

Направление подготовки бакалавров
«Химическая технология»

Химическое сопротивление материалов



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



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Эластомеры

Эластомеры (резины) – полимерные материалы, с высокой способностью к упругой деформации. Относительное удлинение у лучших сортов резин может достигать до 100%.

Резина – сложный композиционный материал основным компонентом которого является каучук или смесь каучуков.

Каучуки делятся: на каучуки общего назначения и каучуки специального назначения.

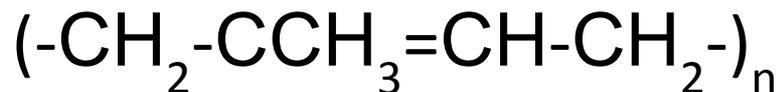


ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

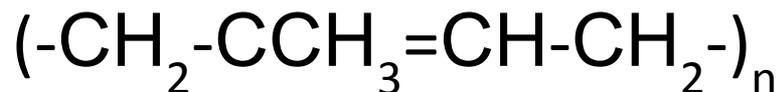
Каучуки

- Общего назначения:

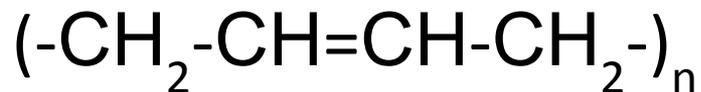
Натуральный;



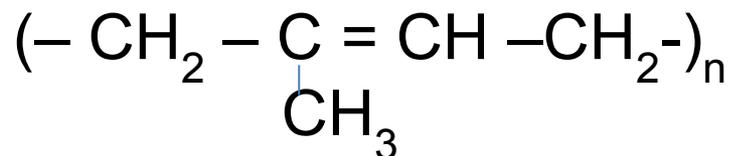
Изопреновый;



Бутадиеновый;



Бутадиенстирольный

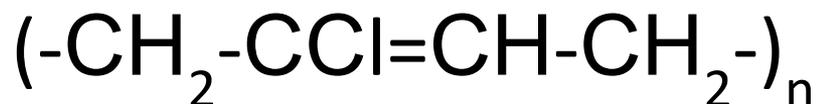




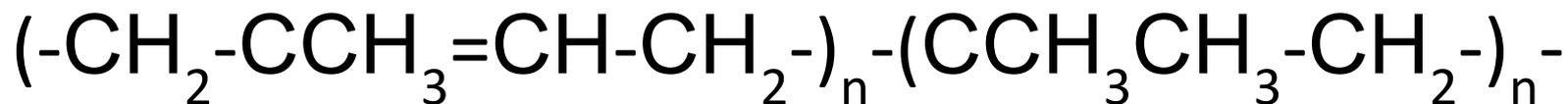
ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Каучуки специального назначения

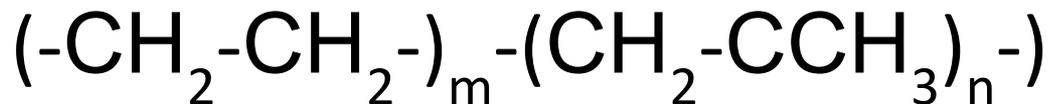
- Хлорпреновый;



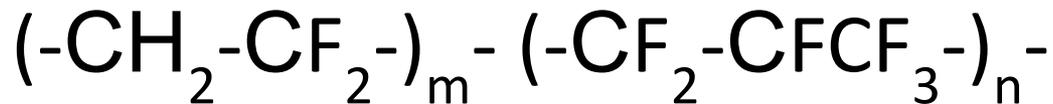
- Бутилкаучук;



- Этиленпропиленовый;



- Фторкаучук





ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Компонентный состав эластомеров

1. Каучук или смесь каучуков;
2. Вулканизирующая группа (S_8 , каптакс, оксиды металлов, стеарин (соактиватор)) и т.д.
3. Наполнители:
 - 3.1. активные: технический углерод (сажа), ZnO (цветная резина);
 - 3.2 неактивные: мел, каолин.
4. Пластификаторы (стабилоил, парафин, масло)
5. Противостарители: неозон, воск, парафин



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Виды старения резин

- **Тепловое** старение (тепловая деструкция)
- **Атмосферное** старение:
 - световое,
 - озонное,
 - радиационное.
- **Утомление** старение, вызванное нагрузками (внутренними или внешними) на резины;
- **Коррозия под действием химических веществ** растворителей; реагентов.



Тепловое старение эластомеров

Термическое окисление

- При воздействии высоких температур ($>70^{\circ}$) в резинах может идти три процесса:
- Дальнейшая вулканизация – дальнейшая полимеризация и циклизация. В результате теряется эластичность резины, она становится более твёрдой и хрупкой;
- Окисление резин под действием кислорода – приводит к тому, что связи ухудшаются, это приводит к потере эластичности, прочности; (открытая атмосфера)
- Деструкция полимерных молекул. Потеря прочности и эластичности (закрытая атмосфера).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Тепловое старение эластомеров

Большинство резин способны эксплуатироваться только до 70 C° ;

Более теплостойким резинами являются эластомеры на основе бутилкаучука и этиленпропиленового каучука до 100 C°

Наиболее теплостойки до 250 C° (СКФ-26) эластомеры на основе фторкаучуков.

Термическая устойчивость эластомеров увеличивается за счет введения в их состав антиоксидантов.



Атмосферное старение резин

- **Световое старение**

К световому старению каучуки очень неустойчивы, резины значительно более устойчивы, так как в них есть сажа, которая поглощает световые лучи, и антиоксиданты. Считается, что резины подвергаются световому старению при действии любых длин волн, однако наиболее опасен ультрафиолет.

Суть старения- окисление резин инициируемое светом. Старение резин проявляется в том, что резины растрескиваются под действием света.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Защита от светового старения

Повышение стойкости эластомеров к световому старению:

1. Введение в состав резин антистарителей:

- химические антиоксиданты (альдоль, неозон);
- физические антистарители (воск, парафин);

2. Нанесение на резину лакокрасочных покрытий (белая эмаль, серебрянка).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Озонное старение

Наблюдения показывают, что резины стареют даже в темноте. Причиной такого старения является озон. Озона в атмосфере немного, но он очень активный, на поверхности эластомеров разлагается на молекулярный и атомарный кислород



атомарный кислород очень активен и при любой температуре окисляет молекулы эластомера.

Экспериментально отмечено, что озонное старение, проявляющееся в растрескивании эластомера, прежде всего происходит в зонах где эластомер напряжен, т.е. хотя бы на 5% деформирован.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Морозостойкость резин

- При понижении температуры в резинах уменьшается эластичность, они становятся более хрупкими. Такое изменение механических свойств обусловлено двумя процессами:
- а) процесс кристаллизации резины – ему подвергаются резины с упорядоченным строением;
- б) процесс стеклования – характерен для неупорядоченных (аморфных) резин.

Каждый вид резины обладает своим температурным интервалом морозостойкости (например, морозостойкость резин на основе изопренового каучука выше, а фторкаучука не высокая).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Деформационное старение эластомеров, утомление

Утомление (старение эластомеров под действием деформации) – процесс постепенного окисления их кислородом с последующим растрескиванием.

Инициатором окисления служат нагрузки:
статические и динамические.

Чем больше деформация, тем быстрее процесс старения.

Примеры: обувь, резиновые трубки.



Химическая стойкость резин

1. По отношению к активным реагентам.

Если сравнивать химическую стойкость пластмасс и резин, то за счёт двойных связей в составе резин они являются более активными. Поэтому если пластмассы разрушаются под действием концентрированных кислот, то резины стоят только в солевых растворах и в растворах кислот слабых и средних концентраций.

Так как в слабых и средних кислотах металлы стоят плохо, то резины с успехом применяются для защиты металлов. Этот процесс называется гуммирование.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Химическая стойкость резин

2. По отношению к растворителям.

По отношению к воде все виды резин ведут себя достаточно инертно и поэтому широко используются как уплотняющие материалы.

По отношению ко многим растворителям резины не инертны, они набухают и могут даже растворяться. Наиболее важное свойство для резин их маслостойкость (уплотнение гидравлических систем с маслом).



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Устойчивость эластомеров в различных средах

Каучук	Прочность	Эластичность	температурная устойчивость	Стойкость в кислотах	Стойкость в неорганических окислителях	Стойкость в минеральных маслах
СКИ	3	3	70 ⁰	2	1	1
СКД	2	3	70 ⁰	2	1	1
Бутадиен-стирольный, СКС	3	2	70 ⁰	2	1	1
СКН	2	2	70 ⁰	2	1	3
ХП	3	2	70 ⁰	2	1	3
СКФ	2	2	250 ⁰	3	2	3
БК	2	2	100 ⁰	3	2	1



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Химическое сопротивление дерева



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Химическое сопротивление деревянных конструкций

- 1. Термическая (тепловая) деструкция и горение.**

- 2. Биологическая коррозия:**
 - 2.1. Гниение под действием грибков
 - 2.2. Поражение насекомыми



Термическая деструкция

1. 80 – 120 °С – **удаление свободной влаги**, сушка древесины;
2. 130 – 160 °С – **высыхание с удалением связанной влаги** (коробление, пожелтение и потемнение древесины)
3. 160 – 500 °С – **термическое разложение** (пиролиз):
Гемицеллюлоза 160 – 170 °С;
Целлюлоза 280 -380 °С
Лигнин 200 – 500 °С.

Пиролиз сопровождается обугливанием древесины и выделением летучих веществ: CO , CO_2 , C_2H_4 , CH_4 и других;

4. 400 -500 °С – **возгорание древесины**, температура пожара до 800 – 900 °С



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Антипирены

Два вида: 1 – покрытия; 2 – пропиточные составы.

Механизм действия покрытий

1. Разлагаются при нагревании с выделением большого количества негорючих газов изолирующих древесину;
2. Увеличиваются в объеме, вспениваются, создавая защитный слой пены, препятствующий возгоранию.

Огнезащитные покрытия

ОФП -9

огнезащитное фосфатное
покрытие серого цвета
(Основа полиметафосфат Na)

ВПД

вспучивающееся покрытие
древесины
Основа растворимая в воде
органика (смола ММФ, амос А)



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Антипирены Пропиточные составы

ББ-11	Бура техническая – 10% Кислота борная -10% Растворитель вода
МБ -1	Купорос медный - 2,7-3 % Бура техническая -3,6 -4 % Аммоний углекислый – 5 – 6% Кислота борная -34 – 35% Растворитель вода
МС 1:1	Диаммоний фосфат – 7,5 % Сульфат аммония - 7,5 % Фтористый натрий - 2 % растворитель вода
ТХЭФ	трихлорэтилфосфат - 40% четырехлористый углерод – 60 %



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Гниение древесины

Гниение древесины вызывается различными видами грибов, прежде всего домового гриба.

Поражение грибами возможно при влажности от **20 до 80** % при наличии кислорода, температурный интервал жизнедеятельности грибков от **+3 до +45** °С;

Внешние признаки: изменение цвета древесины: синева, покраснение, бурые пятна, осветление древесины.

Существует три основных вида гниения бревен, домов:

Бурая гниль: разрушается в основном целлюлоза, древесина приобретает бурый цвет, резко снижается прочность, наблюдается растрескивание древесины;

Белая гниль: разрушается целлюлоза и лигнин, древесина осветляется, теряется ее прочность, и может совсем развалиться.

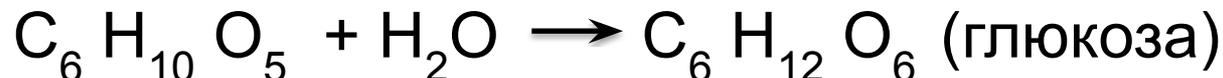
Мокрая гниль: вызывают грибы – плесени, древесина становится мягкой, влажной, продавливается, прочность полностью теряется.



Гниение древесины

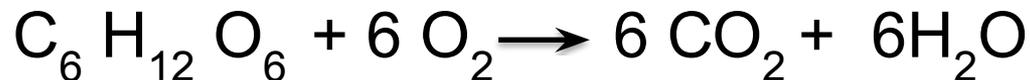
Протекает в 2 этапа:

1. **Осахаривание** древесины



На первом этапе нужна обязательно вода, поэтому сухая древесина не гниет.

2. **Окисление** глюкозы в результате жизнедеятельности грибов



Древесина начинает самоувлажняться.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Предотвращение гниения

1. **Не брать** древесину с гнилью;
2. Обязательная **просушка** древесины: атмосферная, камерная, комбинированная; Камерная сушка при температуре $> 80^{\circ}\text{C}$ обеспечивает стерилизацию древесины от насекомых и их яиц.
3. **Предотвращение увлажнения** в процессе эксплуатации:
 - 3.1. Свесы крыш не менее 50-60 см;
 - 3.2. Предотвращение увлажнения грунтовой влагой. Фундамент над грунтом не менее 30 см, гидроизоляция (рубероид, стабилизированный полиэтилен);
 - 3.3. Надежная крыша. Хорошая вентиляция в подвалах и на чердаках.
 - 3.4. Предотвращение конденсационного увлажнения (теплоизоляция потолка и стен, уплотнение стыков бревен особенно в углах)
4. **Антисептирование.**



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Антисептирование

Антисептирование – применение химических средств защиты для предотвращения или снижения биологической коррозии древесины. Антисептики для предотвращения действия грибов называются – **фунгициды**

3 вида фунгицидов

1. Водные
растворы солей

2. Растворы
органических
соединений

3. Масляные
защитные
средства



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Водные растворы солей

Марка фунгицида	Состав	Концентрация %	Особенности применения
ХМБ	Бихромат калия Медный купорос Кислота борная	5 5 5	Трудновываемый, окрашивает древесину в зеленоватый цвет
ХМББ	Бихромат калия Медный купорос Кислота борная Бура техническая	2,5 2,5 3,3 1.7	«
ББ	Кислота борная Бура техническая	8 12	Легковываемый, Безопасный для скота
ФН	Фтористый истрий	3,5	Легковываемый, не окрашивает



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Фунгициды

Водные растворы органики.

Пример: **1-2 % раствор пентахлорфенолята натрия**

Более сильное защитное действие чем у растворов солей, но более вреден для человека.

Маслянистые вещества:

Креозот, каменноугольное, антраценовое, сланцевое масла, отработка масел.

Недостатки: увеличение пожароопасности, ухудшение вида древесины, запах. (применяются при подземной коррозии). Срок службы шпал повышается с 5 до 2 лет.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Поражение древесины насекомыми

- Насекомые поражают древесину и во влажном и сухом виде.
- В условиях открытой и закрытой атмосферы.
- Питаются древесиной личинки различных жуков: жуки-короеды, жуки-амброзии, круглоголовки и плоскоголовки, жуки-дровосеки, жуки-точильщики (домовой и мебельный), златки и т.д.
- Поражение древесины в виде ходов, заполненных отработанными остатками древесины, на поверхности отверстия для выхода жуков.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Защита от насекомых

- **Не использовать** пораженную насекомыми древесину. Не перемещать мебель со старой квартиры на новую.
- **Тепловая стерилизация:** температура 80-100 С, убивает не только личинок, но и их яйца.
- **Длительное вымораживание** в специальных камерах (действует не на всех жуков);
- **Обработка антисептиками.** Антисептики для борьбы с насекомыми называются **инсектициды**.
- **Инсектициды** убивая жуков и личинок часто не поражают их яйца (нужна многократная обработка)



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Виды инсектицидов

- **Пропиточные составы** (все фунгициды обладают инсектицидными свойствами)
- **Маслянистые вещества** (олифа, минеральные масла, отработка масел);
- **Органические вещества**: органические фунгициды, скипидар, керосин.
- **Аэрозоли**: хлорофос, гексохлоран, хлордан, антималь и любые другие аэрозоли для борьбы с насекомыми. К сожалению, чаще всего вредны для человека.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Огнебиозащита

- В настоящее время большое внимание уделяется **комбинированным средствам защиты древесины (огнебиозащита) СОД**, затрудняющих **воспламенение** древесины и **биологическую** коррозию под действием и грибков и насекомых:

Все они относятся к пропиточным составам.

- Предложено большое количество таких средств, отличающихся **по pH** и защитному действию.
- Среди них достаточно много **кислых** составов на основе фосфорной кислоты, которая взаимодействуя с составляющими древесины, существенно повышает их огнебиозащитные свойства, одновременно **увеличивая** коррозию металлов, находящихся в контакте с древесиной.



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Виды и рН комбинированных средств по обработке древесины

СО Д	Спас-1	Антал	Вим-2	ХМХА 1110	МС (ПКО)	Вим-1
рН	1,3	1,6	1,8	3,5	4,9	6,3
СО Д	Norwood	ББ-11	БС	Триз	Озон-007	Сенеж ультра
рН	9,33	6,4	11,1	12,3	13,9	9,27



ВЯТСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

рН комбинированных кислых составов СОД

**Марка средства
для обработки
древесины**

рН

Антал EVO

0,9-1,7

ВИМ -2

1,3-1,8

СПАС-1

0,4-1,3

Пирилакс - терма

1,77-1,9