



Химическое сопротивление пластмасс



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Высокомолекулярные соединения, которые при нагревании приобретают пластичность, а при охлаждении вновь возвращаются в твердое состояние, называют **термопластичными** или **термопласты**.

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 ($T_{пл}$, $T_{стекл}$, $T_{дестр}$)



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Полимеры, которые при нагревании переходят в твердое состояние, а при снижении температуры не восстанавливают первоначальных свойств, называют **терморреактивными** или **реактопласты**.

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

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

Исходные соединения и повторяющиеся звенья некоторых высокомолекулярных соединений

Наименование полимера	Исходный мономер	Повторяющееся звено
Полиэтилен	$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	$-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -$
Полипропилен	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	$\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Полиизобутилен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \backslash \\ \text{C} = \text{CH}_2 \\ / \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
Поливинилхлорид	$\text{CH}_2 = \text{CHCl}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Полистирол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{CH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$
Фторопласт-3 (трифторхлорэтилен)	$\text{CF}_2 = \text{CFCl}$	$\begin{array}{c} \text{F} \quad \text{F} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{F} \quad \text{Cl} \end{array}$
Фторопласт-4 (тетрафторэтилен)	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	$-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$



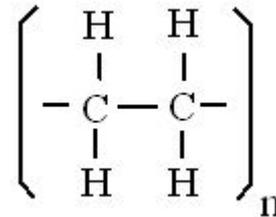
Полимер	Физико-химические свойства				
	Плотность, кг/м ³	Теплостойко сть, °С	Морозостойк ость, °С	Температ ура размягче ния, °С	Температ урный предел примене ния, °С
Полиэтиле н	920-930	60	-70	110-120	80-100
Полипропи лен	900	100-110	-35	160-170	140-150
Полистиро л	1100	80	-20	100	60-70
ПВХ	1330-1430	65	-20	160-170	60
Фтороплас т-4	2160-2260	260	-270	327	260
Фтороплас т-3	2100-2160	70-80	-195	210	120



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термопласты

Полиэтилен



Полиэтилен имеет аморфно-кристаллическое строение.

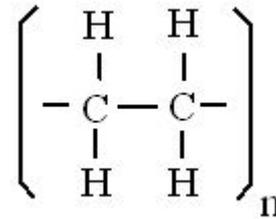
- Полиэтилен высокого давления ПЭВД, получают при давлении 1500 атм. Имеет 55 – 65% кристаллической составляющей. $t = -40 - 100^{\circ}\text{C}$.
- Полиэтилен низкого давления ПЭНД. Имеет 74 – 95% кристаллической составляющей. $t = -70 - 100^{\circ}\text{C}$



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термопласты

Полиэтилен



- На холоде не растворяется ни в одном растворителе.
- При 70-80 °С растворим во многих углеводородах.
- Устойчив к воздействию кислот, щелочей, растворов солей.
- Легко разрушается в окислительных средах.

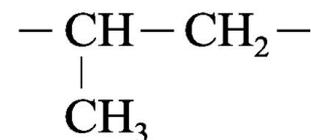
Используется как конструкционный материал: трубы, литых и прессованных несилловых деталей (вентили, контейнеры и др.), полиэтиленовых пленок для изоляции проводов и кабелей, чехлов, остекления парников



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термопласты

Полипропилен



- $t = -30 - 150^{\circ}\text{C}$.
- Высокая стойкость в концентрированных серной, азотной кислотах.
- Хорошо стоит в органических растворителях, ароматических углеводородах, минеральных и растительных маслах.
- Не устойчив в олеуме, хлорсульфоновой и дымящей азотной кислотах, бромной воде.

Используется: листы разной толщины, трубы, электротехнические и машиностроительные детали, конструктивных деталей автомобилей, мотоциклов, холодильников, корпусов насосов, различных емкостей и др. Пленки используют в тех же целях, что и полиэтиленовые, футеровочный материал.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термопласты



- $t = -20 - 60^{\circ}C$.
- Устойчив в кислотах, щелочах.
- Светостоек.
- Растворяется в органических растворителях.

Изготавливают: изоляторы, фасонные изделия, ленты, трубы, изоляция проводов.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термопласты

Полиизобутилен

- $t = -50 - 80^{\circ}\text{C}$.
- Устойчив в кислотах, щелочах.

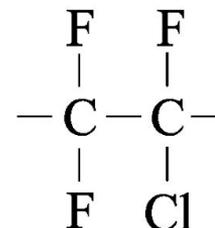
Является рулонным материалом, наиболее широко используется в строительной практике для химзащиты



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термопласты

Фторопласт 3



- $t = -195 - 120^{\circ}\text{C}$.
- Устойчив в кислотах, щелочах.
- Не смачивается водой, не набухает в ней



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термопласты

Фторопласт 4 $-\text{CF}_2 - \text{CF}_2 -$

- $t = -240 - 260^{\circ}\text{C}$.
- Разрушается только расплавами щелочных металлов, фтором, фторированным керосином.
- Стоек против деформации.
- Не хрупкий.

Химически стойкие трубы, прокладки, сальники, клапаны и фильтры, насосы для агрессивных сред. Футеровочный материал. Теплообменники.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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.**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термическая деструкция пластмасс

Термическая деструкция может быть двух видов:

- **В присутствии кислорода.**

Происходит при небольших температурах.

Заключается в окислении полимера – 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.

Полимер меняет свой цвет, начинает буреть, коробиться, растрескиваться и теряет свои прочностные характеристики.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термическая деструкция пластмасс

Термическая деструкция может быть двух видов:

- **В отсутствии кислорода.**

Наблюдается при температуре достаточной для разрыва полимерных цепочек.

При повышенных температурах может происходить воспламенение полимера.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термическая деструкция пластмасс

Полиэтилен

Обрабатывается при температуре $>120^{\circ}\text{C}$. Полиэтилен может формоваться многократно.

Температура тепловой деструкции в присутствии кислорода 150°C .

При температурах выше 150° он становится жёлтым, затем коричневым и чёрным.

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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термическая деструкция пластмасс

Поливинилхлорид

Температура размягчения $60 - 70^{\circ}\text{C}$.

Температура обработки – $130-150^{\circ}\text{C}$.

Тепловая деструкция в присутствии кислорода начинается при температуре $>100^{\circ}$.

При тепловой деструкции выделяется HCl.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термическая деструкция пластмасс

Полипропилен

Обладает более высокой тепловой устойчивостью, чем ПВХ.

Рабочая температура до 110° , поэтому он может кипятиться, стерилизоваться.

Полипропилен обладает неплохими механическими свойствами, но не очень хорошей морозоустойчивостью.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термическая деструкция пластмасс

Полистирол

Теплостойкость до $95 - 105^{\circ}\text{C}$.

Существенное тепловое разрушение наблюдается при температуре 130° .

Температура формования 200° . Таким образом, полистирол не может подвергаться многократной переработке.

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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термическая деструкция пластмасс

Полиизобутилен

Температура устойчивости – 80°C .

Это резиноподобный материал, поэтому часто используется для химзащиты полов.

У полиизобутилена низкая морозостойкость, поэтому он не используется при низких температурах.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термическая деструкция пластмасс

Фторопласт 3

Температура плавления 208 – 210⁰С

Рабочая температура до 195⁰

Температура термического разложения 320⁰

Температура прессования 230 – 280⁰

Фторопласт 3 может обрабатываться литьём под давлением при температуре 280 – 300⁰С



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Термическая деструкция пластмасс

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.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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.

Наибольшую опасность представляют УФ лучи с длиной волны 2300 – 2500А. Поэтому световая деструкция характерна при **прямом световом воздействии.**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Световое старение пластмасс

Фотохимическая деструкция – постепенное окисление полимера, инициированное светом.

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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Световое старение пластмасс

Полиэтилен

При хранении в темноте не меняет своих свойств в течение 10 и более лет.

При эксплуатации на открытой атмосфере 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.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Световое старение пластмасс

Поливинилхлорид

При прямом солнечном облучении недолговечен, быстро рвётся связь C – Cl.

Вначале светлеет, а затем идут бурые пятна. Это заметно после трёх месяцев эксплуатации.

Основной способ стабилизации: введение сажи или TiO_2 .



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Световое старение пластмасс

Пластмассы устойчивые к световому старению

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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Ухудшение свойств пластических материалов в результате выделения пластификаторов.

Пластификаторы: эфиры различных кислот
(дибутилфталат.)

Получается раствор полимера в пластификаторе.
Пластификатор имеет способность **испаряться**, что
приводит к изменению свойств полимера.

Пластификатор может **экстрагироваться** из полимера
при контакте с другими веществами: лаками, маслами,
кожей, резиной, твердой пластмассой.

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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами.

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.

Полиэтилен не устойчив только в очень концентрированных активных кислотах.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами

Полиэтилен

По отношению к растворителям:

полиэтилен может набухать в алифатических и ароматических УВ.

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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами

Поливинилхлорид

К воде не совсем инертен за счет Cl – 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 $C > 65\%$, азотной концентрированной, уксусной $C > 80\%$, серной $C > 90\%$.

Растворители: бензол, бутилацетат, дихлорэтан либо его растворяют, либо он набухает.

Бензин, этиловый спирт, масла не оказывают на него влияния.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами

Полистирол

Полистирол более активен в плане химической активности.

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.

Очень неустойчив к растворителям: набухает во многих растворителях, и многие вызывают растрескивание.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами.

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.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Взаимодействие пластмасс с агрессивными веществами.

Фторопласт 4

По своей химической стойкости превосходит благородные металлы, стекло, легированные стали.

Разрушается только в расплавах щелочей металлов, под действием элементарного фтора.

В воде не набухает, в растворителях не набухает и не растворяется.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

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.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Биологическая коррозия

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

- **Микробиологическая коррозия**
- **Макробиологическая коррозия**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Биологическая коррозия

Микробиологическая коррозия

При высоких температурах (особенно в тропиках) часто на поверхности пластмасс появляется плесень (грибок).

Потеря внешнего вида пластмассы, постепенная потеря механических свойств.

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.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Биологическая коррозия

Макробиологическая коррозия

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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Реактопласты

Композиция реактопластов включает в себя:

- смолу или смесь смол;
- наполнители (песок, графит, ткани, стружка), наполнители вводятся для повышения прочности и для понижения стоимости материала;
- растворитель – вводится для получения необходимой консистенции смолы;
- пластификаторы – вводятся для получения более мягких, эластичных изделий;
- отвердитель



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Реактопласты

Примеры реактопласта:

- на основе эпоксидной смолы
- на основе фенолформальдегидной смолы



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Реактопласты

Примеры реактопласта: ФАОЛИТ

фаолит А – материал на основе фенолформальдегидной смолы и асбеста. Стоек в H_2SO_4 средней концентрации, в HCl всех концентраций, в растворах солей, в уксусной, фосфорной кислоте, в некоторых растворителях при не очень высоких температурах. Не стоек в HNO_3 , HF и щелочах.

фаолит Т – добавляется графит. Более стоек в HF .

Термическая стойкость фаолита до $250 - 280^{\circ}C$, выше наблюдается разложение без их размягчения.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Реактопласты

Примеры реактопласта:

Текстолит – прессованный слоистый материал из х/б ткани, пропитанной фенолформальдегидными смолами. Прочность в 3 – 4 раза больше, чем у фаолита.

Стеклотекстолит – в основе лежит стеклоткань. Прочность такого материала превышает прочность алюминиевых сплавов, прочность титана. Хорошая ударная вязкость при хорошей химической стойкости.