их на шесть основных: сладкие, кислые, острые, терпкие, сочные, зловонные.

И только через две тысячи лет начались систематические попытки создания более основательных классификаций. Согласно одной из теорий XVII века предлагалось выделить семь так называемых первичных (базовых) типов запаха: эфирный, камфарный, мускусный, цветочный, мятный, острый, гнилостный.

Все же остальные существующие многообразные запахи можно было получить смешением перечисленных элементарных запахов.

В середине XVIII века все запахи сгруппировали в семь классов, а в конце XIX в. добавили ещё два класса, предложив, таким образом, следующую классификацию запахов:

- эфирные (ацетоновые);
- пряные (хвойные, камфарные, гвоздичные, цитрусовые, ментольные, коричные, лавандовые);
- благовонные (жасминовые, фиалковые, ванильные);
- амброво-мускусные;

- чесночные;
- горелые;
- козлиные (каприловые, запахи мочи, пота, спермы, сыра);
- отталкивающие;
- зловонные (гнильё, фекалии).

Вплоть до настоящего времени нет строгой научной классификации душистых веществ по запаху и для их описания продолжают пользоваться субъективными терминами типа «фруктовый» или «цветочный», «мускусный» или «гнилостный». И в этом направлении учёные и производители остаются пока только «с носом».

Тем не менее уже созданы приборы, предназначенные для идентификации летучих органических соединений, названные «электронным носом». Принцип их действия основан на измерении изменения проводимости электрического тока полимерными материалами (например, полипирролами, допированными металлами) вследствие поглощения ими летучих органических веществ. Их уже используют для определения свежести или испорченности пищевых продуктов, для контроля за наркотиками и т.п.

Однако прибора для точной характеристики того или иного запаха (а не только вещества и тем более сложной смеси веществ – носителя этого запаха) ещё не изобрели.

Нос человека остаётся до сих пор самым чувствительным и надёжным прибором при работе с запахами, которым можно определять наличие пахучих молекул в концентрациях до  $10^{-6}$  г в  $1\text{ м}^3$  воздуха.

Следует иметь в виду, что ощущения и определение характера запаха даже одного и того же душистого вещества различными людьми могут сильно отличаться. Например, запах метилсалицилата в США и Канаде оценивается как очень приятный, а в Англии и Швейцарии как вонючий, неприятный.



Запахи цветов оцениваются неодинаково не только в разных странах, но и среди представителей одной нации. Так, обнаружено резкое расхождение в оценке одного и того же запаха людьми разных полов, возрастов, состояния здоровья.

Уместно также напомнить, что даже нос одного человека воспринимает по-разному один и тот же запах – для правой ноздри он более приятен.

Все эти факторы говорят о большой доле субъективности при отнесении того или иного запаха к определённой группе.

По запаху оказалось трудно классифицировать душистые вещества ещё и потому, что нередко запах одного и того же вещества зависит от его концентрации (например, запах индола и скатола).

## Лекция 6. Особенности взаимодействия в системе эластомер – наполнитель

Основной тенденцией в развитии современной техники является использование функциональных объектов малых размеров. Наночастицы можно определить, как объекты размером от 1 до 10 нм, состоящие из атомов одного или нескольких элементов. Предполагается, что это плотно упакованные частицы с произвольной внешней формой и структурной организацией. Частицы размером порядка 1 нм практически без энергии активации вступают в процессы агрегации, ведущие к образованию наночастиц, и в реакции с другими химическими соединениями, в результате которых получают вещества с новыми свойствами. Запасенная энергия таких объектов определяется в первую очередь нескомпенсированностью связей поверхностных и приповерхностных атомов. Это может приводить к возникновению необычных поверхностных явлений и реакций.

Воздействие наноразмерных или кластерных частиц на традиционные полимеры направлено, прежде всего, на улучшение физико-механических и эксплуатационных характеристик. Оно основывается на потенциальных возможностях субатомных частиц образовывать ионные и координационные сшивки, ограничивающие подвижность молекулярных цепей или их сегментов, проявлять когезионные и адгезионные взаимодействия.

Процессы структурообразования в полимерной фазе в присутствии наноразмерных частиц могут быть рассмотрены как:

- коагуляция посредством взаимодействия наночастиц друг с другом;
- морфологические изменения в самой полимерной матрице при низких концентрациях наночастиц, когда коагуляционные образования невозможны.

В работах было показано сильное влияние размера частиц наполнителя на эффективность усиления эластомеров и приведена классификация

наполнителей по этому параметру, которую в наиболее простом варианте можно определить следующим образом. Разбавляющие наполнители имеют размеры частиц в интервале  $1000 \div 10000$  нм, полуусиливающие – в интервале  $100 \div 1000$  нм, усиливающие – в интервале  $35 \div 100$  нм и, наконец, суперусиливающие – в интервале  $10 \div 35$  нм. Разбавляющие и полуусиливающие наполнители формируются механизмом частица – кластер (присоединением атомов углерода или кремния к растущей частице), усиливающие и суперусиливающие – механизмом кластер – кластер (объединением мелких частиц в более крупные).

Установлено, что основным фактором, определяющим эффективность усиления эластомеров дисперсным наполнителем является их удельная поверхность. Для достижения максимального усиления требуется применение наполнителя с малым диаметром частиц и высокой фрактальной размерностью их поверхности.

Вариация механизма формирования определяет изменение фрактальной структуры частиц наполнителя. Это означает, что описание формирования частиц наполнителя в рамках уже ставших классическими моделей необратимой агрегации позволяет установить точную взаимосвязь структур их объема и поверхности, что дает возможность получать наночастицы с необходимой для достижения требуемой степени упрочнения структуры в случае конкретного каучука. Этого можно добиться вариацией условий и кинетики получения частиц наполнителей для резин.

Свойства нанокомпозитов сильно зависят от химии полимерной матрицы, природы нанонаполнителей и способа, по которому они были изготовлены. Однородное распределение нанонаполнителей в эластомерной матрице – это основное необходимое условие для достижения удовлетворительных физико-механических характеристик.

В полимерные композиции наномодификаторы или нанонаполнители вводят в количестве 0,1-1,0 или до 50 % масс, соответственно. При одинаковой объемной доле число наночастиц в полимерном

композиционном материале в  $10n$  ( $n=5-9$ ) раз больше, чем микрочастиц, и поэтому большая часть полимерной матрицы оказывается в сфере влияния поверхности наночастиц, которые могут образовывать нанофазы. Применение наномодификаторов и нанонаполнителей регулирует структуру полимерных композиционных материалов и приводит к получению материалов со значительно улучшенными свойствами.

Основными компонентами эластомерного нанокомпозита являются связующий полимер, способный к большим обратимым деформациям (эластомер) и наполнитель, добавление которого ведет к усилению материала. При этом сохраняются характерные для эластомеров свойства (гибкость, высокоэластичность). Структура сетки наполнителя, отдельные агрегаты и частицы в эластомерном нанокомпозите могут быть видимы только с помощью различного вида микроскопии. На рисунке 10,а представлены экспериментально полученные при помощи трансмиссионного электронного микроскопа изображения структуры резин. Если «увеличить», изображение, то можно увидеть отдельные агрегаты и частицы (рис. 10, б).

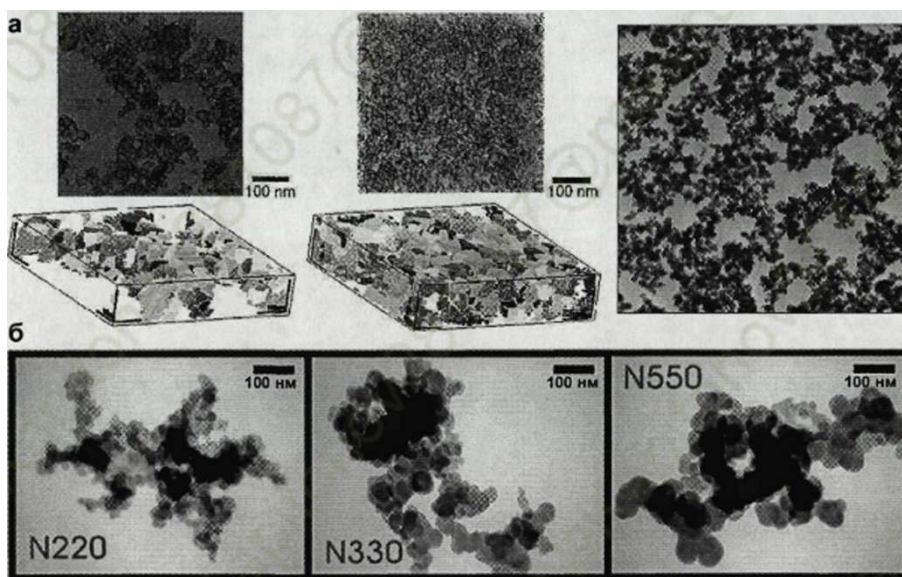


Рисунок 10 – Экспериментально полученные изображения структуры резин (а), отдельных кластеров (б) [6]

Упрочнение полимеров при введении дисперсных наполнителей происходит благодаря образованию как бы непрерывного армирующего каркаса (жесткой сетки). При этом на поверхности наполнителя образуется

слой полимера с особыми механическими свойствами – связанный каучук. Полимер в данном слое значительно менее мобилен. Его подвижность возрастает с увеличением толщины слоя, который постепенно переходит в свободное связующее. При оценке свойств наполненных систем необходимо учитывать наличие данного слоя, свойства которого существенно отличаются от свойств полимера в объеме. С этой точки зрения наполненная система должна рассматриваться как трехэлементная, состоящая из наполнителя, межфазового слоя с измененными свойствами и остальной части связующего. До настоящего времени проблема полимерного слоя вокруг частиц наполнителя в резине остается до конца не раскрытой, продолжают выдвигаться гипотезы о строении данного слоя. Согласно одной из них, частицы наполнителя в полимере окружают два слоя: стеклообразный и псевдовязкий. По оценке Ю.С. Липатова толщина стеклообразного слоя должна лежать в пределах 8-40 нм. Более поздние экспериментальные исследования дают значение в 1-3 нм в зависимости от свойств связующего и наполнителя. Количество и мобильность матрицы в связанном слое зависит от множества факторов, таких как физические и химические свойства полимера и наполнителя, температура и время приготовления резины, структура поверхности наполнителя и т.п.

Активные наполнители, в силу своей фрактальной геометрии, образуют еще одну структуру резины – захваченный полимер. Впервые данная характеристика была дана А. Медалией в 1970 году. Такое состояние полимера возникает в том случае, когда каучук в значительной степени окружен частицами наполнителя одного агрегата. Данная структура «защищена» частицами наполнителя, она меньше подвержена деформационным воздействиям. С механической точки зрения, такое состояние полимера ведет себя как жесткое целое и его скорее можно отнести к добавочной части наполнителя, чем полимера, который принимает активное участие и формировании сопротивления внешней нагрузке. Медалия в своей работе предлагает относить к захваченному полимеру

связующее, попавшее в сферический объем, окружающий полимер. Однако, такое определение не совсем верно, т.к. агрегаты, формируя сетку наполнителя, могут проникать в данную сферическую область, вовлекая полимер и активное участие в деформационных процессах. Застеклованный слой, окружающий частицы, также должен быть отнесен к захваченному полимеру.

Многие резиновые изделия эксплуатируются в динамических условиях, как например, шины, приводные ремни, изоляция, виброизоляторы и др. Наилучшим способом для измерения и количественной оценки динамических свойств вулканизатов является приложение механической синусоидальной деформации к образцу резины и измерение комплексного напряжения и результирующего фазового угла ( $\delta$ ). Фазовый угол  $\delta$  и комплексный модуль ( $G^*$  для сдвига,  $E^*$  для сжатия или растяжения) используются для расчета модуля накопления ( $G'$  или  $E'$ ) или модуля потерь ( $G''$  или  $E''$ ).  $\text{Tg } \delta$  можно рассчитать, разделив  $G''$  на  $G'$  или  $E''$  на  $E'$ . Для определения значений жесткости пружины  $k^*$ ,  $k'$  и  $k''$  может быть применен тот же принцип. Для определения динамических свойств используют стандарты ISO 2856, ASTM D2231 и более новый ASTM D5992.

Ниже приведены термины для определения некоторых динамических свойств, принятых в резиновой промышленности.

Нормальный модуль накопления  $E'$  (нормальный модуль эластичности) – это составная часть нормального напряжения, точно совпадающая по фазе с приложенной нормальной синусоидальной деформацией, деленная на величину деформации.

Нормальный модуль потерь  $E''$  (нормальный модуль вязкости) – это составная часть нормального напряжения, отстающего по фазе на  $90^\circ$  от приложенной нормальной деформации, деленная на величину деформации.

Комплексный нормальный модуль  $E^*$  – это результирующее нормальное напряжение, деленное на нормальную результирующую деформацию.

Модуль накопления при сдвиге  $G'$  (модуль эластичности при сдвиге) – это составная часть напряжения сдвига, точно совпадающая по фазе с приложенной синусоидальной деформацией сдвига, деленная на величину деформации.

Модуль потерь при сдвиге  $G''$  (модуль вязкости при сдвиге) – это составная часть напряжения при сдвиге отстающего по фазе на  $90^\circ$  от приложенной деформации сдвига, деленная на величину деформации.

Комплексный модуль при сдвиге  $G^*$  – это результирующее напряжение при сдвиге, деленное на результирующую деформацию сдвига.

Фазовый угол  $\delta$  (угол потерь) – это угол, под которым динамическая сила опережает динамическую синусоидальную деформацию.

Фактор потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) – это отношение модуля потерь к модулю накопления. Для нормальных напряжений  $\operatorname{tg} \delta = E''/E'$ , а для напряжений сдвига  $\operatorname{tg} \delta = G''/G'$ . Более высокие значения  $\operatorname{tg} \delta$  обычно свидетельствуют о большем гистерезисе резины при данном комплексном модуле.

Гистерезис – это процесс, происходящий в резине при воздействии циклической деформации, в результате которого происходит потеря механической энергии в виде тепла. Петлей гистерезиса называют замкнутую кривую, образованную кривой зависимости динамической силы от динамической деформации в полном цикле.

Затуханием называют составную часть комплексной динамической силы, которая на  $90^\circ$  отличается по фазе от деформации.

При описании условий проведения динамических испытаний резины крайне важно указать точную температуру, частоту, амплитуду деформации, тип деформации, предварительную подготовку образца и историю деформирования. На результаты испытания могут повлиять также другие факторы, например, форма испытуемого образца. Обычно, но не всегда, модуль эластичности вулканизатов уменьшается с ростом температуры или уменьшением приложенной частоты. С реологической точки зрения, влияние роста температуры при динамических испытаниях резины обычно

эквивалентно уменьшению частоты, и наоборот. Это принцип температурно-временной суперпозиции, который может выполняться для модуля эластичности, модуля потерь, фактора потерь и  $\text{tg } \delta$  в соответствии с уравнением Вильямса (Williams), Ландела (Landel) и Ферри (Ferry) (ВЛФ).

Амплитуда приложенной деформации и цикл деформирования испытуемого образца также очень важны, особенно для вулканизатов, содержащих наполнители, поскольку на взаимодействие наполнитель–наполнитель и наполнитель–полимер влияют приложенные деформации. Модуль эластичности обычно уменьшается с увеличением амплитуды приложенной деформации из-за этих взаимодействий. Это явление известно как эффект Пэйна. Кроме того, на измеряемые динамические свойства большое влияние могут оказывать предшествующий цикл деформации и предварительная подготовка образца.

Имеется большое количество работ Футамура и Гэтти, в которых показано, как по данным динамических свойств шинных резин можно предсказать такие свойства шин, как сопротивление качению, легкость управления, сцепление с сухой, мокрой и заснеженной дорогой. Эти различные свойства шин обычно определяются при различных температурах, частотах и деформациях. Варлей, Новотный, Грегори и другие исследовали преимущества использования значений динамических свойств для прогнозирования эксплуатационных характеристик резиновых автомобильных деталей, например, втулок, подложек, амортизаторов, виброизоляторов, насадок, изоляции и приводных ремней. Расчет способности передачи вынужденных колебаний резиновой деталью (отношение переданной силы к приложенной силе) рассмотрен Варлей и Новотным.

Определенные ингредиенты смеси сильно влияют на динамические свойства вулканизатов. Например, эластомеры с более высокой температурой стеклования ( $T_g$ ) могут быть причиной большого гистерезиса резин на их основе. Добавление определенных пластификаторов в резиновую смесь



может снизить  $T_c$  и повлиять на динамические свойства резины, уменьшив гистерезис. Тип и концентрация пластификатора являются важными факторами, определяющими динамические свойства вулканизатов. Удельный вес и количество вводимого в смесь технического углерода также сильно влияют на динамические характеристики. На динамические свойства резины могут повлиять тип поперечных связей и плотность сшивания.

Эффект Пейна является особенной характеристикой поведения резины в условиях циклической деформации, особенно резиновых смесей, содержащих наполнители, такие как технический углерод или белая сажа. Он назван в честь британского ученого, занимающегося каучуком, который провел обширные исследования этого эффекта (например, Payne 1962). Эффект иногда также известен как Флетчер-Гент эффект, по названию авторов первого исследования этого явления (Fletcher & Gent 1953).

Эффект наблюдается в условиях циклического нагружения с небольшими амплитудами деформации и проявляется как зависимость вязкоупругого модуля накопления от амплитуды приложенной деформации (рис. 11).

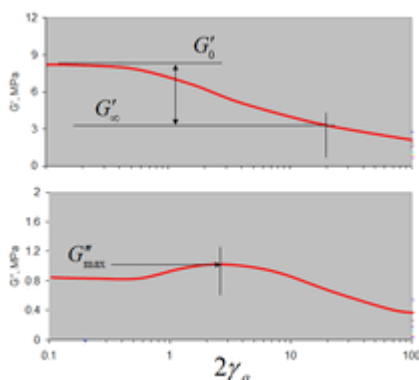


Рисунок 11 – Зависимость модулей накопления и потерь от амплитуды деформации в наполненной (а) и ненаполненной (б) резине

Выше примерно 0,1 % амплитуды деформации модуль накопления быстро уменьшается с увеличением амплитуды. При достаточно больших амплитудах деформации (примерно 20 %) накопительный модуль

приближается к нижней границе. В той области, где модуль накопления уменьшается, модуль потерь показывает максимум. Эффект Пейна зависит от содержания наполнителя в материале и исчезает для ненаполненных эластомеров.

Физически эффект Пейна можно отнести к вызванным деформацией изменениям микроструктуры материала, то есть к разрыву и восстановлению слабых физических связей, связывающих соседние кластеры наполнителя. Поскольку эффект Пейна важен для зависящей от частоты и амплитуды динамической жесткости и демпфирования резиновых втулок, автомобильных шин и других продуктов, в прошлом были разработаны конститутивные модели для его представления (например, Lion et al. 2003 г.). Подобно эффекту Пейна при малых деформациях, действует эффект Маллинза, который наблюдается при больших деформациях.

В соответствии с предложениями Пейна модуль наполненных резин может быть разделен на две части: зависящую от амплитуды и не зависящую от амплитуды. К независимой от амплитуды относятся: увеличение модуля за счет сшивания матрицы каучука в процессе вулканизации, гидродинамический эффект обусловленный наличием в матрице твердого наполнителя и «структуры внутри каучука» (надмолекулярные структуры и сетка физических зацеплений). В дополнении к этому активный наполнитель формирует сетку, в том числе увеличивающую модуль. Вклад сетки наполнителя в общий модуль зависит от амплитуды приложения деформации – увеличение амплитуды приводит к разрушению сетки наполнителя на отдельные элементы, при высокой деформации сетка полностью разрушена (рис. 12). С разрушением сетки наполнителя высвобождается каучук ранее «запертый», в дальнейшем принимающий участие в процессе деформации. Снижение модуля наполненных резин известно как эффект Пейна, определяемого как разница между значениями модуля при высокой и низкой деформациях. Вклад различных модулей представлен на рисунке 13.

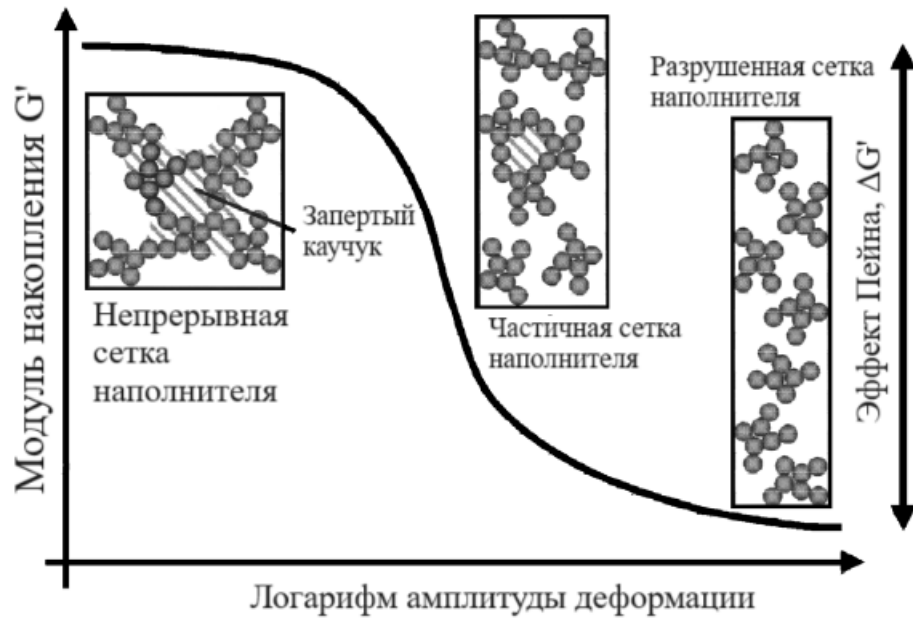


Рисунок 12 – Зависимость модуля сдвига от амплитуды деформации

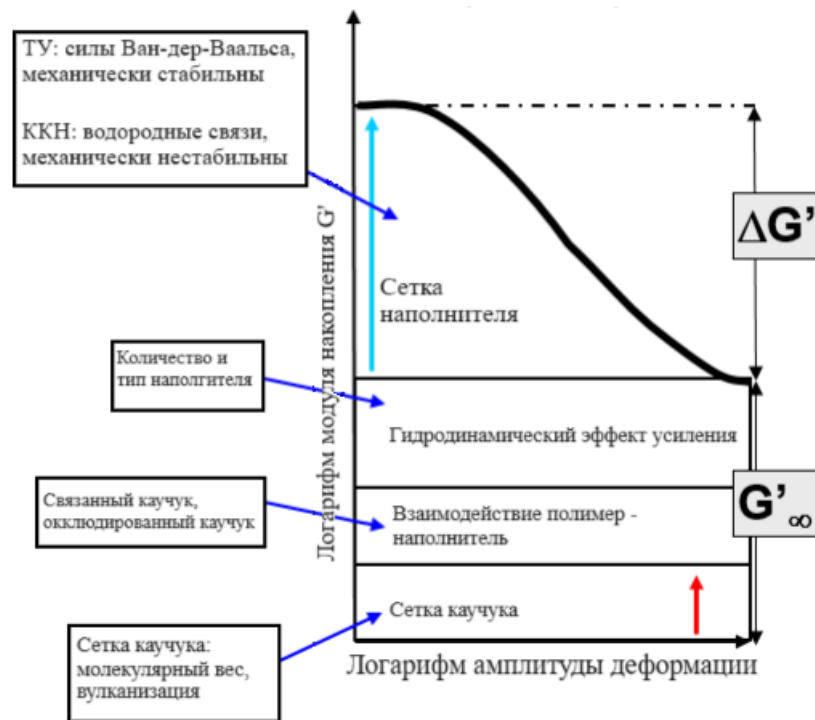


Рисунок 13 – Вклад модулей в резине наполненной активным наполнителем

Так же необходимо учитывать при испытании эффект Патрикеева-Маллинза – модуль наполненной резины значительно уменьшается, если ее предварительно деформировать до более высокого значения деформации,

чем при измерении модуля. Данный эффект представлен на рисунке 14. Так что для более точного измерения показателей, наиболее информативным является второе и последующие нагружения.

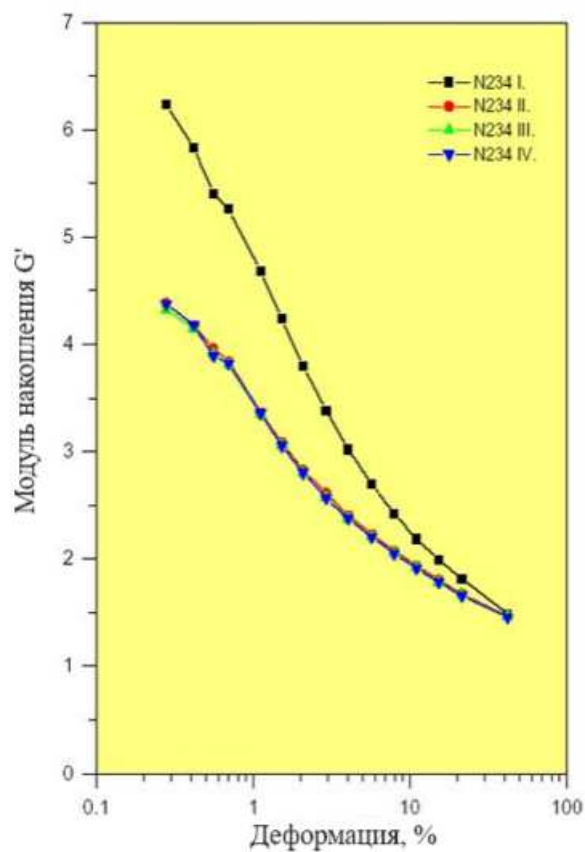


Рисунок 14 – Зависимость модуля от деформации при испытании одного образца 4 раза подряд (эффекта Патрикеева-Маллинза)

Эффект Маллинза – это особый аспект механической реакции в наполненных резинах, в которой кривая зависимости напряжения от деформации зависит от максимальной нагрузки (рис. 15).

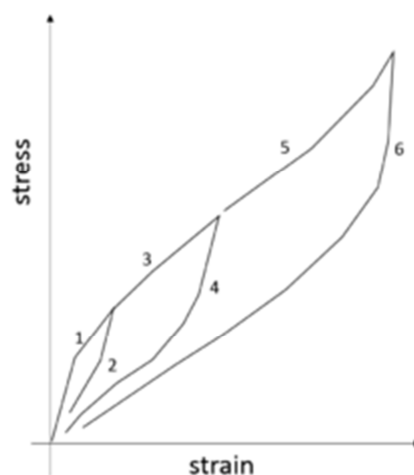


Рисунок 15 – Кривые напряжения-деформации для резин с наполнителем, демонстрирующие прогрессирующее циклическое размягчение, также известное как эффект Маллинза

Явление, названное в честь Леонарда Маллинза, работающего в Исследовательском центре Тун Абдул Разака в Хертфорде, можно идеализировать для многих целей как мгновенное и необратимое смягчение кривой напряжение-деформация, которое происходит всякий раз, когда нагрузка превышает предыдущее максимальное значение за все время. Иногда, когда нагрузка меньше предшествующего максимума, преобладает нелинейное упругое поведение. Эффект не следует путать с эффектом Пейна.

Хотя термин «эффект Маллинза» обычно применяется для смягчения напряжений в каучуках с наполнителем, это явление характерно для всех каучуков, включая «камеди» (резина без наполнителя). Как впервые было показано Маллинзом и соавторами, напряжения сжатия эластомера не зависят от сажи, когда напряжение при максимальной деформации является постоянным. Размягчение по Маллинзу представляет собой вязкоупругий эффект, хотя в резине с наполнителем может быть дополнительный вклад в механический гистерезис из-за отсоединения частиц наполнителя друг от друга или от полимерных цепей.

Задания к практическим работам

Практика № 1. Проверка остаточных знаний по основам органической химии

**Вариант 1**

\_\_\_\_\_  
ФИО, Группа

**1. В схеме превращений  $C_2H_2 \rightarrow X \rightarrow CH_3COOH$  веществом « X » является**

- 1)  $C_2H_4$       2)  $C_2H_2Cl_2$       3)  $C_2H_3Cl$       4)  $CH_3-COH$

Напишите уравнения протекающих процессов:

---

---

---

**2. Верны ли следующие суждения о свойствах углеводородов?**

**А.** Алкены вступают в реакции замещения.

**Б.** Ацетилен обесцвечивает раствор бромной воды.

- 1) верно только А                      2) верно только Б  
3) верны оба суждения                4) оба суждения неверны

**3. Установите соответствие между названием органического соединения и классом, к которому оно принадлежит**

*Название соединения*

*Класс органических соединений*

А) 1,2- диметилбензол

1) сложные эфиры

Б) гексанол-3

2) углеводороды

В) метилформиат

3) спирты

Г) стирол

4) карбоновые кислоты

5) аминокислоты

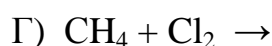
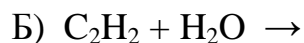
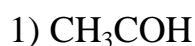
6) простые эфиры

А	Б	В	Г

**4. Установите соответствие между реагирующими веществами и продуктами реакций**

Реагирующие вещества

Продукты реакции



А	Б	В	Г

**5. С водородом взаимодействует каждое из двух веществ:**

- 1) бензол, пропан                      2) бутен, этан                      3) дивинил, этен  
 4) стирол, бутадиен – 1,3            5) дихлорэтан, бутан            6) этин, бутин- 1

**6. Метаналь и формальдегид являются:**

- 1) гомологами                              3) геометрическими изомерами  
 2) структурными изомерами            4) одним и тем же веществом

**7. Изомером бутановой кислоты является**

- 1) бутанол                                      3) бутаналь  
 2) пентановая кислота                      4) 2-метилпропановая кислота

**8. Изомерами являются**

- 1) бензол и толуол                              2) пропанол и пропановая кислота  
 3) этанол и диметиловый эфир            4) этанол и фенол

**9. Синтетический каучук получают из 2-метилбутадиена-1,3 реакцией**

- 1) поликонденсации                      3) полимеризации  
 2) изомеризации                              4) деполимеризации

**10. Определите относительную плотность этана (н.у.) по водороду**

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

**11. Установите молекулярную формулу алкена, при гидратации которого получается спирт, пары которого в 2,07 раза тяжелее воздуха**

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---

---



---

---

**12. Приведите структурные формулы следующих веществ, дайте им названия по рациональной и международной номенклатуре**

Тривиальные названия	Систематические названия и структурная формула
Акриловая кислота	
Анилин	
Ацетилен	
Ацетон	
Гексахлоран	
Глицерин	
Изопрен	
Карболовая кислота	
<i>n</i> -Ксилол	
Метакриловая кислота	
Метилакрилат	
Муравьиная кислота	
Толуол	
Уксусная кислота	
Формальдегид	
Хлопрен	
Этилен	

Практика № 2. Основной органический синтез

**Вариант 1**

\_\_\_\_\_ **ФИО, Группа**

Привести уравнения реакций и условий, необходимых для осуществления превращений:

1) этилена в:

- а) винилацетат \_\_\_\_\_;
- б) окись этилена \_\_\_\_\_;
- в) полиэтилен \_\_\_\_\_;
- г) стирол \_\_\_\_\_;
- д) уксусную кислоту \_\_\_\_\_;
- е) этилбензол \_\_\_\_\_;
- ж) этиленгликоль \_\_\_\_\_;
- з) этиловый спирт \_\_\_\_\_;

2) пропилена в:

- а) полипропилен \_\_\_\_\_;
- б) окись пропилена \_\_\_\_\_;
- в) акрилонитрил \_\_\_\_\_;
- г) кумол \_\_\_\_\_;
- д) акриловую кислоту \_\_\_\_\_;
- е) изопропиловый спирт \_\_\_\_\_;

3) метана в:

- а) метилхлорид    ->метиленхлорид    ->хлороформ    ->ЧХУ  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_;
- б) сажу \_\_\_\_\_;
- в) формальдегид \_\_\_\_\_;
- г) ацетилен \_\_\_\_\_;

д) синильную кислоту \_\_\_\_\_;

е) сероуглерод \_\_\_\_\_;

ж) синтез-газ \_\_\_\_\_;

з) нитрометан \_\_\_\_\_;

4) ацетилен в:

а) бензол \_\_\_\_\_;

б) акриловую кислоту \_\_\_\_\_;

в) уксусную кислоту \_\_\_\_\_;

г) этиловый спирт \_\_\_\_\_;

д) акрилонитрил \_\_\_\_\_;

5) бензола в:

а) этилбензол \_\_\_\_\_;

б) кумол \_\_\_\_\_;

в) циклогексан \_\_\_\_\_;

г) нитробензол \_\_\_\_\_;

д) хлорбензол \_\_\_\_\_;

б) нафталина в:

а) фталевый ангидрид \_\_\_\_\_;

б) тетралин \_\_\_\_\_;

в) декалин \_\_\_\_\_.

### Практика № 3. Производство мономеров

В соответствии с конспектом лекции необходимо привести реакции получения основных мономеров и реакции получения из них целевых продуктов.

#### **Вариант 1**

\_\_\_\_\_  
ФИО, Группа

Осуществить превращения в ряду:

- 1) Этан → Этилен → Этанол → Этен → Хлорэтан → Бутан
- 2) Этилен → Дихлорэтан → Этиленгликоль
- 3) Пропан → Пропилен → Пропиленгликоль

|  
∨  
Уксусная кислота

- 4) 1,2-Дибромпропан → Пропилен → 3-Хлорпропилен →  
→ 1,2-Дихлорпропан → Пропин → 2,2-Дихлорпропан → Ацетон

## Практика № 4. Красители

Провести расчет выбираемости красителя, коэффициента экстинкции красителя *Прямой голубой 2С 110%* и сродства красителя к волокну. Необходимые исходные данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Варианты заданий

Вариант	D <sub>исх</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	Вариант	D <sub>исх</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>
1	0,23	0,090	0,085	0,090	6	0,25	0,075	0,080	0,075
2	0,25	0,095	0,080	0,085	7	0,23	0,070	0,085	0,080
3	0,27	0,090	0,075	0,080	8	0,21	0,075	0,090	0,085
4	0,29	0,085	0,070	0,080	9	0,23	0,080	0,095	0,080
5	0,27	0,080	0,075	0,085	10	0,25	0,085	0,090	0,095

### Методика расчета

При длине волны, равной 540 нм, и толщине кюветы 1 см были сняты электронные спектры поглощения приготовленных растворов красителя в 0,1 моль/л растворе NaOH, при длине волны 540 нм. Раствором сравнения служил 0,1 моль/л раствор NaOH. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Зависимость оптической плотности от концентрации в кислой и щелочной средах

Серия растворов краситель: раствор	Концентрация в щелочной среде $10^{-4}$ моль/л	Оптическая плотность красителя в щелочной среде
1/9	0,188	0,075
2/8	0,376	0,145
3/7	0,564	0,21
4/6	0,752	0,35
5/5	0,94	0,43
6/4	0,11	0,51
7/3	0,13	0,59
8/2	0,15	0,66
9/1	0,17	0,7

### Расчёт выбираемости красителя

3 образца ткани (одного состава) размером 10•10см, положили в колбы с 0,1 моль/л раствором NaOH. Все колбы поместили в термостат при  $t = 50^{\circ}\text{C}$

на время 10 минут. После растворы охладили. На фотоэлектроколориметре определили оптическую плотность исходных растворов. Определили оптическую плотность растворов красителя красителя в NaOH, при длине волны 540 нм.

$$D_{\text{исх}} = 0,22; \quad D_1 = 0,09; \quad D_2 = 0,095; \quad D_3 = 0,085;$$

$$D_{\text{ср}} = (D_1 + D_2 + D_3)/3 = (0,09 + 0,095 + 0,085)/3 = 0,09;$$

По калибровочному графику определили значение концентрации

$$C_{\text{исх}} = 0,51 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}; \quad C_{\text{ср}} = 0,22 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

$$\Delta C = C_{\text{исх}} - C_{\text{ср}} = 0,29 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Расчёт коэффициента экстинкции

Коэффициент экстинкции равен:

$$\varepsilon = \frac{D}{C} \cdot I$$

где  $C$  – концентрация красителя;  $D$  – оптическая плотность;  $I$  – толщина кюветы.

Для красителя в щелочной среде:  $D = 0,22$ ;  $C = 0,51 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $I = 1$  см.

$$\varepsilon = \frac{0,22}{0,51 \cdot 10^{-4}} \cdot 1 = 4314 \text{ л/моль} \cdot \text{см}.$$

Определение сродства красителя к волокну

Способность окрашивать текстильные материалы напрямую зависит от величины сродства к волокну, которое определяется по формуле:

$$-\Delta\mu = R \cdot T \cdot \ln \frac{\Delta C}{C_{\text{исх}}}$$

Чем выше сродство красителя к волокну, тем более он интенсивно он взаимодействует волокном и тем медленнее диффундирует. В то же время, чем выше сродство, тем эффективнее (полнее) он переходит из внешней фазы в волокно и образует более устойчивую окраску.

Сродство красителя *Прямой голубой 2С 110%* к хлопчатобумажной ткани в NaOH:

$$-\Delta\mu = 8,314 \cdot 343 \cdot \ln \frac{0,18 \cdot 10^{-4}}{0,55 \cdot 10^{-4}} = 3188,2 \text{ кДж/моль}$$

## Практика № 5. Душистые вещества

В соответствии с вариантом необходимо подготовить краткое сообщение по теме (табл. 4). В докладе отразить структурную формулу, систематическое и тривиальное название вещества, краткое описание его физических и химических свойств, характерный запах.

Таблица 4 – Варианты заданий

Вариант	Вещество	Вариант	Вещество
1	Ветинон	6	Жасмон
	Ванилин		Цикламенальдегид
2	линалоол	7	Цинтронеллол
	Цитраль		Фенилацетальдегид
3	Терпионеол	8	Мускус-кетон
	Коричный альдегид		Деканаль
4	<i>n</i> -Метоксиацетофенон	9	Гераниол
	Дамаскон		Изоамилацетат
5	Коричный спирт	10	Бензиловый спирт
	Гелиотропин		Ионон

Практика № 6. Особенности взаимодействия в системе эластомер – наполнитель

В соответствии с вариантом (табл. 5) необходимо определить величину эффекта Пейна и построить кривые зависимости модуля накопления  $\Delta G'$  от амплитуды деформации. Проанализировав полученные данные сделать вывод о степени взаимодействия полимер – наполнитель.

Таблица 5 – Варианты заданий

Амплитуда	Вариант 1			Вариант 2			Вариант 3			Вариант 4		
	К	1	2	К	1	2	К	1	2	К	1	2
0,04	60,49	107,67	76,71	66,54	118,43	84,38	63,52	113,05	80,55	69,56	123,82	88,22
1,502	73,33	121,18	81,76	80,66	133,30	89,94	76,99	127,24	85,85	84,32	139,36	94,03
3,137	63,12	86,35	68,38	69,43	94,98	75,22	66,28	90,66	71,80	72,59	99,30	78,64
4,991	52,52	70,10	55,88	57,77	77,11	61,47	55,15	73,61	58,68	60,40	80,62	64,27
7,13	43,43	57,48	46,20	47,78	63,22	50,82	45,61	60,35	48,51	49,95	66,10	53,13
9,661	36,53	47,96	38,68	40,19	52,76	42,55	38,36	50,36	40,61	42,01	55,16	44,48
12,758	31,22	40,63	32,79	34,35	44,69	36,07	32,79	42,66	34,43	35,91	46,72	37,71
16,751	26,70	34,87	28,14	29,37	38,36	30,96	28,03	36,62	29,55	30,70	40,10	32,36
22,379	22,72	29,80	24,13	24,99	32,78	26,54	23,85	31,29	25,34	26,12	34,27	27,75
32	17,96	23,48	19,18	19,75	25,83	21,10	18,86	24,65	20,14	20,65	27,00	22,06
Амплитуда	Вариант 5			Вариант 6			Вариант 7			Вариант 8		
	К	1	2	К	1	2	К	1	2	К	1	2
0,04	67,75	120,59	85,92	63,65	113,30	80,72	82,87	147,50	105,09	45,37	80,75	57,53
1,502	82,12	135,73	91,57	77,16	127,52	86,04	100,46	166,02	112,01	54,99	90,89	61,32
3,137	70,70	96,71	76,59	66,42	90,86	71,96	86,48	118,29	93,69	47,34	64,76	51,29
4,991	58,82	78,51	62,59	55,27	73,77	58,81	71,95	96,04	76,56	39,39	52,58	41,91
7,13	48,65	64,37	51,75	45,71	60,48	48,62	59,50	78,74	63,30	32,58	43,11	34,65
9,661	40,92	53,72	43,32	38,44	50,47	40,70	50,05	65,71	52,99	27,40	35,97	29,01
12,758	34,97	45,50	36,73	32,86	42,75	34,51	42,78	55,66	44,92	23,42	30,47	24,59
16,751	29,90	39,06	31,52	28,10	36,70	29,61	36,58	47,78	38,55	20,02	26,15	21,11
22,379	25,44	33,37	27,02	23,90	31,36	25,39	31,12	40,82	33,06	17,04	22,35	18,10
32	20,11	26,30	21,48	18,90	24,71	20,18	24,60	32,17	26,28	13,47	17,61	14,39
Амплитуда	Вариант 9			Вариант 10			Вариант 11			Вариант 12		
	К	1	2	К	1	2	К	1	2	К	1	2
0,04	85,29	151,81	108,16	87,85	156,37	111,41	71,96	128,08	91,26	52,93	94,21	67,12
1,502	103,39	170,87	115,29	106,49	175,99	118,74	87,23	144,16	97,26	64,16	106,04	71,54
3,137	89,00	121,75	96,42	91,67	125,40	99,31	75,09	102,72	81,35	55,23	75,55	59,84
4,991	74,06	98,84	78,80	76,28	101,81	81,16	62,48	83,39	66,48	45,96	61,34	48,90
7,13	61,24	81,04	65,14	63,08	83,47	67,10	51,67	68,37	54,96	38,00	50,29	40,43
9,661	51,51	67,63	54,54	53,06	69,66	56,17	43,46	57,06	46,01	31,97	41,97	33,84
12,758	44,03	57,28	46,24	45,35	59,00	47,62	37,15	48,33	39,01	27,32	35,55	28,69
16,751	37,65	49,17	39,68	38,78	50,65	40,87	31,76	41,48	33,48	23,36	30,51	24,62
22,379	32,03	42,02	34,02	32,99	43,28	35,04	27,02	35,45	28,70	19,88	26,07	21,11
32	25,32	33,11	27,05	26,08	34,10	27,86	21,36	27,93	22,82	15,71	20,54	16,78



## Библиографический список

1. Технология переработки нефти. Ч.1 под редакцией О.Ф.Глаголевой, В.М.Капустина. М.: КолосС, 2011.- 400 стр.
2. Технология переработки нефти. Ч.2 под редакцией В.М.Капустина, А.А. Гуреева. М.: КолосС, 2012.- 335 стр.
3. Золотухин В.А. Глубокая переработка тяжелой нефти и нефтяных остатков <https://neftegaz.ru/science/petrochemistry/331947-glubokaya-pererabotka-tyazheloy-nefti-i-neftyanykh-ostatkov/>
4. Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. пособие / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.: Наука: МАИК “Наука/Интерпериодика”, 2002.-696 с.: ил.
5. Бартенев Г.М., Зуев Ю.С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.: Химия, 1964. - 387 с.
6. Курс лекций по основам рецептуростроения резин <https://yagu.svfu.ru/mod/page/view.php?id=26330>
7. Флетчер У. П. и Гент А. Н. (1953). Нелинейность динамических свойств вулканизированных резиновых смесей, Пер. Inst. Rubber Ind. 29, pp 266–280
8. Пейн А. Р. (1962). Динамические свойства вулканизатов натурального каучука, содержащих сажу. Часть I, J. Appl. Polym. Sci. 6 (19), pp 57–63
9. Lion A., Kardelky C., Haupt P. (2003). О частотной и амплитудной зависимости эффекта Пейна: теория и эксперименты, Rubber Chemistry and Technology 76pp 533-547
10. Wang, M.J. (1999). Роль сети наполнителя в динамических свойствах наполненной резины. Rubber Chemistry and Technology, 72 (2), 430-448
11. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей. — 3 изд. — Москва: Химия, 1984. — 592 с

12. Перевалов В.П., Желтов А.Я. Химия и технология органических красителей. Цветность соединений 2-е изд., испр. и доп. Учебное пособие для бакалавриата и магистратуры. Юрайт, 2017. – 348 с
13. Райт Р. Х., Наука о запахах, пер. с англ., М., 1966
14. Войткевич С.А. 865 душистых веществ для парфюмерии и бытовой химии М.: Пищ. пром-сть, 1994. - 594 с.

Электронное учебное издание

Владимир Григорьевич **Кочетков**  
Дарья Алексеевна **Крюкова**

## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ И ПОЛИМЕРОВ**

*Учебно-методическое пособие*

*Электронное издание сетевого распространения*

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2023 г. Поз. № 14.

Подписано к использованию 20.10.2023. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 5,75.

Волгоградский государственный технический университет.  
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.  
404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.