

Направление подготовки бакалавров
«Химическая технология»

Химическое сопротивление материалов



Лихачев Владислав Александрович, к.х.н.,
доцент

Полимерные материалы

Классификация

1.

- 1.1. Природные полимеры: белок, целлюлоза, натуральный каучук.
- 1.2 Искусственные полимеры - полимерные материалы получаемые путем химической модификации природных полимеров. Например эфиры целлюлозы)
- 1.3. Синтетические полимеры – полимеры, синтезируемые из низкомолекулярных веществ мономеров (полиэтилен, поливинилхлорид. полиамид и т.д.).

2. Органические и неорганические

ВЯТСКИЙ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Цепочка C-C

Цепочка Si-Si, Al-Al

Полимерные материалы

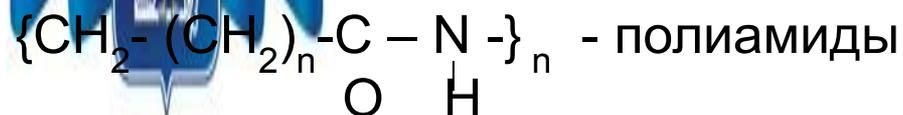
Классификация

3

3.1 **Гомоцепные** полимеры: $(-C - C-)_n$ полиэтилен, поливинилхлорид и т.д.

3.2 **Гетероцепные** полимеры

3.2.1 Содержащие в основной цепи атомы углерода



3.2.2 Не содержащие в основной цепи атомы углерода
(элементорганические полимеры)



Пластмассы, как конструкционный материал

Пластмассы - это искусственные полимерные материалы

Ценные свойства пластмасс:

- Низкая плотность ($15-2200\text{кг/м}^3$);
- Низкая теплопроводность ($0,23 - 0,7 \text{ Вт/м К}$);
- Высокая коррозионная стойкость;
- Высокие удельные прочностные характеристики;
- Лёгкость обработки, хорошие технологические свойства (литье, прессование, экструзия, сварка, склеивание);
- Прозрачность и высокие оптические свойства некоторых пластмасс (полиметилметакрилат, полиэтилен, поликарбонат);
- Доступность сырьевой базы, дешевизна.

Пластмассы как конструкционный материал

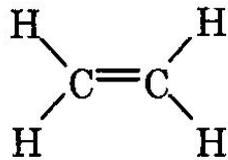
Недостатки пластмасс:

- *Невысокая теплостойкость (70-200°С, фторопласт - 417°С);*
- *Низкая твёрдость;*
- *Высокий температурный коэффициент расширения;*
- *Склонность к старению;*
- *Высокая ползучесть под действием нагрузок;*
- *Пожароопасны.*
- *Токсичность некоторых пластмасс и выделяемых при деградации компонентов.*

Мономеры

Полимеры – высокомолекулярные химические соединения, состоящие из многочисленных маломолекулярных звеньев (мономеров) одинакового строения.

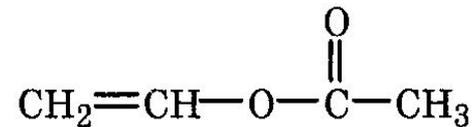
Для получения полимеров применяют следующие мономеры:



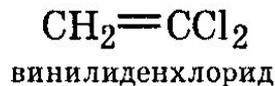
этилен



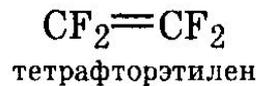
винилхлорид



винилацетат



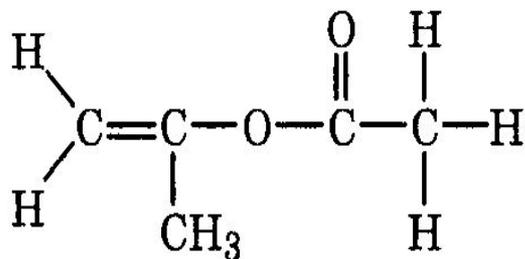
винилиденхлорид



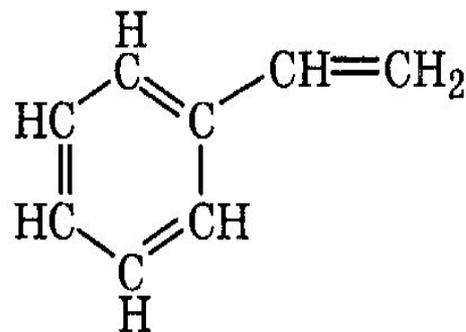
тетрафторэтилен



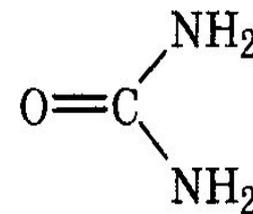
пропилен



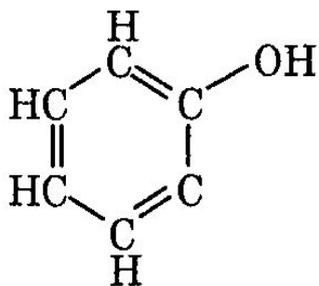
метилметакрилат



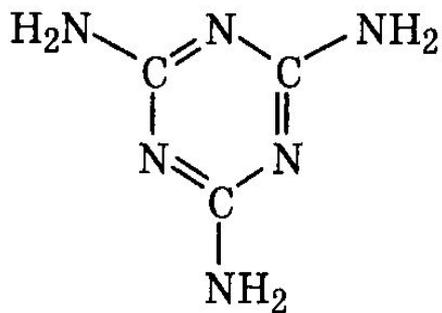
стирол



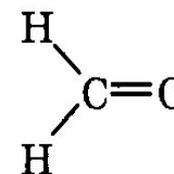
мочевина



фенол



меламин



формальдегид
(муравьиный альдегид)

Два вида пластмасс

- **Термопласты** – материалы, реакция полимеризации которых проводится на заводах большой химии. Полимер получается в виде порошка, гранул, шариков, стержней или листов. Формование изделий проводится на машиностроительных заводах.

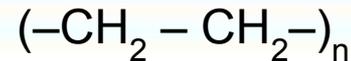
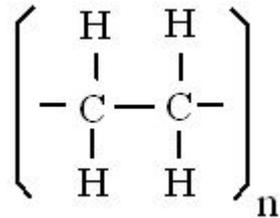
Поведение термопластов при повышении температуры оценивается тремя температурами ($T_{пл}$, $T_{стекл}$, $T_{дестр}$)

- **Реактопласты** – материалы, реакция полимеризации которых происходит непосредственно при формовании изделий.

Поведение реактопластов при повышении температуры оценивается одной температурой ($T_{дестр}$)

Примеры пластмасс - термопластов

Полиэтилен



Самый распространённый термопласт.

Различают полиэтилен высокого давления ПЭВД, полиэтилен более низкой плотности получается при давлении 1500 атм и низкого давления ПЭНД. Полиэтилен имеет аморфнокристаллическое строение.

ПЭВД имеет 55 – 65% кристаллической составляющей, ПЭНД – 74 – 95%.

Полиэтилен – самый простой по составу полимер, и один из самых дешевых. Легко перерабатывается всеми методами переработки пластмасс он используется для пищевых целей, может эксплуатироваться при: $t = -40 - 105^{\circ}\text{C}$ (ПЭВД), $t = -70 - 120^{\circ}\text{C}$ (ПЭНД).

Газонаполненные пластмассы

- *Пенопласты* – материалы с ячеистой структурой, в которых газообразные наполнители изолированы друг от друга тонкими слоями связующего.

Плотность – 20 – 300 кг/м³, коэффициент теплопроводности 0,003-0.007 Вт/м К.

Используются как звуко- и теплоизоляционный материал и упаковочный материал, защищающий от ударных нагрузок.

Связующим может быть термопласт или реактопласт.

Наиболее распространены пенополистирол (ПС), пенополивинилхлорид, пенополиуретан;

Реактопласты: фенолформальдегидные, фенолкаучуковые, кремнийорганические (К-40)

Газонаполненные пластмассы

- ***Поропласты (губчатые материалы)*** – материалы с ячеистой структурой, в которых газообразные включения сообщаются друг с другом и окружающей средой.

Хорошо поглощают жидкие среды. Водопоглощение 400-700% от веса материала. Плотность = 25 – 500 кг/м³.

Используются как теплоизоляционные, шумоизоляционные и влагопоглощающие материалы.

- ***Сотопласты.***

Изготавливаются из тонких листовых материалов, которым вначале придается вид гофра, а затем листы склеиваются и образуются газовые полости в виде пчелиных сот.

В основном используются как теплоизоляционный и электроизоляционный материал

Виды разрушения (коррозии) пластмасс

- Термическая деструкция
- Деструкция под действием света или ионизирующего излучения
- Ухудшение свойств пластмасс в результате выделения пластификаторов
- Воздействие химических реагентов
- Коррозия под напряжением
- Биологическая коррозия
- Механическая деструкция

Термическая деструкция пластмасс

Поведение термопластов при повышении температуры описывается двумя свойствами:

- 1) размягчаться или плавиться и приобретать способность к формованию, это полезное свойство, которое нужно для обработки материала;
- 2) **разлагаться при повышении температуры.**

Термическая деструкция термопласта может быть двух видов: в присутствии и в отсутствии кислорода. Деструкция в присутствии кислорода всегда происходит при более низких температурах и заключается в окислении полимера, в нём появляются различные кислород содержащие группы ($-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$). Эти связи менее прочные, полимер начинает рваться и разлагается с образованием CO_2 , H_2O или различных углеводородов. Начальная стадия сопровождается тем, что полимер меняет свой цвет, начинает буреть, коробиться, растрескиваться и теряет свои прочностные характеристики.

Термическая деструкция пластмасс

В **отсутствии кислорода** деструкция наблюдается, когда достигается температура, достаточная для разрыва полимерных цепочек. При повышенных температурах может происходить воспламенение полимера.

Полиэтилен

Обрабатывается при температуре $>120^{\circ}\text{C}$

ПЭВД плавится при температуре $105 - 108^{\circ}$, ПЭНД — $120 - 137^{\circ}$

Температура тепловой деструкции даже в присутствии кислорода 150°C

Полиэтилен может формоваться многократно, при температурах выше 150° он становится жёлтым, затем коричневым и чёрным.

При длительном воздействии температур около 100° полиэтилен все-таки медленно подвергается термической деструкции (желтеет).

Термическая деструкция пластмасс

Поливинилхлорид

Температура размягчения 60 – 70⁰С

Температура обработки – 130-150⁰С

Тепловая деструкция в присутствии кислорода начинается при температуре >100⁰. Деструкция существенно зависит от содержания кислорода.

При тепловой деструкции выделяется HCl

Полипропилен

Обладает более высокой тепловой устойчивостью, чем ПВХ
Рабочая температура до 110⁰, поэтому он может кипятиться, стерилизоваться. Полипропилен обладает неплохими механическими свойствами, но не очень хорошей морозоустойчивостью.

Термическая деструкция пластмасс

Полистирол

Теплостойкость до 95 – 105⁰С.

Существенное тепловое разрушение наблюдается при температуре 130⁰.

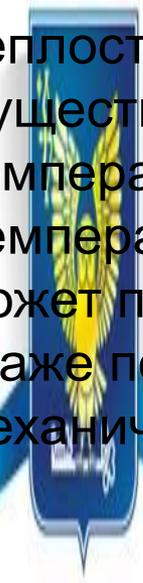
Температура формования 200⁰. Таким образом, полистирол не может подвергаться многократной переработке.

Даже после вторичной переработки полистирол теряет свои механические свойства и цвет.

Полиизобутилен

Температура устойчивости – 80⁰С

Он хорош тем, что это резиноподобный материал, поэтому часто используется для химзащиты полов. У полиизобутилена низкая морозостойкость, поэтому он не используется при низких температурах.



Термическая деструкция пластмасс

Полиметиметакрилат

Температура размягчения $90 - 140^{\circ}$, температура формования $105 - 150^{\circ}$

Температура деструкции $250 - 300^{\circ}$ температура эксплуатации $60 - -60^{\circ}$

Политетрафторэтилен (фторопласт 4)

Это самый устойчивый полимер, рабочая температура до 327°C , при этой температуре плавится его кристаллическая составляющая, при этом меняются размеры фторопласта, форма и механические свойства. Этим определяется температура его эксплуатации.

Температура разложения — 415°C

Фторопласт 4 не плавится, его пластичность не изменяется, поэтому он не является классическим термопластом, и изделия из него получают методом прессования.

Световое старение пластмасс

Сущность: полимер облучается солнечным светом, эти солнечные лучи поглощаются полимером и за счёт энергии света связи приобретают повышенную энергию и способны окисляться при обычных температурах.

Фотохимическая деструкция – постепенное окисление полимера, инициированное светом.

У света, практически любых длин волн, за исключением УФ, энергии не хватает для возбуждения полимера, и поэтому полимеры обычно в закрытых помещениях в большинстве случаев устойчивы и могут без видимых изменений храниться десятки лет. Наибольшую опасность представляют УФ лучи с длиной волны 2300 – 2500Å. Поэтому световая деструкция характерна при **прямом световом воздействии**.

Аналогичное окисление с последующей деструкцией идёт и при **радиоактивном облучении**. Постепенно при этом окислении полимеры меняют цвет, становятся более хрупкими, теряют свои механические свойства.

Световое старение пластмасс

Полиэтилен

При хранении в темноте полимер не меняет своих свойств в течение 10 и более лет. Но при эксплуатации на открытой атмосфере он мутнеет и становится непрочным. Это разрушение идёт с поверхности, поэтому устойчивость зависит от толщины.

Для защиты полиэтилена от световой деструкции применяется введение веществ, поглощающих УФ лучи (введение сажи), полиэтилен получается чёрный. 1% сажи увеличивает прочность до 20 лет эксплуатации.

Световую устойчивость дают оксид Zn, хромат свинца. Также вводят антиоксиданты – вещества, затрудняющие окисление.

Поливинилхлорид

При прямом солнечном облучении недолговечен, быстро рвётся связь C – Cl. Вначале винипласт светлеет, а затем идут бурые пятна. Это заметно после трёх месяцев эксплуатации. Основной способ стабилизации: введение сажи или TiO_2 .

Световое старение пластмасс

Полистирол

Льётся при температуре 200° , поэтому на поверхности у него наблюдаются большие внутренние напряжения. При действии солнечного света поверхность начинает желтеть, а потом растрескиваться. Полистирол стабилизируется сажей и может использоваться на открытой атмосфере.

Пластмассы устойчивые к световому старению

Из всех полимеров, устойчивых к световому облучению, можно выделить **фторопласт**. Энергии света не достаточно для его окисления

Полиметилметакрилат. Прозрачен и пропускает 75 процентов ультрафиолетовых лучей.

Ухудшение свойств пластических материалов в результате выделения пластификаторов.

Полимеры в большинстве своём являются хрупкими и твёрдыми материалами. Чтобы сделать их мягкими, в них добавляются **пластификаторы**. Это обычно эфиры различных кислот например дибутилфталат. При введении пластификаторов получается раствор полимера в пластификаторе, пластификатор имеет способность **испаряться (улетать)**, что приводит к изменению свойств полимера. Кроме того пластификатор может **экстрагироваться** из полимера при контакте с другими веществами: лаками, маслами, кожей, резиной, твердой пластмассой. Так при контакте пластика ПВХ наиболее сильно диффузия пластификатора идет в резину, кожу, нитроэмаль.

При контакте пластифицированных материалов с активными веществами (кислоты, щелочи) пластификатор может взаимодействовать с ними, поэтому обычно пластифицированные материалы менее устойчивы, чем твердые пластмассы.

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами.

Различают два вида **взаимодействия**:

а) набухание пластмассы и её растворение. Характерно взаимодействие с различными растворителями, например вода, толуол, масла. Набухание, а тем более растворение, сильно изменяет механические свойства.

б) химическое взаимодействие с активными веществами (кислоты, щёлочи).

Полиэтилен

Не окисляющие кислоты: HCl , HF , H_3PO_4 в любых концентрациях не оказывают влияния на свойства полиэтилена. Окисляющие кислоты: H_2SO_4 , HNO_3 разбавленные тоже не опасны. Дымящие H_2SO_4 , HNO_3 начинают влиять на свойства полимера даже при комнатной температуре. HNO_3 конц. вызывает окрашивание, H_2SO_4 дымящая обугливает полимер.

Таким образом, полиэтилен не устойчив только в очень концентрированных активных кислотах.

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами.

По отношению к растворителям: полиэтилен может набухать в алифатических и ароматических УВ.

Некоторые растительные, животные жиры, смазочные масла могут вызывать изменение свойств полиэтилена.

Поливинилхлорид

К воде не совсем инертен. Он в ней набухает и меняет свои свойства, набухание зависит от температуры. В чистой воде он лучше набухает, чем в растворах солей.

ПВХ не стоек в кислотах: масляной концентрированной, олеуме, плавиковой с концентрацией больше 65%, азотной концентрированной, уксусной с $C > 80\%$, серной с $C > 90\%$.

Растворители: бензол, бутилацетат, дихлорэтан либо его растворяют, либо он набухает; бензин, этиловый спирт, масла не оказывают на него влияния.

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами.

Полипропилен

Химическая стойкость выше полиэтилена, так как у него больше молекулярный вес. Он может разрушаться только в очень концентрированных кислотах HNO_3 , H_2SO_4 с концентрацией больше 90%. Минеральные и растительные масла на полипропилен практически не действуют, он устойчив к растворителям. Ароматические УВ начинают на него действовать только при высоких температурах

Полистирол

Полистирол более активен в плане химической активности. Он 1 год стоит в HCl , в H_3PO_4 до 50%, в 10% H_2SO_4 . Слабые органические кислоты на него не действуют, щёлочи не действуют до 50°C . Полистирол очень неустойчив к растворителям: набухает во многих растворителях, и многие вызывают растрескивание.

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами.

Полиметилметакрилат

Стоит в разбавленных растворах кислот и щелочей, в солевых растворах любых концентраций, в растворах щелочей больших концентраций он подвергается гидролизу, неустойчив к большинству растворителей.

Фторопласт 4

По своей химической стойкости превосходит благородные металлы, стекло, легированные стали. Он разрушается только в расплавах щелочей металлов, под действием элементарного фтора. В воде не набухает, в растворителях не набухает и не растворяется.

Фторопласт 3

Его разрушают расплавленные щёлочи, хлорсульфоновая кислота при 140° , олеум. В концентрированной H_2SO_4 он может набухать, некоторое набухание идёт в концентрированных щелочах, набухание может быть в некоторых растворителях, но только при повышенной температуре.

Коррозия под напряжением

Заключается в растрескивании полимеров при одновременном воздействии химически активных веществ или растворителей и растягивающих нагрузок. Растягивающие нагрузки могут быть **внутренними**, получаются при формовании, или **внешними**, эксплуатационными.

Коррозия под напряжением характерна для полиэтилена, полипропилена, склонен к растрескиванию полистирол за счёт больших внутренних напряжений. **Полистирол** растрескивается при действии света, растворителей и химически активных веществ. Очень склонен к растрескиванию **полиметилметакрилат** даже в сравнительно безопасных средах, таких как мыльная вода. Под действием растворителей иногда он растрескивается так сильно, что мутнеет

Биологическая коррозия

Это коррозия под действием микроорганизмов (бактерий) и макроорганизмов (мыши, жуки, термиты)

Микробиологическая коррозия

При высоких температурах (особенно в тропиках) часто на поверхности пластмасс появляется плесень (грибок). В результате деятельности грибка могут создаваться колонии бактерий. Действие плесени и бактерий приводит к потере внешнего вида пластмассы, и она постепенно начинает терять механические свойства. Обычно сами полимеры более устойчивы к биологической коррозии. Больше поддаются коррозии различные примеси, пластификаторы, пигменты. Для повышения устойчивости к грибкам в пластмассы добавляют фунгициды. Наиболее стоек к биологической коррозии фторопласт.

Макробиологическая коррозия

Пластмассы не являются продуктами питания, но жуки или мыши грызут их, когда добывают еду.