

Лекція 8. Особливості технологічних процесів хімічної промисловості

Хімічна промисловість і її значення для народного господарства

Хімічна промисловість належить до основних областей народного господарства. На її підприємствах виробляють продукцію близько 50000 найменувань з порівняно невеликої кількості сировинних матеріалів.

Із всіх видів продукції хімічної промисловості найважливішими є мінеральні добрива, отрутохімікати, кислоти, луги, лаки, краски, синтетичні волокна, пластмаси, каучуки і т.п. Швидке зростання кількості населення земної кулі призвело до того, що стало неможливим виготовлення одягу і взуття лише з матеріалів рослинного і тваринного походження. Десятки видів хімічних волокон використовують для виготовлення одягу, а штучна шкіра та хутро замінили дефіцитні природні матеріали.

Хімічна переробка природних видів палива дає крім високомолекулярних з'єднань таку продукцію, як кокс, моторне паливо, змащувальні масла, горючі гази і велику кількість індивідуальних органічних речовин, без яких важко уявити всі інші області народного господарства. Так, без коксу неможливе існування сучасної металургії, а відповідно і залежних від неї областей народного господарства, наприклад машинобудування. Без моторного палива зупиниться авіаційний і автомобільний транспорт. Без органічних речовин, які отримують в процесі переробки твердих і рідких видів палива, неможливо отримати барвники, фарби, лаки, лікарські препарати тощо, необхідні у виробництві іншої продукції і в побуті.

З природних газів або твердих видів палива, води і повітря на хімічних заводах отримують аміак і азотну кислоту, які використовують для виробництва мінеральних добрив і різних синтетичних речовин.

Неможливо уявити собі виробництво мінеральних добрив, цвітних металів без сірчаної кислоти, її використовують текстильна, шкіряна, харчова і інші галузі промисловості. На транспорті використовують сірчаноокислі акумулятори.

Це лише кілька прикладів продукції хімічної промисловості та її використання.

Хімічна промисловість поділяється на окремі підгалузі.

1. Гірничо-хімічна промисловість. Займається видобутком мінеральної хімічної сировини і її підготовкою до переробки на інших (нехімічних) підприємствах.

2. Основна хімічна промисловість. Тут виробляють мінеральні добрива (тукова промисловість), сірчану кислоту (сірчаноокислотна промисловість), кальциновану соду (содова промисловість) і т.д.

3. Промисловість важкого органічного синтезу. Займається виробництвом ароматичних вуглеводнів, спиртів, кетонів, ефірів, миючих засобів і т.д.

4. Промисловість хімічних волокон. Займається виробництвом штучних волокон на основі целюлози (віскозний, ацетатний шовк) і синтетичних полімерних волокон (лавсан, нітрон і т.п.).

5. Промисловість спеціальних смол і пластичних мас, а також продуктів їхньої переробки.

6. Лакофарбова промисловість. Тут виробляють лаки, фарби, емалі.

7. Промисловість синтетичних барвників (аніліново – фарбова). Виробляє широкий асортимент синтетичних барвників для тканин, хутра, шкіри, а також пігменти для поліграфічної, лакофарбової, пластмасової та інших галузей промисловості.

8. Хіміко-фотографічна промисловість. Займається виробництвом різних світлочутливих матеріалів: фото- і кіноплівки, фотопластинок, фотопаперу тощо

9. Промисловість побутової хімії. Виробляє різні хімічні речовини, які застосовують в побуті: мило, миючі засоби, клей, дезинфікуючі речовини, аерозолі і т.п.

10. Хіміко-фармацевтична промисловість. Виробляє лікарські речовини, медичні препарати і т.п.

11. Нафтохімічна промисловість. Переробляє продукти нафтохімічної переробки і отримує синтетичні смоли, пластмаси, каучуки і т.п.

У хімічному виробництві важливе значення мають вид і якість застосовуваних вихідних матеріалів: сировини, напівфабрикатів, основних матеріалів і відходів інших виробництв.

Хімічна промисловість належить до переробної та використовує продукцію добувної промисловості (сировину) для її переробки методами хімічної технології.

Структура собівартості по статтям (співвідношення витрат) різна для окремих видів хімічних виробництв. Однак найбільшу частку витрат, як правило становить вартість сировини – 60-70%; на паливо і енергію припадає 10%; на заробітну плату – близько 4%; амортизацію – 3-4%. Тобто вартість хімічної продукції в першу чергу визначається вартістю сировини і енергії. Зниження собівартості досягається за рахунок раціонального і повного використання сировини, економного витрачання палива і електроенергії, підвищення продуктивності праці.

Хіміко-технологічний процес складається з 3 стадій: підготовки сировини (подрібнення, збагачення, фракціонування); хімічних перетворень (підведення реагентів в зону реакції, хімічні реакції, відведення продукції із зони реакції); і виділення цільових продуктів (ректифікація, абсорбція, адсорбція, кристалізація, випарювання).

Хімічні процеси можуть протікати в різних фазах: твердій, рідкій і газовій. Широко поширені гетерогенні – багатофазні процеси.

Неорганічні кислоти

З 22 видів неорганічних кислот в народному господарстві широко використовують сірчану, азотну, соляну і фосфорну. Саме тому їх і виробляють більше всіх.

Сірчана кислота H_2SO_4 . Серед мінеральних кислот, які виробляє хімічна промисловість, сірчана кислота за обсягом виробництва і

використання посідає перше місце. У світі її виробляють на сьогодні понад 150 млн. т. на рік. Вона належить до найсильніших і найбільш дешевих кислот.

Властивості сірчаної кислоти. Безводна сірчана кислота важка, безбарвна, масляниста рідина, змішується з водою і SO_3 (трьохокис сірки) в будь-якому співвідношенні, при температурі $20\text{ }^\circ\text{C}$ має густину 1830 кг/м^3 . Температура кипіння $296,2\text{ }^\circ\text{C}$, кристалізації $10,45\text{ }^\circ\text{C}$ (при атмосферному тиску). В процесі нагрівання вище $200\text{ }^\circ\text{C}$ розпадається:

Сірчана кислота має властивість забирати воду звідусіль, навіть з хімічних сполук, при цьому виділяється значна кількість тепла. У сірчаній кислоті добре розчиняється SO_3 . Такий розчин називають **олеумом**.

Сірчана кислота не димить, а концентрована не руйнує чорні метали.

Отримують кислоту двома способами: контактним (близько 90%) і баштовим. Зберігають сірчану кислоту в спеціальних складах в циліндричних сталевих резервуарах об'ємом до 1000 м^3 , концентровану кислоту в сталевих цистернах, зсередини освинцьованих або футованих кислототривкими матеріалами, перевозять – в сталевих цистернах і скляних бутлях.

Споживачі отримують баштову кислоту (74-75%), купоросне масло (90,5-92,5%), акумуляторну кислоту (92-94%), олеум низькоконцентрований, який містить 18,5-20 % вільного SO_3 і олеум висококонцентрований, в якому міститься $65 (\pm 1,5)\%$ вільного SO_3 .

Використання сірчаної кислоти. Важко знайти область промисловості, де не використовується сірчана кислота і її солі, їх застосовують майже у всіх сферах народного господарства. Найбільшими споживачами сірчаної кислоти є підприємства, на яких виробляють мінеральні добрива (наприклад, фосфорні), інші кислоти (виробництво концентрованої азотної кислоти), солі (мідний купорос). На виробництво мінеральних добрив витрачається майже половина сірчаної кислоти. У металообробній промисловості сірчану кислоту використовують для очищення поверхонь металевих виробів перед нанесенням декоративно-захисних покриттів (наприклад, лакове, цинкове, нікелеве, хромове), її використовують у виробництві вибухових речовин, штучних і синтетичних волокон (наприклад, віскозне волокно, штучний шовк, капролактамі). Велика кількість сірчаної кислоти витрачається на очищення нафтопродуктів. У харчовій промисловості сірчану кислоту використовують для виробництва крохмалю, патоки та іншої продукції. Транспорт користується свинцевими сірчано-кислотними акумуляторами. За допомогою сірчаної кислоти регенерують іоніти, якими очищають воду на теплових електростанціях.

Азотна кислота HNO_3 . За значенням і масштабами використання в народному господарстві азотна кислота займає друге місце після сірчаної.

Властивості азотної кислоти. Безводна азотна кислота при нормальній температурі є безбарвною рідиною, яка димить на повітрі. При температурі 15 °С її щільність становить 1520 кг/м³, замерзає при -41 ° С. Жовтуватий колір кислоті надає діоксид азоту, який виділяється на світлі в процесі нагрівання:

Азотна кислота є сильним окиснювачем. У процесі взаємодії з металами виділяється не водень, як має місце в разі дії соляної або сірчаної кислот, а NO і NO₂.

Концентровану азотну кислоту зберігають і перевозять в резервуарах і цистернах, виготовлених з алюмінію, слабку 45-60% - з нержавіючої сталі, і скляних бутлях. Поверхня алюмінію захищена від дії кислоти тонким корозійностійким шаром оксиду алюмінію.

Оксиди азоту і азотна кислота належать до речовин з сильними отруйними властивостями; допустимий вміст оксидів азоту в повітрі не повинен перевищувати 0,1 мг/м. При попаданні на шкіру кислота викликає опіки.

Промисловість виробляє розбавлену азотну кислоту, яка містить 45-60% HNO₃ і концентровану, яка містить 97-98% HNO₃.

Використання азотної кислоти. Основним споживачем розведеної азотної кислоти є виробництво мінеральних добрив, що містять азот. Це калієва, натрієва і аміачна селітри, комплексні мінеральні добрива.

Концентрована азотна кислота використовується для виробництва вибухових речовин, пластмас, барвників, нітролаків та інших органічних поєднань. Частина азотної кислоти йде на виробництво сірчаної кислоти нітрозним способом. Використовують азотну кислоту також як реактив в хімічних лабораторіях.

Соляна кислота HCl. Це безбарвна рідина з різким запахом, має щільність 1180 кг/м³. Соляна кислота належить до сильних кислот. Вона має високу хімічну активність, руйнує всі метали, крім платини і золота.

Згідно зі стандартами соляну кислоту виробляють з концентрацією HCl 19-38%.

Використання соляної кислоти. У промисловості соляну кислоту використовують у виробництві хлоридів металів, гальванопластики, гідрометалургії для виробництва металів (платини, золота, срібла), в процесі пайки і лудіння металів, виготовлення нафтових свердловин, гідролізу крохмалю, для очищення парових котлів від накипу, в процесі виробництва анілінових барвників, оцтової кислоти, активованого вугілля, дублення і фарбування шкіри, в побуті і т.п.

Луги і соди

Лугами і содою називають розчинні у воді гідроксиди аміаку, лужних і лужноземельних металів, а також вуглекислі солі лужних металів.

У промисловості найбільше виробляють, а відповідно і використовують кальциновану соду, харчову соду, каустичну соду і аміачну воду.

Кальцинована сода Na_2CO_3 . Це легкорозчинний білий кристалічний порошок. Виробляють кальциновану соду за способом французького інженера Сольве. Відповідно до цього способу водний розчин кухонної солі насичують аміаком, а потім вуглекислим газом. В процесі взаємодії цих речовин в осад випадає гідрокарбонат натрію:

Продукти реакції відокремлюють і гідрокарбонат натрію прокалюють (кальцинують). В процесі кальцинації отримують кальциновану соду:

Промисловість виробляє технічну, фотографічну і оптичну кальциновану соду. Між собою вони відрізняються ступенем чистоти.

Кальциновану соду використовують для виробництва оптичного і вакуумного скла, їдкою натрію, мила, в текстильній, целюлозно-паперовій, лакофарбовій, шкіряній промисловості, а також для побутових потреб.

Каустична сода NaOH . Її ще називають гідроксид натрію, їдкий натр. Це біла кристалічна речовина з температурою плавлення $321\text{ }^\circ\text{C}$ і кипіння – $+1378\text{ }^\circ\text{C}$. На повітрі каустична сода швидко поглинає вологу і вуглекислий газ. Тому для її збереження і перевезення необхідна водонепроникна тара. Виготовляють каустичну соду електролізом водного розчину хлориду натрію.

Каустичну соду використовують у виробництві штучних волокон, мила, синтетичних барвників, текстильній промисловості, металургії для виробництва металевого натрію, виробництві паперу, для очищення нафтопродуктів (бензину, керосину) і т.п.

Харчова сода NaHCO_3 . Це проміжна продукція, яку отримують в процесі виробництва кальцинованої соди.

Очищений гідрокарбонат натрію використовують у харчовій промисловості, медицині, вогнегасниках, для побутових потреб і т.п. До гідрокарбонату натрію, який використовують у харчовій промисловості та медицині, ставлять високі вимоги: відсутність солей аміаку, важких металів і миш'яку.

Мінеральні добрива

Для нормального росту і розвитку рослин необхідно, щоб в ґрунті була достатня кількість азоту, фосфору, калію, кальцію, магнію, заліза, бору, йоду,

цинку, молібдену, марганцю, міді і т.п. Брак, як і надлишок цих елементів в ґрунті, впливає на розвиток рослин, а через них і на людський організм.

Мінеральними добривами називають солі, які містять елементи, необхідні для нормального росту рослин.

Мінеральні добрива вносять в ґрунт для отримання стійких і якісних врожаїв сільськогосподарських культур. За рахунок внесення мінеральних добрив в ґрунт урожай сільськогосподарських культур підвищується на 50-70%. Крім того, вони покращують якість продукції – підвищують вміст цукру в цукрових буряках і винограді, крохмалю в картоплі, білка в зерні, підвищують міцність волокон льону, коноплі та бавовни. Поряд з цим мінеральні добрива підвищують стійкість рослин до посухи, холоду і хвороб.

Сировина для виробництва мінеральних добрив – природні мінерали, відходи хімічної та металургійної промисловості. Мінеральні добрива виробляють з природних фосфатів, солей калію, магнію і т.п. Джерелом сировини для виробництва азотних добрив є атмосферний азот.

Класифікація мінеральних добрив

В основу класифікації мінеральних добрив покладені такі ознаки: агрегатний стан, склад, фізико-хімічні властивості і т.п.

За агрегатним станом добрива поділяють на рідкі та тверді. До рідких добрив належить аміачна вода. Тверді добрива виробляють у вигляді гранул і дрібних кристалів.

Дрібнокристалічні добрива мають ряд недоліків: легко вимиваються водою, злежуються під час зберігання і т.п.

Гранульовані добрива мають достатню механічну міцність, повільно розчиняються в ґрунтових розчинах, їх можна вносити в ґрунт разом з насінням, тобто механізованим способом, який забезпечує підживлення сільськогосподарських рослин, а не бур'янів. Крім того, такий спосіб внесення добрив зменшує витрати.

За складом (видом живильного елемента) мінеральні добрива поділяють на фосфорні, азотні, калійні і т.д. (табл. 1).

Добрива, які містять один поживний елемент, називають простими: наприклад, карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (живильний елемент – азот); хлористий калій KCl (живильний елемент – калій). Якщо живильних елементів два і більше, добрива називають комплексними, наприклад амофоска має три живильних елементів: азот, фосфор і калій.

В окрему групу виділено мікродобрива. Вони містять елементи, необхідні для росту рослин – бор, марганець, цинк, мідь, молібден і т.п. Кількість цих елементів в добривах надзвичайно мала.

За вмістом живильних елементів добрива поділяють на звичайні і концентровані, до останніх належать добрива, які містять понад 30% поживних речовин, наприклад карбамід.

Таблиця 1 –

Добрива	Основні компоненти	Вміст живильних елементів, %
Фосфорні		
Фосфоритне борошно		16-35
Суперфосфат простий		14-21
Суперфосфат подвійний		40-50
Преципитат		27-46
Шлаки металургійні (мартенівські)		14-20
Азотні		
Аміачна вода		16,5-20,5
Аміачна селітра		32-35
Карбамід (сечовина)		46-46,6
Сульфат аміаку		19,5-21
Калійні		
Хлорид калію		38-52
Сульфат калію		46-52
Комплексні		
Амофос, діамфос		11-14 N; 46-55 P ₂ O ₅
Калієва селітра		13,8 N; 46,5 K ₂ O
Амофоска		8-12 N; 10-24 P ₂ O ₅ ; 15-24 K ₂ O ₅

За фізико-хімічними властивостями. Це, перш за все – за ступенем розчинності в ґрунтах. За цією ознакою мінеральні добрива поділяють на водорозчинні та розчинні в ґрунтових кислотах. Всі азотні і калійні добрива розчинні у воді. Вони легше засвоюються рослинами, але швидше вимиваються з ґрунтів дощовими і ґрунтовими водами та відповідно частину їх використовують нераціонально. До розчинних в ґрунтових кислотах належать деякі фосфорні добрива. Вони повільніше засвоюються рослинами, але довше затримуються в ґрунті.

Фосфорні добрива

Живильним елементом в цих добривах є фосфор, який рослини засвоюють у вигляді P₂O₅. До фосфорних добрив належать фосфоритне борошно, суперфосфат, преципітат, металургійні шлаки, деякі з них містять до 50% поживного елементу. Фосфорні добрива мають різну розчинність в

грунтових розчинах, а звідси відповідно по-різному засвоюються. Найкраще розчиняється в ґрунтових розчинах подвійний суперфосфат, важкорозчинним є фосфоритне борошно. Добре розчинні мінеральні добрива виробляють у вигляді гранул, задовільно і важкорозчинні – у вигляді порошків.

Сировиною для виробництва служать апатити і фосфорити, широко поширені в природі. Отримують добрива розкладанням апатитів або фосфоритів сірчаною кислотою (простий суперфосфат):

розкладанням фосфатної сировини фосфорною кислотою (подвійний суперфосфат):

У виробництві суперфосфату найбільшу частку (93-96%) становить вартість сировини, як і у виробництві всіх мінеральних добрив.

Азотні добрива

Живильним елементом в цих добривах є азот. Рослини споживають азот лише у вигляді сполук. Азотні добрива добре розчиняються в ґрунтових розчинах, гігроскопічні. Порівняно з іншими видами добрив їх виробляють найбільше. Представниками азотних добрив є аміачна вода (розчин аміаку у воді), аміачна селітра, карбамід (сечовина), сульфат амонію (див. табл. 1).

Отримують синтетичним шляхом на основі аміаку і азотної кислоти.

Аміачною водою називають водний розчин аміаку NH_3 у воді, яка містить до 20,5% азоту. Це найдешевше азотне добриво, оскільки не треба переробляти аміак, виробляти азотну кислоту; відпадає потреба гранулювати, висушувати і пакувати добрива у водостійку тару.

До місця використання (поля, городи) аміачну воду перевозять в цистернах.

Аміачною селітрою NH_4NO_3 називають білу кристалічну речовину, яка містить до 35% азоту.

Аміачну селітру використовують для підживлення майже всіх сільськогосподарських культур на всіх ґрунтах. Вона добре розчиняється у воді і вимивається дощами з ґрунту часто ще до засвоєння її рослинами, тим самим, забруднюючи воду, яка стікає з полів у водойми, а відповідно гинуть живі організми.

Для затримання процесу розчинення гранул (на місяць – два) вчені Харкова запропонували "одягнути" їх в спеціальний одяг (плівку), яка виконує роль мембрани, тобто пропускає лише певну кількість іонів селітри.

Використання "одягнених" гранул аміачної селітри порівняно зі звичайними має такі переваги: зменшується кількість внесення добрив,

одночасно економляться трудові ресурси та техніка, збільшується врожайність сільськогосподарських культур. Наприклад, урожай озимої пшениці зріс на 9 ц/га.

Виробляють аміачну селітру у вигляді гранул. Для зменшення витрат на перевезення сировини аміачну селітру виробляють на одних і тих же заводах, що і азотну кислоту і аміак, оскільки вони є сировиною для її виробництва – нейтралізацією аміаком розведеної азотної кислоти:

Технологічний процес виробництва включає стадії: нейтралізація азотної кислоти газоподібним аміаком; упарювання розчину нітрату амонію до плаву, що містить 98-99% NH_4NO_3 у воді; гранулювання плаву.

Витрати на сировину і основні матеріали становлять 85%, на допоміжні – 5%, енергії – 5%, заробітну плату – 0,3%. Інші витрати складають 4,7%. Як бачимо, найбільші витрати йдуть на сировину і основні матеріали.

Карбамідом (сечовиною) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ називають кристалічну речовину білого або жовтуватого кольору, яка дуже добре розчиняється у воді і містить до 46,6% азоту.

Карбамід – висококонцентроване азотне добриво, крім того, є сировиною для виробництва високомолекулярних сполук та фармацевтичних препаратів. На відміну від аміачної селітри карбамід не вибухає на повітрі і менш гігроскопічний, що знижує вимоги до його збереження.

Сировиною для виробництва карбаміду є аміак і двоокис вуглецю:

Процес ведуть під тиском 18-20 МПа і температурі 180-200 °С. Технологічний процес виробництва включає: синтез карбаміду, розкладання побічних продуктів і відділення непрореагованих газів, упарювання розчину карбаміду до плаву, гранулювання плаву. Собівартість 1 т азоту в карбаміді трохи вище, ніж в аміачній селітрі. Проте витрати на зберігання і транспортування карбаміду нижчі, ніж для аміачної селітри. Крім того, в карбаміді вищий вміст азоту. Отже, витрати на виробництво карбаміду окупаються при його використанні.

Калійні добрива (сульфати, хлориди, карбонати та інші солі калію)

Калій необхідний для фотосинтезу і росту рослин, формування стебла. Він підвищує цукристість плодів і овочів, надає їм аромат. З усіх видів калійних добрив 90% становить хлорид калію KCl . Його отримують з сильвініту ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) методом розчинення і роздільної кристалізації, а також флотацією сильвінітової руди.

Флотація проводиться в насичених сольових розчинах, оскільки калійні руди складаються з водорозчинних мінералів. Застосовують різні флотореагенти в залежності від складу руди і кількості глинистих домішок. В

процесі флотації розділяється концентрат (92-95% KCl) і флотаційні хвости – осад (в основному NaCl, глинисті шлами і до 2% KCl).

Метод розчинення і роздільної кристалізації заснований на різній розчинності KCl і NaCl при нагріванні. В інтервалі температур 0 – 100 °C розчинність NaCl майже постійна, а KCl помітно збільшується. Технологічна схема полягає в наступному: обробка подрібненого сильвініту гарячим розчином, насиченим NaCl, при цьому з сильвініту в розчин переходить KCl, а NaCl майже повністю залишається в осаді; відділення гарячого розчину, насиченого KCl і освітлення його від дрібних твердих частинок; охолодження розчину з кристалізацією KCl; відділення кристалів KCl; нагрівання розчину і повернення його на обробку нових партій сильвініту.

Для деяких культур (льон, виноград, цукровий буряк, картопля, цитрус і т.п.) необхідні безхлорні калійні добрива: технічний сульфат калію K_2SO_4 , одержуваний з полімінеральних руд, що містять K_2SO_4 , Mg_2SO_4 , KCl, $MgCl_2$ та інші сполуки.

Комплексні добрива

Внаслідок різноманітності ґрунтово-кліматичних умов і сільськогосподарських культур виникає постійна потреба у виробництві комплексних мінеральних добрив з різним вмістом азоту, фосфору, калію. Комплексні добрива мають таке співвідношення поживних елементів: $N:P_2O_5:K_2O = 1:1:1; 1:1:1.5; 1:1.5:1; 1:2.5:0$ і т.д.

Комплексні добрива поділяють на змішані і складні.

Змішані добрива отримують механічним перемішуванням простих мінеральних добрив, **складні** – в процесі хімічної взаємодії вихідних речовин, наприклад, виробництво амофосу:

Під час виготовлення комплексних добрив до складу сировини додають мікроелементи (B, Mn, Cu, Zn, Mo і т.д.), які істотно впливають на врожайність сільськогосподарських культур, особливо таких як цукровий буряк, льон, кукурудза тощо.

Комплексні добрива випускають у вигляді гранул. Використання комплексних добрив дає більший економічний ефект, ніж використання простих, цього ефекту досягають за рахунок скорочення витрат на упаковку, транспортування, зберігання і внесення мінеральних добрив в ґрунт, а також за рахунок того, що рослини повніше засвоюють поживні речовини в комплексі, ніж окремі елементи.

У наш час створюють нові види комплексних добрив на основі відомих: гранули комплексних добрив покривають полімерною плівкою, яка містить різні фізіологічні активні речовини.

Високомолекулярні сполуки – полімери

Високомолекулярні сполуки / ВМС / завжди мали велике значення в життєдіяльності людини. Спочатку використовували високомолекулярні сполуки природного походження (льон, конопля, бавовна, шкіра, шерсть і т.п.), а на початку ХХ ст. почали виробляти синтетичні.

Синтетичні ВМС утворюються внаслідок хімічної взаємодії великої кількості вихідних молекул, які називають мономерами. Назва ВМС походить від назви вихідних речовин – мономерів, до яких додають слово "полі", що в перекладі з грецького в складних словах означає "багато". Наприклад, поліетилен виробляють з етилена.

До перших синтетичних ВМС належить бакеліт (фенолформальдегід, 1907 р.), синтетичний каучук (1910 р.). Промислове виробництво хімічних волокон почалося лише в 50-х роках. На сьогодні відомо понад 10000 назв ВМС.

Високомолекулярні сполуки мають універсальні властивості. Вони можуть бути м'якими або твердими, прозорими або непрозорими для світла. Ці сполуки об'єднують такі властивості, як висока міцність при малій щільності, висока корозійна стійкість з твердістю, еластичність з теплоізоляцією і т.п. Крім того, вони мають високу технологічність. У народному господарстві все більш широко використовують природні і синтетичні ВМС: пластмаси, каучуки і гуми, хімічні волокна, штучні шкіри і хутра, плівки, лаки, клей і т.п. З пластмас виробляють конструкційні матеріали, тару, ізоляцію, штучну шкіру, ними захищають металеві вироби від дії корозійних середовищ. Синтетичні каучуки використовують для виробництва гуми, з якої виготовляють колісні шини, конвеєрні доріжки, взуття, рукавиці тощо. Із синтетичних волокон виготовляють тканини, хутро та ін.

Будова і властивості високомолекулярних сполук

Молекули простих речовин, до яких належать аргон, водень, вода, луги, кислоти і т.п., складаються з одного або декількох атомів. Високомолекулярні сполуки належать до складних речовин, їхні молекули містять сотні і навіть тисячі атомів. Вони мають високу молекулярну масу.

Молекули високомолекулярних сполук називають макромолекулами.

Макромолекули складаються з великої кількості елементарних структурних ланок, з'єднаних хімічними зв'язками в ланцюги. Кількість ланок у кожній макромолекулі може змінюватися, тому молекулярна маса окремих молекул також може змінюватися. Величина молекули впливає на властивості речовини. Наприклад, якщо молекула складається з двох елементарних ланок $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, то речовина є безбарвним газом, який називають етиленом. Якщо в молекулі таких ланок 20, то утворена речовина є рідиною, яка має мастильні властивості. Збільшення числа ланок до 1500-2000 призведе до утворення еластичного матеріалу, з якого можна виготовляти плівки, еластичні труби, пляшки. Зрештою, якщо довжина

ланцюга складається з 5000-6000 ділянок, то утворюється твердий поліетилен (-CH₂-CH₂-), з якого можна виробляти тверді труби, міцні нитки і т.п.

Кількість елементарних ланок в молекулі позначають буквою n і називають коефіцієнтом полімеризації.

Коефіцієнт полімеризації складає від декількох тисяч до декількох десятків, а іноді й сотень тисяч.

За структурою внутрішньої будови ВМС є аморфними речовинами або одночасно мають аморфні і кристалічні області.

Високомолекулярні з'єднання важко або зовсім нерозчинні. Важкорозчинні ВМС спочатку набухають, потім молекули розчинника проникають в масу полімеру. Отримані розчини мають велику в'язкість. Зі збільшенням молекулярної маси полімеру розчинність його знижується.

Високомолекулярні сполуки не мають певної температури плавлення: в процесі нагрівання розм'якшуються, іноді плавляться, а іноді розкладаються, не плавлячись. Чим більша молекулярна маса молекули ВМС, тим вища температура її розм'якшення і плавлення.

Фізико-механічні властивості ВМС залежать від будови макромолекули і температури. При низьких температурах енергія міжмолекулярної взаємодії більша і після зняття навантаження деформація швидко зникає. З підвищенням температури виникає пластична деформація.

Класифікація високомолекулярних сполук

Високомолекулярні сполуки класифікують за такими ознаками: походження, хімічний склад основного ланцюга, структура макромолекули, відношення до температури, спосіб виробництва і т.п.

1. За походженням ВМС поділяють на природні і хімічні. Хімічні ВМС поділяють на штучні і синтетичні.

Природні ВМС відомі людині з давніх-давен. До них належать деревина, льон, конопля, бавовна, шерсть, шовк, шкіра, крохмаль, білки, каучук, бітуми і т.п.

Штучні високомолекулярні сполуки вилучають з речовин природного походження. Наприклад, з деревини виробляють целюлозу, з нафти – парафін, з каучуконосних рослин (дерево гівея, кок-сагиз) – природний каучук і т.п.

Синтетичні ВМС отримують внаслідок хімічних перетворень низькомолекулярних речовин.

2. За хімічним складом основного ланцюга всі ВМС поділяють на два великі класи: карболанцюгові, основний ланцюг яких складається лише з атомів вуглецю, наприклад, поліетилен (-CH₂-CH₂-)_n і гетероланцюгові, в основному ланцюзі яких крім атомів вуглецю містяться атоми кисню, азоту, сірки, кремнію і т.п., наприклад целюлоза (C₆H₁₀O₅).

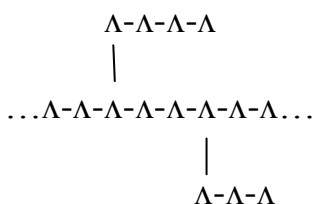
3. За структурою макромолекули ВМС поділяють на лінійні, розгалужені і тривимірні.

Якщо атоми в молекулі розташовані у вигляді довгого ланцюга, то такі ВМС називають лінійними. Довжина макромолекули значно перевищує її діаметр:

де - елементарна ланка.

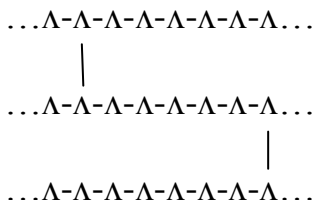
До лінійних полімерів належать целюлоза, природний каучук, поліефіри, поліаміди і т.п.

Високомолекулярні сполуки, макромолекули яких мають відгалуження від основного ланцюга, належать до розгалужених:



Таку форму молекули мають, наприклад, крохмаль, поліметакрилат.

Якщо лінійні і розгалужені полімери при певних умовах хімічно з'єднати між собою за допомогою містків, які складаються із атомів або груп атомів, то утворюються молекули з тривимірною просторовою структурою (гума, формальдегіди):



За фізичними властивостями ВМС поділяють на термопластичні і терморективні.

Термопластичні ВМС з підвищенням температури розм'якшуються, стають пластичними, а під час охолодження повертаються в твердий стан, зберігаючи всі свої властивості. Такі властивості мають, наприклад, поліаміди.

Терморективні ВМС в процесі нагрівання переходять у в'язкотекучий стан, а потім при цій же температурі внаслідок реакції змінюють внутрішню будову (утворюється тривимірна структура), тверднуть і стають неплавкими і нерозчинними. До терморективних ВМС належать фенол-формальдегіди, карбаміди і т.п.

Реакції утворення високомолекулярних сполук

Синтетичні ВМС отримують з мономерів різними способами. У промисловості найпоширеніші полімеризація, сополімеризація і поліконденсація.

Полімеризацією називають процес утворення ВМС, при якому молекули мономера, які мають реакційні подвійні зв'язки, з'єднуються в більші молекули полімеру без виділення побічної продукції:

Відбувається розрив подвійного зв'язку або циклів.

Полімеризацією отримують поліетилен, полістирол, вініпласт, фторопласти, поліакрилати і т.п.

Перехід мономерів в полімери відбувається мимовільно або під впливом ініціатора (каталізатора) або багатого енергією випромінювання (γ -промені, світлові і рентгенівські промені, струми високої частоти і т.п.). На процес полімеризації значно впливає температура.

Полімеризацію проводять трьома основними способами: у водних емульсіях, масі і розчинах.

Сополімеризацією називають процес утворення ВМС, при якому взаємодіють молекули двох або більше різних мономерів з утворенням полімеру.

Утворюються ВМС з мономерів без виділення побічної продукції. Сополімери об'єднують властивості двох або більше полімерів. Сополімеризацією отримують, наприклад, бутадієнстирольний каучук:

Бутадієн

Стирол

Каучук

Поліконденсацією називають процес утворення ВМС з однакових або різних мономерів, який супроводжується виділенням побічної продукції (води, аміаку, хлористого водню і т.п.).

Прикладом реакції поліконденсації є виробництво фенолформальдегідної смоли з фенолу C_6H_5OH і формальдегіду CH_2O :

Поліконденсацію проводять в розчині, розплаві і на поверхні двох фаз. Високомолекулярні сполуки, отримані поліконденсацією, можуть мати як

лінійну (поліаміди, поліефіри і т.п.), так і тривимірну будова (амінопласти, фенопласти і т.п.).

Сировина для виробництва ВМС

Для виробництва ВМС використовують мономери, які отримують в процесі переробки рослинної і мінеральної сировини. До рослинної сировини належать зернові культури, картопля, деревина тощо. Основу мінеральної сировини складають нафта, газ і продукти їхньої переробки, а також сірка, оксиди металів, хлор, сірчана і азотна кислоти і т.п.

Останнім часом все ширше використовують сировину мінерального походження і менше – рослинного. В майбутньому сировина рослинного походження, особливо харчова, буде вилучена зовсім, а розшириться використання сировини, яку отримують в процесі переробки вугілля і нафти.

У процесі коксування вугілля отримують бензол, фенол, етилен, нафталін. Переробляючи нафту, газ і продукти їхньої переробки, отримують метан, етан, бутан, пропан, бензол, фенол, аміак, метанол, ацетон, і т.п., що і є сировиною для виробництва ВМС.

Пластмаси

Загальні відомості про пластмаси

Пластмасами називають природні чи синтетичні високомолекулярні сполуки або їхні композиції з органічними і неорганічними речовинами, здатними під впливом температури і тиску приймати задану форму і зберігати цю форму після охолодження і припинення дії сили.

Пластмаси, які є важливими конструкційними матеріалами, широко використовують в машино- і приладобудуванні, електро- і радіотехніці, легкій, харчовій та хімічній промисловості, будівництві, медицині та інших галузях народного господарства. Таке широке використання пластмас обумовлено їхніми властивостями. Вони легкі, деякі з них мають високу міцність, корозійну стійкість, оптичну прозорість і т.п. З пластмас виробляють тиском і литтям. Завдяки малій щільності пластмас їх використовують в авіа-, авто-, ракето- і суднобудуванні. Пластмаси, які мають високу хімічну стійкість, наприклад полівінілхлорид і фторопласт, використовують в хімічному машинобудуванні, для захисту металів від корозії в агресивних середовищах.

Пластмаси мають низьку теплопровідність (в 70-200 разів нижчу, ніж сталь), тому їх використовують для теплоізоляції. Деякі пластмаси мають високу морозо- і теплостійкість, наприклад фторопласти можуть витримувати температуру від -260 до +260 °С. Мають пластмаси також хороші оптичні властивості. До таких пластмас належать поліметилметакрилат, полістирол і ін.

Тим не менше, пластмаси не позбавлені недоліків: низька теплостійкість, теплопровідність, незначна твердість, а також швидке старіння.

Класифікація пластмас

Пластмаси класифікують за певними ознаками.

За складом пластмаси поділяють на прості, складні і композиційні.

Прості пластмаси складаються лише з полімеру (наприклад, поліетилен $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$ і полістирол $(-\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{CH}_2 -)_n$).

Складні і композиційні пластмаси багатокомпонентні: крім полімеру вони містять наповнювачі, пластифікатори, барвники та інші добавки, рівномірно розподілені в полімері (зв'язці).

Полімер служить основою пластмаси і визначає основні властивості композиції. Допоміжні компоненти можуть істотно змінити властивості полімеру: щільність, міцність, електричну провідність і теплопровідність і т.п.

Наповнювачі за походженням поділяють на органічні (деревне борошно, целюлоза та ін.) і неорганічні (азбестове волокно і тканини, скляне волокно і тканини, каолін, вапно та ін.); за структурою – на волокнисті, зернисті, порошкові і газові. До волокнистих наповнювачів належать скляне і бавовняне волокно, папір, тканини тощо, до порошкових – деревне борошно, кварцовий порошок, сажа, графіт і ін. (підвищують теплостійкість і твердість виробів, зменшують пористість і гігроскопічність пластмаси); до газових – азот, аміак і т.д. (роблять пластмаси легшими).

Наповнювачі дешевші, ніж полімери, що знижує вартість виробів.

Пластифікатори надають полімеру пластичність, водо- і морозостійкість. Вони знижують температуру розм'якшення термопластичних смол, що сприяє формуванню виробів. Як пластифікатори використовують речовини, хімічно інертні до інших складових (гліцерин, олеїнова кислота, ефіри і т.д.).

Барвники надають пластмасам забарвлення. Для цього використовують органічні і мінеральні речовини, які зберігають забарвлення, як у процесі формування виробів, так і під час їхньої експлуатації. У виробництві пластмас використовують також інші допоміжні компоненти.

По реакції утворення полімерів пластмаси поділяють на полімеризаційні і поліконденсаційні. Найбільше значення в світовому виробництві мають перші.

Полімеризаційні пластмаси отримують полімеризацією, під час якої з молекул мономера, який має реакційноздібний подвійний зв'язок, мимовільно або під впливом каталізатора або випромінювання високої енергії утворюється полімер. Процес полімеризації відбувається без виділення побічних речовин.

З полімеризаційних пластмас широко застосовують (а відповідно і більше виробляють) поліетилен, полістирол, фторопласт, поліакрилати і т.п.

Поліетилен $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$ отримують полімеризацією етилену $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ як при високому тиску (100 МПа) в газовій фазі, так і при низькому тиску в розчині:

Поліетилен – це тверда, біла, жирна на дотик речовина, яка злегка просвічується, його переробляють у виробі способами екструзії (видавлювання), литтям під тиском, пресуванням, зварюванням тощо. Поліетилен легко обробляється різальними інструментами.

Винятково високі діелектричні властивості поліетилену обумовлюють його широке застосування для виготовлення кабельної ізоляції, а також деталей радіо-, телевізійних і телеграфних установок.

Внаслідок водонепроникності і хімічної стійкості (при температурі до 60 °С він стійкий проти дії соляних, сірчаної, азотної кислот, розчинів лугів і багатьох органічних розчинників) поліетилен застосовують для виготовлення деталей хімічної апаратури, плівки для збереження харчових продуктів і т.п.

На повітрі поліетилен стійкий при температурах від +60 до -60 °С. В процесі нагрівання до температури 300 °С поліетилен розплавляється і переходить в газовий стан.

Полістирол ($-C_6H_5-CH=CH_2-$)_n отримують полімеризацією стиrolу $C_6H_5-CH=CH_2$:

Полістирол водостійкий, має високі діелектричні властивості, хімічно інертний. Під час витримки у воді протягом 300 год. він вбирає лише 0,05% вологи. Полістирол має високу прозорість, світло- і морозостійкість. З нього виготовляють деталі радіо- і електроапаратури, хімічної апаратури, лабораторного посуду литтям під тиском і екструзією.

Недолік полістиролу полягає в малій теплостійкості.

Фторопласти – похідні етилену $CH_2=CH_2$, де всі атоми водню заміщені галогенами (хлором або фтором). У разі заміни водню фтором утворюється з'єднання, яке називають тетрафторетиленом $CF_2=CF_2$. Полімеризуючи тетрафторетилен, отримують політетрафторетилен:

У техніці політетрафторетилен називають просто фторопласт-4. Це білий порошок, який в процесі нагріванні не розм'якшується, а при температурі 327 °С спікається і переходить з кристалічного в аморфний стан: в разі подальшого нагрівання залишається твердим до температури 415 °С, після чого розпадається.

Фторопласт-4 не змочується водою, має високі діелектричні властивості, а по хімічній стійкості перевищує навіть благородні метали.

Вироби з порошку фторопласт-4 виготовляють холодним пресуванням, вальцюванням, потім спікають при температурі ~ 375 °С. Деталі із фторопласта-4 можна склеювати і зварювати.

З фторопласта-4 роблять деталі електро- і радіотехніки, хімічної апаратури (крани, труби); ним ізолюють високочастотні кабелі, які працюють при підвищених температурах.

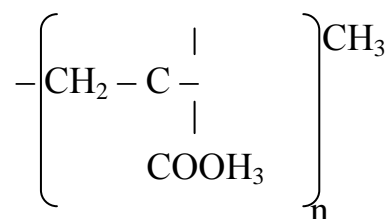
Якщо в етилені три атома водню замінити атомами фтору, а четвертий атомом хлору, то будемо мати з'єднання трифторхлоретилену $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$. Полімеризуючи це з'єднання, отримують політрифторхлоретилен, який називають фторопласт-3:

Вироби з фторопласту-3 на вигляд подібні до напівпрозорого рогового матеріалу.

Фторопласти мають високі діелектричні властивості, тепло-, морозо- і хімічно стійкі. Незважаючи на високу собівартість їх широко використовують в ракето-, авіа- і суднобудуванні, хімічному машинобудуванні, приладобудуванні, для захисту металевих виробів від корозії і т.п.

Поліакрилати. До цієї групи пластмас належать полімери на основі акрилової кислоти $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ і її похідних.

Найбільшого значення придбав поліметилметакрилат (органічне скло):



Органічне скло має високу прозорість, пропускає ультрафіолетові промені, має високий коефіцієнт заломлення, легше звичайного скла. Його застосовують в машинобудуванні, електротехніці, медицині.

За останні роки ряд полімеризаційних пластмас поповнили формальдегіди й сополімери формальдегідів.

Поліформальдегід $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ отримують полімеризацією газового формальдегіду $\text{CH}_2 = \text{O}$ в розчиннику - толуолі:

Отриманий полімер білого кольору, легко фарбується, має в основному (75%) кристалічну будову, яка визначає знижену плинність матеріалу при низьких температурах. Йому притаманні висока міцність, знижена ударна в'язкість, пружність, водо- і морозостійкість. Цей полімер має малий коефіцієнт тертя. З нього виготовляють деталі для хімічного машинобудування: клапани та ін.

Асортимент полімеризаційних пластмас весь час поповнюється.

Поліконденсаційні пластмаси отримують поліконденсацією, суть якої полягає в з'єднанні молекул одного виду або різних з утворенням полімеру. В ході реакції виділяється побічна низькомолекулярна речовина (вода, аміак,

хлористий водень і т.д.). Тому склад елементарної ланки полімеру не відповідає складу вихідних мономерів.

Серед поліконденсаційних пластмас важливе місце займають фенопласти, амінопласти, поліаміди, а також пластмаси на основі поліефірних, епоксидних і кремнійорганічних смол.

Обсяг виробництва поліконденсаційних пластмас збільшується, хоча частина їх в світовому виробництві зменшується. Причини цього – складність способів отримання сировини, висока трудомісткість, мала технологічність (порівняно з полімеризаційними пластмасами), відсутність досконалої технології переробки відходів і т.п.

Широко застосовують фено- і амінопласти, які виробляють з фенолу, карбаміду, формальдегіду та інших альдегідів.

Фенопластами називають пластмаси, вироблені на основі фенолальдегідних смол, частіше з наповнювачами.

Фенолальдегідні смоли отримують поліконденсацією фенолу C_6H_5OH , його похідних (крезолу, ксиленолу або резорцину) з формальдегідом CH_2O або з фурфуролом в присутності кислих або лужних каталізаторів.

Залежно від співвідношення фенолу і альдегіду отримують різні види фенолальдегідних смол: **наволачні** і **резольні**.

Наволачні смоли термопластичні, розчиняються в спирті і ацетоні, їх отримують поліконденсацією з надлишком фенолу в присутності кислого каталізатора (соляна, щавлева та інші кислоти).

Резольні смоли терморективні: в процесі нагрівання стають неплавкими і нерозчинними, їх виробляють поліконденсацією з надлишком альдегіду у присутності лужного каталізатора.

У промисловості фенолальдегідні смоли без наповнювачів застосовують рідше, ніж з наповнювачами.

Підготовлені для переробки у виробі суміші (смола і добавки) називають прес-матеріалами.

За видом наповнювача прес-матеріали поділяють на прес-порошки (порошкоподібний наповнювач, наприклад деревне борошно), волокнисті (довговолокнутий наповнювач, наприклад бавовняне, азбестове і скляне волокна) і шаруваті фенопласти (листові наповнювачі, наприклад папір, бавовняна, азбестова і скляна тканини, деревний шпон і т.п.

Прес-порошки на основі наволачної смоли з деревним порошком використовують для виготовлення деталей електроосвітлювальної та телефонної апаратури.

Бавовняні волокнисті застосовують для виготовлення різних корпусних виробів, до яких ставлять вимоги підвищеної міцності і ударної в'язкості.

Із азбестових волокнітів виготовляють деталі машин і приладів, які зазнають перегрівання під час роботи (наприклад, гальмівні колодки).

Скловолкніти мають високу міцність і високі діелектричні властивості. З них виготовляють великі корпуси в машино- і приладобудуванні.

Шаруваті фенопласти в залежності від виду наповнювача називають гетинаксом (наповнювач – папір), текстолітом (наповнювач бавовняна тканина), склотекстолітом (наповнювач – склотканина), деревностружковими плитами (ДСП) (наповнювач – деревний шпон).

Шаруваті наповнювачі просочують смолою, висушують і ріжуть на шматки певних розмірів. З готових листів гарячим способом пресують заготовки або деталі.

Гетінакс застосовують для виготовлення виробів і деталей для електро- і радіотехніки. Текстоліт порівняно з гетинаксом міцніший і стійкий до температури 130 °С. З нього виготовляють шестерні колеса, вкладиші і т.п. Склотекстоліт – надзвичайно міцний, відмінний електроізолятор, який використовують при високих температурах (до 350 °С) і навантаженнях.

Амінопластами називають пластмаси на основі карбамідних смол, отриманих поліконденсацією карбаміду (сечовини) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ з формальдегідом CH_2O . Оскільки карбамідні смоли безбарвні, то, додаючи до сировини відповідні барвники, можна легко виготовляти амінопласти різних кольорів.

Отриманий розчин полімеру використовують у виробництві шаруватих пластиків, для просочення тканин, паперу або деревини і як клей, шаруваті амінопласти використовують для обрамлення кают пароплавів, залізничних вагонів і т.п.

Асортимент поліконденсаційних пластмас безперервно поповнюється.

За впливом теплоти пластмаси поділяють на термопластичні і термореактивні.

Термопластичні пластмаси не втрачають здатності плавитися і розчинятися під час багаторазового плавлення і охолодження, не втрачаючи при цьому своїх властивостей.

Термореактивні пластмаси з підвищенням температури спочатку стають пластичними, потім під впливом реакцій, які призводять до утворення тривимірної структури, тверднуть, становляться неплавкими і нерозчинними.