

Коррозия и защита полимерных строительных материалов





Вопросы:

1. Общие сведения о полимерных строительных материалах.
2. Коррозионные свойства строительных пластмасс. Виды разрушений полимеров.
3. Коррозионная стойкость полимербетонов и бетонополимеров.
4. Взаимодействие полимеров с газами.
5. Снижение горючести полимерных материалов. Антипирены.
6. Стабилизация и защита полимеров от старения. Антистарители. Антиоксиданты.
7. Коррозия полимерных материалов под действием ионизирующих излучений и радиации.

1. Общие сведения о полимерных строительных материалах

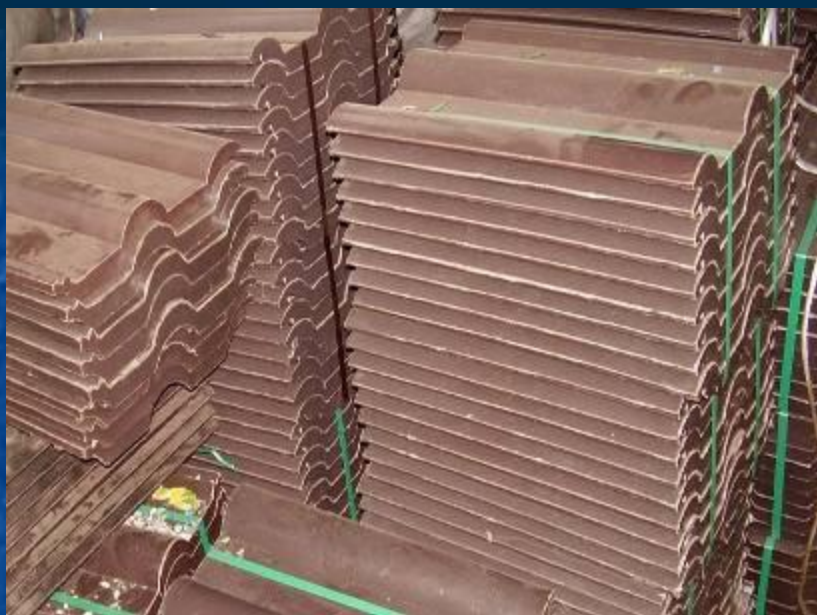
- Полимерные материалы, применяемые в качестве **конструкционных материалов** или в виде **покрытий, обкладок, композиций, лаков**, изготавливаются на основе **синтетических полимеров** с добавлением к ним различных веществ - **добавок**. Добавки вводятся в разных количествах, и каждая придает получаемому материалу те или иные свойства или влияет на технологию изготовления изделий.
- Как правило, пластические массы (полимерные композиты) содержат:
 - 1) сам **полимер**, который является основой, или связующим материалом;
 - 2) **пластификаторы** – вещества, которые придают полимеру пластичность, способствуют переходу его в состояние, удобное для придания изделиям требуемой формы, а также повышают морозостойкость изделий, эластичность, пластичность, снижают хрупкость и жесткость. Эти вещества называют также **мягчителями**;
 - 3) **наполнители** – вещества, которые придают изделиям механическую прочность, твердость, теплостойкость и другие **специальные свойства**.
- В качестве наполнителей в полимерных композитах могут использоваться древесная мука, измельченный асбест, стеклянное волокно, ткани, графит, другие минеральные вещества; каждый **наполнитель** по-своему **влияет на изменение свойств полимерного связующего и композита в целом**.



Во многих случаях в композиции вводят добавки, предохраняющие пластические массы от разложения и деструкции в процессе их переработки под действием тепла, света, при эксплуатации, также вводят красители и другие добавки. Однако имеются пластические массы, которые состоят только из связующего вещества – полимера. Таковы, например, полиэтилены, фторопласты, полистиролы, полиамидные смолы и т. д. В этом случае понятия «пластическая масса» и «связующее» совпадают. Для получения **термореактивных** конструкционных строительных материалов, обкладок, композиций и лаков наибольшее применение нашли материалы на основе **фенолоформальдегидных смол, кремнийорганических соединений, полиэфирных, фурановых и эпоксидных смол.** Из термопластичных материалов – распространены **виниловые смолы, полиэтилены, полиизобутилены, фторопласты, синтетические каучуки** и некоторые другие.

- Полимерные материалы, применяемые в виде **самостоятельных коррозионно-стойких конструкционных материалов** и в виде различных **покрытий** и **композиций** для защиты от коррозии стали, бетона, дерева, сочетают в себе комплекс весьма ценных физико-механических свойств.
- Высокомолекулярным синтетическим материалам присущи свойства, выгодно **отличающие** их от металлов и от силикатных материалов. К числу этих свойств относятся:
 - - **простота изготовления деталей и изделий** сложных конструкций,
 - - высокая **устойчивость** в агрессивных средах,
 - - **низкая плотность** изделий (не превышающая 1,8 г/см³, а в большинстве случаев равная 1,0–1,3 г/см³);
 - - возможность в широких пределах изменять **механическую прочность** при **статических и динамических** нагрузках;
 - - высокая **стойкость к истирающим** воздействиям;
 - - хорошие **диэлектрические и теплоизоляционные** свойства;
 - - высокие **клеящие характеристики** некоторых полимеров, позволяющие использовать их для изготовления клеев и замазок;
 - - **уплотнительные и герметизирующие** свойства отдельных полимеров;
 - - способность **поглощать и гасить вибрации**;
 - - способность образовывать чрезвычайно **тонкие пленки**.





Полимер-песчаная черепица



Образцы защитных полимерных покрытий

Новые области применения полимеров в строительстве – расширяются. В наше время **рынок строительных полимерных материалов продолжает совершенствоваться**. Применяются новые материалы и изобретения. Удачным примером этой тенденции является возрастающий интерес к новым полимерным кровельным и защитным материалам. Например, для крыши – полимерные покрытия кровли качественно защищают постройку от проникновения различных атмосферных осадков в виде снега, града, дождя и др.

- Синтезированы **новые полимеры**, обладающие высокими прочностными показателями при температурах до -200°C , дугостойкостью (способностью выдерживать действие электрической дуги), пористостью или, наоборот, монолитностью, водоотталкивающими свойствами и т.д.
- Современные достижения науки и техники в области высокомолекулярных соединений позволяют решать задачи получения конструкционных материалов **с заданными свойствами** и устранять некоторые **недостатки**, которые прежде ограничивали широкое применение полимерных материалов в строительстве.

К числу таких **недостатков** относятся:

- - **окисляемость** при действии агрессивных сред, содержащих активный кислород;
- - **ограниченный температурный интервал** использования, в особенности в области повышенных температур;
- - **низкая теплопроводность**;
- - **недостаточно высокая механическая прочность**.



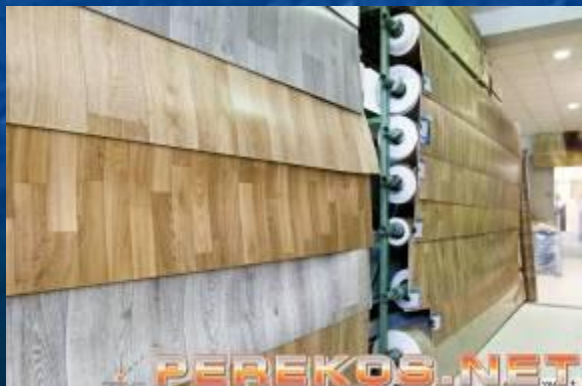
Эксплуатационные свойства строительных пластмасс: термопласты и реактопласты

- Полимеры составляют **разнообразный** ассортимент изделий, применяемых для нужд современного строительства. Это самые различные материалы для **настила полов** и устройства **стен, слоистые пластики, погонажные изделия, мастики, лакокрасочные материалы, сантехнические изделия, рулонные, листовые материалы** и многое другое. Понимание природы полимеров, знание способа их переработки, качеств и свойств готовых изделий, их назначения, условий эксплуатации позволит максимально эффективно использовать возможности полимерных материалов.
- **Важнейшее качество** полимерных материалов заключается в том, что с помощью **тепла, давления и других внешних факторов можно придавать им самые разнообразные и сложные формы**. Однако воздействие факторов на разные группы полимеров различно, и в зависимости от этого они подразделяются на две основные группы: **термореактивные (реактопласты)** и **термопластичные (термопласты)**.



Терморезактивные и термопластичные полимеры

- **Терморезактивные полимеры** под действием тепла и давления (или под воздействием других факторов) претерпевают необратимые изменения в процессе формования, а конечный продукт приобретает свойства, которые не теряются при повторном нагреве. Из терморезактивных наполненных смол наибольшее применение в строительстве получили **фенол-, мочевино- и меламиноформальдегидные смолы, эпоксидные, полиэфирные смолы, полиуретаны**. Из них изготавливают трубы всех размеров, слоистые пластики, древесно-волокнистые и древесно-стружечные плиты, стеклопластики, линолеум, погонажные изделия и пр.
- **Термопластичные полимеры**, размягчаясь при нагреве, становятся твердыми при охлаждении, и этот процесс многократно обратим. Вследствие этого термопластичные полимеры ограничены температурными условиями эксплуатации. Техника переработки наполненных термопластичных смол отличается более высокой производительностью и более разнообразным ассортиментом изделий. Изделия из термопластичных полимеров – полиэтилена, полипропилена, полистирола, поливинилхлорида широко применяются в строительстве.

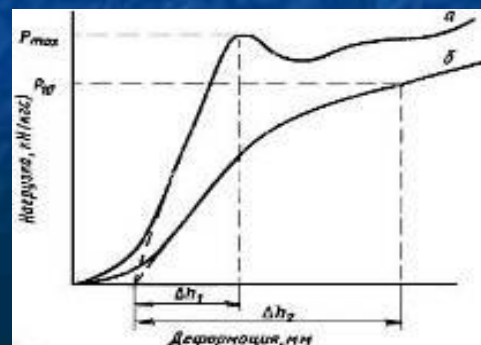


2. Коррозионные свойства строительных пластмасс. Виды разрушений полимеров

Полимерные строительные материалы независимо от назначения должны обладать комплексом свойств, обеспечивающих эксплуатацию изделий в течение **заданного срока**. Необходимо знать, от чего зависят структурно-механические и эксплуатационные свойства этих материалов и грамотно их использовать. Механическая прочность полимерных систем может быть различна даже для одного и того же полимера, в зависимости от состава и состояния, в котором он находится: **стеклообразном, высокоэластичном, вязкотекучем, с наполнителями или без них** и т.д.

Показателями, характеризующими свойства и качества полимерных строительных материалов, являются: **плотность, зависимость «напряжение–деформация», твердость, ударное разрушение, хрупкость, теплостойкость, упругогистерезисные свойства и релаксация напряжений, ползучесть и длительная прочность, динамическая усталость, истирание**.

Все приведенные выше характеристики определяются при механических испытаниях пластмасс.



- Основным требованием при определении **долговечности** композиционных изделий из полимеров является их **сопротивление истираемости и короблению**, которые зависят от модуля упругости и изменения размеров материала во времени.
- А это, в свою очередь, обусловлено **прочностью полимерных пленок, образующихся на поверхности наполнителя; плотностью и твердостью материала; химическими и фотохимическими превращениями**, которые могут завершаться быстрым **старением, вызывающим появление трещин, проникновением влаги, набуханием** и в результате **разрушением**.
- Сложность процессов, которые разрушают полимеры, затрудняет обобщение данных наблюдений и установление закономерностей, обуславливающих поведение полимерных строительных материалов в каждом конкретном случае. Практика строительства констатирует менее короткие сроки службы полимерных материалов в сравнении с традиционными строительными материалами. Это заставляет иногда отказываться от применения полимеров в строительстве.
- Тем не менее некоторые полимерные материалы **относятся к сравнительно долговечным материалам** (сроки службы составляют более 20 лет); они довольно устойчивы против коррозии и атмосферных воздействий, обладают высокой износоустойчивостью при механических нагрузках, их можно получать с различной окраской, не требующей восстановления, однако их качество зависит в большой мере от **условий эксплуатации**.



Образование трещин лакокрасочного покрытия в виде «птичьих следов».

Виды разрушений полимеров

- Из большого числа разнообразных процессов разрушения полимерных материалов можно выделить **четыре вида**:
 - старение связующего;
 - повышенное истирание;
 - изменение линейных размеров;
 - потеря декоративных свойств.
- Такое разделение дает возможность установить общие закономерности для стабилизации свойств полимерных строительных материалов, определяет меры борьбы с разрушением и повышает их долговечность.
- **К первому виду** разрушений полимерных строительных материалов во время эксплуатации относятся все процессы, возникающие в термопластических и термореактивных смолах при неправильном выборе исходного сырья, его чистоты, в случае отклонений при изготовлении связующего.
- **Ко второму виду** разрушений относятся процессы, связанные с выбором наполнителей и способами совмещения их со связующим. Если в процессе совмещения не будет создана равнотолщинная пленка полимера на поверхности частиц, изделие будет обладать пониженными плотностью, прочностью и сопротивлением к воздействию внешнего поля.
- **К третьему виду** разрушений относятся процессы, способствующие проникновению влаги и агрессивных сред через пленку смолы к зернам наполнителя, т.е. накапливают в порах соли или изменяют химический состав, увеличивая размеры изделия.
- **К четвертому виду** разрушений относятся изменения внешнего вида полимерных строительных изделий, возникающие из-за нестойкости окрашивающих пигментов.
- Для каждого из четырех видов разрушений могут быть выделены общие закономерности и в соответствии с этим проведены общие мероприятия по борьбе за долговечность.



3. Коррозионная стойкость полимербетонов и бетонополимеров

- **Полимербетоны** – эффективные химически стойкие материалы, у которых степень наполнения **минеральными наполнителями** и заполнителями может достигать до **90–95 % масс.** При сравнительно небольшом расходе полимерного связующего на единицу массы полимербетоны обладают **высокой плотностью, прочностью, химической стойкостью** и многими другими положительными характеристиками. Среди наиболее интересных областей применения полимербетонов следует отметить их использование для изготовления **труб, коллекторов, емкостей для хранения агрессивных жидкостей, при строительстве подводных сооружений, ремонте и восстановлении** строительных конструкций.
- Многочисленные исследования коррозионной стойкости тяжелых и легких полимербетонов различного состава в агрессивных средах показали, что с повышением концентрации кислоты в пределах неокисляемости полимербетонов их **коэффициент стойкости**, как правило, **повышается**. Определяющим критерием при оценке стойкости принят показатель прочности, так как он выражает четкую связь механических и физико-химических свойств материала.
- Коэффициент стойкости $K_{ст}$ определяется отношением прочности полимербетонов после выдержки в агрессивных средах к первоначальной прочности:
$$K_{ст} = \sigma_t / \sigma_0 .$$
- Экспериментальные исследования показали, что зависимость между снижением прочности и временем испытания полимербетона в агрессивных средах имеет криволинейный характер и может быть описана зависимостью: $K_{ст} = m \cdot t^b$, где m и b постоянные коэффициенты; t – время выдержки в агрессивной среде, мес.

В области длительного воздействия агрессивных сред эта зависимость ($K_{ст} = m \cdot t^b$) в логарифмической системе координат устойчиво линейна для всех видов исследованных полимербетонов в агрессивных средах и хорошо аппроксимируется уравнением:

$$\lg K_{ст} = a + b \cdot \lg t .$$

Вычисляя по экспериментальным данным коэффициенты $a = \lg m$ и b , можно для большого отрезка времени **определить срок службы полимербетонных конструкций**.

Данная методика определения коррозионной стойкости полимербетонов достаточно трудоемка и требует большого числа образцов.

Более прогрессивным и достаточно надежным является неразрушающий метод определения коэффициента стойкости по изменению **динамического модуля упругости**: $K_d = E_{gt} / E_{go}$, где E_{gt} и E_{go} – динамические модули упругости соответственно в начальный момент и в момент времени t . Определение динамического модуля упругости полимербетонов основано на **измерении скорости распространения упругой волны**, связанной с модулем упругости следующей зависимостью:

$E_{gt} = V^2 \rho / K$, где ρ – плотность материала; K – размерный коэффициент; для образца размером 40×40×160 мм $K = 1$.

- Для возбуждения в образце колебаний при определении динамического модуля упругости могут быть использованы электромагнитные, пьезоэлектрические, электростатические, электродинамические, механические и др. методы.
- Для определения динамического модуля нормальной упругости E_d используются продольные или поперечные колебания и крутильные колебания
- Имеются установки, позволяющие определять динамический модуль упругости при различных температурах. Для измерения при повышенных температурах чаще используются электродинамический и пьезоэлектрические методы.



**Приборы для измерения
статического и динамического
модуля упругости**



- **Бетонополимеры.** При пропитке цементных бетонов специальными составами наблюдается заметное изменение свойств бетона. По существу, это новые строительные материалы – **бетонополимеры.**
- В последние годы большой интерес к бетонополимерам объясняется тем, что в результате специальной обработки бетона полимерами **прочность материала возрастает в несколько раз**, резко увеличивается его долговечность и стойкость при воздействии ряда агрессивных сред, а также тем, что материалам могут быть приданы **особые свойства**, недостижимые для обычного бетона. В действительности, изменяя структуру пропитываемого бетона, пропитывающего материала и технологию обработки, можно получать бетонополимеры с самыми различными свойствами, необходимыми для строительных конструкций и изделий. В частности, можно получить **долговечные легкие** бетонополимеры.
- Поскольку скорость и полнота процессов коррозии в основном зависит от **диффузии**, стойкость пропитанных бетонов в связи с **малой диффузионной проницаемостью** весьма высока. Самые плотные цементные бетоны по коррозионной стойкости **не могут конкурировать с бетонами, пропитанными полимерами.**



- **Пропиточные полимеры.** На большинство полимеров **акрилового и винилового рядов** вода, щелочи, водные растворы неорганических солей и большинство разбавленных кислот, за исключением фтороводородной, не оказывают вредного воздействия. Поэтому поверхностную пропитку бетона следует признать весьма эффективным средством защиты конструкций от коррозии. В процессе кислотной коррозии роль диффузии сквозь поровое пространство материала падает, фронт разрушения проходит через компоненты бетона – цементный камень и заполнители. Поэтому тонкие прослойки полимера в структуре материала хотя и замедляют процесс коррозии, но не могут его совсем предотвратить.
- Степень повышения коррозионной стойкости бетонополимеров определяется **составом исходного бетона** и свойствами **пропиточного компонента**. Для достижения максимальной стойкости необходимо применять более стойкие в данных средах цементы, заполнители и пропиточные составы. Но применение доброкачественной пропитки не может обеспечить высокую коррозионную стойкость бетона, если используются нестойкие заполнители, например из карбонатных пород при кислой агрессии, так как в этом случае происходит постепенное разрушение материала по заполнителю, хотя интенсивность процесса коррозии благодаря пропитке резко замедляется и относительная долговечность материала в агрессивной среде возрастает.
- Использование стойких заполнителей в сочетании с пропиткой способствует получению материалов **особо высокой коррозионной стойкости**.
- Эффективным средством повышения стойкости бетона к коррозии является **пропитка поверхностных слоев бетона жидкими полимерными материалами с их последующим отверждением** в теле бетона.

4. Взаимодействие полимеров с газами

- Разрушение полимеров под действием внешних факторов (**механические напряжения, температура, свет, ионизирующее излучение, химические вещества и др.**), заключающееся в разрыве химических связей в макромолекулах и приводящее к изменению свойств полимера, носит название **деструкции**. Различают **физическую** и **химическую деструкцию** – в зависимости от воздействующих факторов. На практике одновременно протекают несколько процессов деструкции различного типа.
- Наибольшую опасность представляет воздействие тепла, кислорода и озона, которые вызывают **термодеструкцию** (воздействие только тепла) или **термоокислительную деструкцию** (действие кислорода и тепла). Полимеры подвергаются термоокислительной деструкции как в ходе их переработки в изделия, так и в процессе эксплуатации изделий.
- Устойчивость полимера к химическому разложению при повышении температуры определяет его **термостойкость** (термостабильность, термоустойчивость). Обычно указывается температура, выше которой происходит процесс термодеструкции (например, термостойкость до 120°C). Есть термин **«теплостойкость»**, который характеризует способность полимера сохранять при повышенных температурах твердость, обуславливающую работоспособность изготовленного из него изделия. В этом случае указывается верхний температурный предел эксплуатации.

Фактор энергии связи

- Одним из важных факторов, определяющих термостойкость полимера, как и химическую устойчивость вообще, является **энергия связи между атомами в главной цепи**. Одной из **наиболее устойчивых** к термическим воздействиям является **углерод-углеродная связь**. **Карбоцепные** полимеры, главная цепь которых состоит только из атомов углерода, являются **более устойчивыми**, чем гетероцепные полимеры, содержащие в основной цепи помимо атомов углерода атомы других элементов, о чем свидетельствуют значения энергии связей:

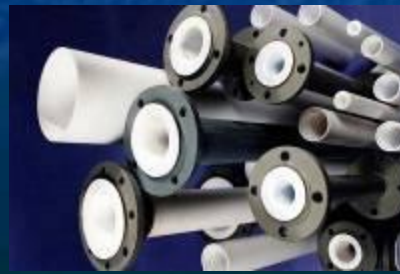
энергия связи, ккал/моль, соответственно: C–C, C–O, C–Si и C–N равняется 83, 79, 57, 66.

- На прочность связи C–C сильное влияние оказывает наличие **заместителей** в макромолекуле и **степень ее разветвленности**. Наличие атомов водорода в молекуле полимера сильно понижает энергию связи C–C и его термостойкость. **Разветвленные полимеры** также **менее термостойки, чем неразветвленные**. По мере увеличения числа заместителей в цепи энергия связи C–C сильно уменьшается. По этой причине полиэтилен более термостоек, чем полипропилен и полиизобутилен, содержащие метильные группы. Однако не все заместители понижают термостойкость полимеров.

При замещении атомов водорода на атомы **хлора** или **фтора** наблюдается эффект существенного **повышения термостойкости**.

- Термостойкость полиэтилена равна 60-75°C, фторопласта-3 равна уже 230°C, а фторопласта-4 – 350°C.
- Устойчивость полимера к действию кислорода, озона и других окислителей зависит от его строения и прежде всего – от наличия легкоокисляющихся групп и связей в макромолекуле. Из карбоцепных высокомолекулярных соединений окисляются ненасыщенные углеводороды, например натуральный и бутадиеновый каучуки. **Окислительная деструкция протекает более интенсивно на свету и при нагревании.**
- Двойные ненасыщенные связи в главной цепи полимера более активны при окислении, чем двойные связи в боковых винильных группах. Озон особенно сильно воздействует на натуральный каучук, что следует учитывать при эксплуатации изделий из него.
- Карбоцепные насыщенные полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиизобутилен и др.) более устойчивы к окислению. Так, при умеренных температурах они практически не окисляются кислородом воздуха, а деструктурируют только при нагреве.
- **Хлор и фтор, введенные в полимер в качестве заместителей, делают его более устойчивым к действию окислителей.** Наиболее устойчив к действию всех окислителей политетрафторэтилен (фторопласт-4) – даже при нагреве до 300-350°C.

Фторопластовые
изделия



5. Снижение горючести полимерных материалов.

Антипирены

- К числу недостатков полимерных материалов и пластмасс на их основе относятся сравнительно **низкая термостойкость** и **горючесть**. Чем выше степень наполнения и соответственно меньше количество полимера в композиции, тем выше термостойкость и уменьшается возможность возгорания такого материала. Но даже при высокой степени наполнения **большинство пластмасс хорошо горит**. Возможные пути снижения горючести и повышения огнестойкости заключаются в замедлении реакций на стадии пиролиза, снижении теплообмена в массе композиции и ингибировании процессов горения. Это достигается введением **антипиренов**, негорючих наполнителей и химическим модифицированием полимеров.
- Для снижения горючести полимерных строительных материалов без существенного снижения эксплуатационных показателей наиболее эффективны **фосфорсодержащие** реакционноспособные соединения. **Механизм действия** этих антипиренов обусловлен **повышением термоокислительной стабильности полимеров**, которая связана со снижением количества выделяемых горючих летучих продуктов деструкции и с увеличением выхода коксового остатка, препятствующего тепло- и массообмену при горении. Например, фосфоракрилат при введении в полиэфирную смолу ПН-1 не только существенно снижает горючесть, но и способствует увеличению термостабильности отвержденного полимера.

6. Стабилизация и защита полимеров от старения. Антистарители. Антиоксиданты

- Под влиянием **высоких температур, света, влаги и других факторов** в полимерных материалах происходят различные **физико-химические процессы**, приводящие к **ухудшению их ценных свойств**. Еще более сложные процессы протекают в конструкциях и изделиях при их эксплуатации в сочетании с механическими нагрузками.
- Для повышения стабильности полимерных материалов в них необходимо вводить небольшие добавки **стабилизаторов**. Они **расширяют температурную область** переработки и применения полимеров, **удлиняют срок жизни изделий в 3–10 и более раз**. Продление срока службы полимерных материалов путем введения стабилизирующих добавок экономически выгодно, так как затраты на производство добавок значительно меньше, чем на организацию новых производств.
- Основными причинами, вызывающими старение полимеров, являются реакционная способность молекулярной цепи под действием на нее **физических и химических факторов**. К **физическим факторам** относят **тепло, свет, ионизирующие излучения, механические нагрузки**, к **химическим** – **кислород, воду и другие агрессивные агенты**. Эти факторы, действуя как отдельно, так и одновременно, вызывают в полимерных материалах сложные, главным образом, **радикально-цепные реакции**, в том числе реакции **окисления, расщепления, сшивки**. Скорость, с которой развиваются реакции старения, и их направления определяются молекулярным строением и надмолекулярной структурой материала. Первое определяется химической структурой, т.е. зависит от **вида и способа соединения атомов в макромолекулах и наличия в них уязвимых, «слабых» мест**.

Влияние надмолекулярной структуры (морфологии) полимеров на их устойчивость

- **Надмолекулярная структура (морфология)** определяется способом укладки (упаковки) цепей в пространстве, размерами, формой и взаимным расположением блоков элементов. Для морфологии аморфных полимеров характерны наличие упорядоченных областей, чередующихся с областями беспорядка, и малые размеры упорядоченных участков. Это обуславливает большую **подверженность аморфных полимеров старению**.
- При старении полимерных материалов в них развиваются два типа процессов – **деструкция** и **структурирование**. Деструкция (деградация) в химии означает разрушение молекул с образованием осколков более простой структуры. Структурирование (сшивание) означает образование более сложных структур и часто сопровождается деструкцией.
- Наиболее часто процессы старения классифицируют по природе индуцирующего агента и характера его воздействия на макромолекулу. Почти во всех видах старения принимает участие кислород, т.е. происходит окислительная деструкция молекулы.

Реакции окислительного старения начинаются при значительно более низких температурах, чем реакции чисто термического гомолитического распада. При старении полимеров **возможно одновременное протекание самопроизвольных процессов структурирования и деструкции**.



Рис. 37.1. Фрагмент сферолитной структуры кристаллического термопласта (полипропилена)

Повышение устойчивости полимеров

- Наиболее распространенный путь повышения стабильности материала – введение в него специальных добавок – **стабилизаторов**, замедляющих процесс старения. В зависимости от механизма действия термостабилизаторы делятся на **акцепторы низкомолекулярных продуктов деструкции, акцепторы радикалов и антиоксиданты**. **Антиоксиданты** добавляют для торможения термоокислительного старения. Это наиболее распространенный класс стабилизаторов.
- В качестве антиоксидантов применяют большое число соединений различных классов. Условно их разделяют на **два типа по основному механизму ингибирования окисления**.
- К антиоксидантам **первого типа** относятся:
 - **замещенные фенолы с заместителями**, стерически защищающими ОН-группу (экранированные фенолы), и **многоядерные фенолы**, в особенности бисфенолы, а также продукты конденсации фенолов и комплексы с металлами; также, – **ароматические амины, аминифенолы** и продукты конденсации ароматических аминов.
- К антиоксидантам **второго типа** относятся:
 - органические **серосодержащие** соединения (тиоэфиры, тиобисфенолы, дисульфиды, тиоспирты, дитиокарбаматы и др., также – органические **фосфорсодержащие** соединения, в особенности эфиры фосфористой и производные тиофосфорных кислот.
- Совместное использование антиоксидантов двух типов часто приводит к многократному усилению общего стабилизирующего эффекта. Это явление носит название **синергизма**.

Действие ультрафиолетового излучения на полимеры

- Под действием видимого и особенно ультрафиолетового (УФ) света в полимерах развиваются реакции **деструкции** и **структурирования** макромолекул, а также активируются окислительные процессы. Механизмы фотопревращений и реакций, вызванных тепловым воздействием – сходны; отличие составляет стадия зарождения первичного радикала, связанная с поглощением света полимером и его активацией. Фотохимические превращения полимеров легко протекают и на холоде.
- В отличие от термоокислительных процессов при фотоокислении можно замедлить реакцию инициирования введением специальных веществ – **светостабилизаторов**. По механизму действия они делятся на поглотители лучистой энергии (абсорберы), «тушители» возбужденных состояний и ингибиторы процессов фотоокисления. Светостабилизаторы - абсорберы предотвращают проникновение УФ-света в материал.

Типичными **УФ-абсорберами** являются различные производные 2-оксибензофенонов, оксибензотриазолов, сложные эфиры бензойной, салициловой, терефталевой кислот с резорцином и фенолами.



- В промышленности применяются 4-алкоксипроизводные **бензофенона**: «Циасорб UV531», «Адвастаб 46», «Карстаб 70001», «Хемосорб 125», 2,2',4-триокси- и 2,2',4,4'-тетраоксibenзофенон и др.
- **Количество стабилизатора**, вводимое в материалы, обычно составляет **0,05–0,5%**, в специальных случаях для получения изделий, работающих в сложных условиях, количество стабилизатора может возрасти **до 1–2%**. Введение большего количества светостабилизаторов нецелесообразно из-за увеличения стоимости.
- Существуют различные способы введения стабилизаторов, но наиболее приемлемым является введение стабилизатора в расплав. Можно вводить непосредственно саму добавку, но более эффективным является способ введения в нестабилизированный расплав концентрата стабилизатора (маточная смесь). В рецептуру может входить только термостабилизатор или термо- и светостабилизатор, также концентрат может содержать и наполнитель.
- В качестве **антиоксидантов** используют ди-трет-бутил-*p*-крезол, алкилированные дифенолы, высокомолекулярные замещенные фенолы, фосфиты. Наиболее распространенным антиоксидантом является 2,6-ди-трет-бутил-*p*-крезол, известный под торговым названием «Агидол-1», «Алкофен Б» (Россия), «Ионол» (США) или «ВНТ» (Великобритания). «Ионол» – летуч и в некоторых случаях может вызвать пожелтение светлых изделий. Замещенные более высокомолекулярные фенолы нелетучи и менее токсичны, чем «Ионол», но стоимость их выше.



7. Коррозия полимерных материалов под действием ионизирующих излучений и радиации

- Под воздействием ионизирующих излучений и радиации полимеры могут **«сшиваться»** и **деструктурировать**. Эти процессы нарушают структуру полимеров, хотя существуют и специальные методы, когда с помощью ионизирующих излучений осуществляют необходимые радиационно-химические превращения полимеров: радиационно-прививочную полимеризацию, сополимеризацию различных мономеров и олигомеров, структурирование, т.е. образование из линейных или разветвленных олигомеров трехмерных систем, а также циклизацию макромолекул. Следует отметить, что все обратимые и необратимые эффекты при воздействии ионизирующих излучений рассматриваются как соответствующие повреждения.

- Ионизирующие излучения делятся на два вида: **фотонные** и **корпускулярные**. Их называют также излучениями высоких энергий, в отличие от излучений низких энергий, т.е. с энергией частиц до 50 эВ (видимый свет и УФ-лучи). Если УФ-лучи при воздействии с веществом в первичных процессах действуют по механизму возбуждения на его атомы и молекулы, то излучение высоких энергий в основном действует по механизму **ионизации**, приводя к образованию ионов разных знаков.

- **Фотонные** (электромагнитные) излучения – это **рентгеновские** и **γ -лучи**. Эти излучения характеризуются энергией фотонов E , эВ, и длиной волны λ , нм.

- К **корпускулярным излучениям** относятся потоки заряженных частиц (быстрые **электроны**, **протоны**, **многозарядные ионы**, **нейтроны**).

- **γ -излучение и ускоренные электроны** – это **основные виды ионизирующих излучений**. Эти виды излучений вызывают в облученных полимерных системах одинаковые превращения, и последствия их воздействия не зависят от природы излучения. Различие состоит лишь в проникающей способности отдельных видов излучений и следствиях, связанных именно с этим.

Наиболее существенное отличие радиационно-химических процессов от фотохимических состоит в **неизбирательности** поглощения ионизирующего излучения. Энергия фотона γ -излучения настолько превышает энергию химических связей в мономерных и полимерных молекулах, что фактически нет различия, какой электрон какой связи будет взаимодействовать с фотоном. Поэтому параметры энергетической **прочности химических связей** в этих соединениях **не являются надежными критериями для предсказания направлений радиационно-химических превращений**.

При действии излучений **высоких энергий** на вещество поглощение не зависит от его природы, а **поглощенная энергия** прямо пропорциональна **общему числу электронов в единице вещества**, подвергшегося радиоактивному облучению.

В результате взаимодействия электронов, выбитых из атомов или молекул в процессах первичной ионизации, с незатронутыми ионизацией атомами и молекулами вещества образуются вторичные γ -лучи. Они ведут к возникновению треков, шпор или колонн ионов, что характеризует неравномерное распределение активных частиц в облучаемом объекте. Это также является типичным для радиационно-химических процессов в отличие от фотохимических.



- **Радиационная стойкость** полимеров и полимерных материалов отражает, с одной стороны, их **физико-химическую устойчивость**, а с другой – **техническую работоспособность** при воздействии ионизирующих излучений, т.е. при эксплуатации объектов атомной энергетики, различных радиоизотопных установок, воздействии космических излучений и т.д.
- Под **физико-химической устойчивостью** полимеров понимают способность полимерного материала сохранять исходные физические свойства, а также химический состав, строение и структуру.
- **Техническая работоспособность** – сохранение заданного режима функционирования приборов, узлов, аппаратов в условиях радиационного воздействия.
- Понятие **радиационной стойкости полимеров** охватывает их **стойкость к любым радиационно-химическим превращениям**, и особенно к реакциям структурирования и деструкции.
- **Радиационная стойкость полимеров** прежде всего зависит от их химического строения. Зная строение макромолекул, можно в той или иной степени предсказать поведение полимера при воздействии ионизирующих излучений. О действии ионизирующих излучений на большинство промышленных пластмасс и эластомеров можно судить по поглощенной дозе (кГр), приводящей к повреждениям материала.
- Полимеры, содержащие в макромолекуле **двойные, сопряженные двойные связи, ароматические циклы**, обладают **большей стойкостью к действию ионизирующих излучений**, чем полимеры с насыщенными связями. Это объясняется **диссипацией** ионизирующего излучения, т.е. рассеянием энергии на определенных структурных элементах макромолекулы.

- Особенно характерна **диссипация** для структур с **ароматическими ядрами**. Резонансные структуры фенильного ядра обладают большим набором энергетических уровней, что облегчает быструю диссипацию поглощенной энергии излучения без каких-либо других побочных проявлений. **Энергия ионизирующего излучения не локализуется на определенных связях, а рассредоточивается в результате явления резонанса по системе связей**. Кроме того, молекулу бензола можно сравнить с субмикроскопическим металлическим кристаллом, внутри которого **некоторые электроны свободны**. Поэтому потеря любого электрона может быть частично компенсирована перераспределением остальных электронов без разрушения молекулы.
- **Полимеры, содержащие связи C–F, C–Si, C–O, обладают более низкой радиационной стойкостью.**
- От **микроструктуры** полимеров существенно зависит не только радиационная стойкость, но и направленность основных радиационно-химических процессов, в соответствии с которой все полимеры делят на преимущественно **сшивающиеся** и **деструктурирующие**.
- **Элементный состав** полимера имеет значение лишь при воздействии нейтронного излучения, причем тем большее, чем больше сечение захвата или рассеяния нейтронов данными химическими элементами.

- **Фазовое состояние полимера.** Эффективность радиационных превращений в полимерах повышается с переходом из стеклообразного состояния в высокоэластическое и тем более в вязкотекучее. Если полимер содержит аморфную и кристаллическую фазы, то превращения легче протекают в аморфной фазе и в граничной области, чем в кристаллитах.
- **Дефектность полимерных материалов.** В реальных твердых полимерах всегда имеются различного рода дефекты – микропустоты, микротрещины, примеси, границы раздела между фазами и так далее, которые влияют на пространственную локализацию энергии ионизирующего излучения. Поэтому радиационная стойкость полимера также связана с его предысторией.
- **Температура.** Повышение температуры способствует увеличению скорости радиационно-химических превращений в полимерах. Особенно это заметно при переходе через температуру плавления или стеклования полимеров.
- Только учитывая все эти факторы и зная особенности и строение полимерных материалов можно с успехом и с большой выгодой и эффективностью применять их в строительстве.

Спасибо за внимание!

