

678.01
В-75

Г. Я. ВОРОБЬЕВА

ХИМИЧЕСКАЯ
СТОЙКОСТЬ
ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

Г. Я. ВОРОБЬЕВА

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ



МОСКВА «ХИМИЯ» 1981

Воробьева Г. Я.

Химическая стойкость полимерных материалов. — М.: Химия, 1981. — 296 с., ил.

Систематизированы сведения о химической стойкости термoplastов, реактопластов, композиционных материалов, лакокрасочных покрытий и резин в агрессивных средах (водных растворах кислот, щелочей, солей, в газах и органических растворителях). Рассматривается влияние этих сред на свойства полимерных материалов; приводятся справочные данные по химической стойкости полимерных материалов в агрессивных средах при разных температурах.

Предназначена для инженерно-технических работников, занимающихся применением полимерных материалов. Полезна студентам и аспирантам технических вузов.

296 с., 82 табл., 20 рис., список литературы 500 ссылок.

Рецензент: докт. техн. наук, профессор Н. М. ГРАД

31410—054
В 050(01)—81 54.81.2803090000

© Издательство «Химия», 1981

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	5
<i>Глава I. Физико-химические основы процессов взаимодействия полимеров с агрессивными средами</i>	6
I.1. Сорбционно-диффузионные процессы в полимерах	7
I.2. Действие на полимеры физически активных сред	10
I.3. Действие на полимеры химически активных сред	12
I.4. Особенности действия агрессивных сред на композиционные материалы	15
Литература	18
<i>Глава II. Методы определения и оценки химической стойкости полимерных материалов</i>	20
II.1. Методы испытаний полимерных материалов	21
II.1.1. Определение изменения массы	21
II.1.2. Определение изменения механических свойств	22
II.1.3. Определение проницаемости полимерных пленок	22
II.1.4. Определение изменения адгезии защитных пленок (покрытий)	25
II.2. Критерии оценки химической стойкости полимерных материалов	26
Литература	31
<i>Глава III. Влияние агрессивных сред на эксплуатационные свойства пластмасс</i>	33
III.1. Основные эксплуатационные свойства пластмасс	33
III.1.1. Механические свойства пластмасс	34
III.1.2. Теплофизические свойства пластмасс	40
III.1.3. Электрические свойства пластмасс	41
III.1.4. Фрикционные свойства пластмасс	44
III.1.5. Сорбционно-диффузионные свойства пластмасс	45
III.1.6. Химическая стойкость пластмасс	53

III.2. Изменение эксплуатационных свойств пластмасс	59
III.2.1. Изменение свойств термопластов	60
III.2.2. Изменение свойств реактопластов	105
III.2.3. Термостойкие полимеры	133
Л и т е р а т у р а	139

Глава IV. Влияние агрессивных сред на эксплуатационные свойства эластомеров 144

IV.1. Влияние состава резиновых смесей на физико-механические и химические свойства эластомеров	144
IV.2. Механические свойства эластомеров	149
IV.2.1. Высокоэластичность	149
IV.2.2. Релаксационные и деформационные свойства эластомеров	149
IV.2.3. Прочность эластомеров	150
IV.3. Сорбционно-диффузионные свойства эластомеров	151
IV.4. Действие органических сред на эластомеры	156
IV.5. Действие растворов электролитов на эластомеры	168
IV.5.1. Водостойкость	168
IV.5.2. Изменение свойств эластомеров в водных растворах электролитов	170
IV.6. Химическая стойкость эластомеров с термопластичными свойствами — термоэластопластов	178
Л и т е р а т у р а	180

Глава V. Применение полимерных материалов для защиты от коррозии 182

V.1. Выбор химически стойких полимерных материалов для защиты от коррозии	182
V.2. Применение пластмасс в качестве конструкционных материалов	187
V.3. Применение полимерных защитных покрытий	189
V.3.1. Методы получения защитных покрытий	190
V.3.2. Покрытия из термопластов	192
V.3.3. Лакокрасочные материалы на основе термопластичных полимеров	199
V.3.4. Покрытия из термореактивных полимеров	202
V.4. Применение резин	219
V.4.1. Уплотнительно-прокладочные материалы	222
V.4.2. Гуммировочные резиновые материалы	224
V.4.3. Герметики	237
V.4.4. Лакокрасочные материалы на основе каучуков	244
Л и т е р а т у р а	246
П р и л о ж е н и е	252
Л и т е р а т у р а	294

ПРЕДИСЛОВИЕ

Полимерные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности, в строительстве, медицине, новой технике. При эксплуатации они контактируют с жидкими и газообразными средами, которые могут вызывать изменение их свойств. Поэтому для успешной эксплуатации в агрессивных средах полимерный материал должен быть химически стойким.

Целью настоящей книги является обобщение сведений о химической стойкости наиболее распространенных термопластичных, термореактивных полимеров, композиционных материалов, каучуков и резин, лакокрасочных покрытий в растворах кислот, щелочей, солей, в газах и органических растворителях.

В книге изложены физико-химические основы процессов взаимодействия полимеров с агрессивными средами, рассмотрено влияние этих сред на физико-механические, теплофизические и электрические свойства термопластов, реактопластов, эластомеров, описаны различные способы оценки их химической стойкости по баллам и кинетическим параметрам, приведены обширные справочные данные о стойкости полимерных материалов в условиях воздействия на них агрессивных сред.

Использование этих данных может способствовать правильному выбору полимерного материала, предназначенного для работы в агрессивных средах в качестве химически стойких конструкционных, прокладочно-уплотнительных и герметизирующих материалов, антикоррозионных составов и защитных покрытий.

Автор выражает глубокую признательность докт. хим. наук Ю. В. Моисееву за большую помощь, оказанную при подготовке книги к изданию.

Г. Воробьева

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ С АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ

В условиях эксплуатации под воздействием агрессивных сред происходит изменение структуры и свойств полимеров, приводящее к снижению их прочности. При этом при взаимодействии полимеров с агрессивными средами может протекать ряд физических и химических процессов, из которых наиболее важными являются следующие:

- 1) адсорбция компонентов агрессивной среды на поверхности полимера;
- 2) диффузия агрессивной среды в объеме полимера;
- 3) химическая реакция агрессивной среды с химически нестойкими связями полимера;
- 4) диффузия продуктов деструкции к поверхности полимера;
- 5) десорбция продуктов деструкции с поверхности полимера.

Эти процессы изучены не в одинаковой степени. Наибольшее внимание в литературе уделено исследованию диффузии и сорбции агрессивных сред в полимеры, а также реакциям взаимодействия этих сред с химически нестойкими связями в полимерах. Обычно исследуется не весь этот процесс в целом, а его отдельные стороны (атмосферное старение, термоокисление, озонное растрескивание, поведение при одновременном воздействии напряжений и агрессивной среды и т. д.).

Как правило, обобщение результатов таких исследований является сложной задачей. Предпринимаются многочисленные попытки теоретического обоснования химической стойкости полимерных материалов под действием жидких и газообразных агрессивных сред.

I.1. СОРБЦИОННО-ДИФфуЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ

При проникновении среды в полимерный материал ее молекулы заполняют микропустоты полимера, образующиеся при движении отдельных сегментов макромокул. Процесс массопереноса может происходить также через поры, тонкие капилляры и различные дефекты в структуре полимера, например в армированных слоистых пластиках. Процессы диффузии и сорбции агрессивных сред в полимерах описаны в ряде обзоров и монографий [1—7].

Обычно для описания сорбционно-диффузионных процессов в полимерах используются три параметра: коэффициент диффузии D , коэффициент проницаемости P и коэффициент растворимости S . Эти параметры связаны между собой соотношением

$$P = DS \quad (I.1)$$

и для разных материалов могут изменяться в широких пределах.

Как сорбенты полимеры имеют следующие характерные особенности.

1. Относительно малая пористость полимерных материалов. Если не применяются специальные порообразователи, то суммарный объем микропор не превышает $0,1 \text{ см}^3/\text{г}$.

Объем микропор в полимерах может быть найден из изотерм сжатия [8], а также из изотерм адсорбции инертных газов и методом ртутной порометрии [9].

В общем случае для полимеров, находящихся ниже T_g , процесс сорбции жидких сред происходит по механизму «двойной» сорбции [10, 11], согласно которому часть низкомолекулярного вещества истинно растворяется в полимере, а часть сорбируется поверхностью микропор. Таким образом, микропоры, с одной стороны, могут увеличивать эффективную сорбцию, а с другой стороны, создавать зоны, в которых концентрация агрессивных сред намного больше, чем в других областях полимера.

2. Величина сорбции агрессивных сред полимерами зависит от их степени кристалличности.

Сорбция агрессивных сред, как и других низкомолекулярных веществ, происходит в аморфных областях и

на дефектных местах кристаллитов полимеров. Как правило, имеется прямолинейная (обратно пропорциональная) связь между значением сорбции и степенью кристалличности [1, с. 275, 12].

Сорбция жидкой среды полимером может изменить соотношение аморфной и кристаллической фаз в полимере. Известны случаи кристаллизации полимера при температурах более низких, чем T_c [13, с. 5]. Иногда в процессе сорбции степень кристалличности полимера уменьшается, например для систем алифатические полиамиды — водные растворы фенолов [14, с. 17].

3. Природа агрессивной среды, ее агрегатное состояние, химический состав, размеры и конфигурация молекул в значительной степени влияют на интенсивность сорбционно-диффузионных процессов в полимерах. Сорбция органических жидкостей и их паров в полимерах определяется размерами и конфигурацией ее молекул. Например, коэффициенты диффузии бутана и пентана нормального строения в полиизобутилене в 2 раза больше, чем диффузия этих же углеводородов изо-строения; диффузия *n*-бутана и *n*-пентана в вулканизатах натурального каучука в 1,5 и 2,5 раза больше, чем изобутана и изопентана соответственно [15].

Закономерности диффузии и проницаемости однокомпонентных агрессивных сред (вода, органические растворители и т. д.) близки к закономерностям для газов и паров и подробно описаны в работах [5, 15].

Чаще всего агрессивные среды являются многокомпонентными, например водные растворы кислот, щелочей.

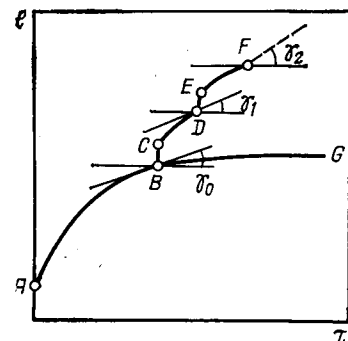
Особенности диффузионных процессов электролитов в полимерных материалах связаны с наличием в них воды, т. е. со способностью полимера к водопоглощению.

Моисеев и др. [4] условно разделили все полимеры на три группы:

- 1) хорошо растворяющие воду [$>50\%$ (масс.)], например поливиниловый спирт;
- 2) ограниченно растворяющие воду [$1-50\%$ (масс.)], например полиамиды, некоторые эпоксидные полимеры;
- 3) плохо растворяющие воду [$<1\%$ (масс.)] — большинство промышленных полимеров.

Полимеры первой и второй групп обычно относят к гидрофильным, а полимеры третьей группы — к гидрофобным полимерам.

Рис. 1.1. Влияние химической реакции на ход диффузионной кривой (l — глубина проникновения жидкости в полимер; τ — время) [48, с. 81].



При диффузии растворов электролитов в гидрофильных полимерах, хорошо растворяющих воду, термодинамические (например, $K_{дис}$) и диффузионные (например, D) параметры близки к соответствующим параметрам в растворах. Уменьшение подвижности молекул и ионов электролита в полимерах по сравнению с их подвижностью в растворе обусловлено увеличением длины диффузионного пути и взаимодействием диффузанта с макромолекулами. В гидрофильных полимерах, ограниченно растворяющих воду, растворенная вода не образует сплошного водного пространства в матрице полимера, и перенос ионов происходит путем активированных скачков между полимерными группами, что приводит к значительному уменьшению D электролитов по сравнению с его значением в растворе. Диффузия электролитов в гидрофобных полимерах происходит по механизму, аналогичному переносу паров и газов. При этом, как это впервые было показано Штерензоном [16, 17], все электролиты по своей способности диффундировать в гидрофобных полимерах можно разделить на две группы: электролиты с высоким давлением пара (летучие) — HCl , HNO_3 , HF , CH_3COOH , NH_3 и др., которые проникают в гидрофобные полимеры с коэффициентами диффузии, близкими к D_{H_2O} и электролиты с низким давлением пара (нелетучие) — H_2SO_4 , H_3PO_4 , $NaCl$ и др., коэффициенты диффузии которых в гидрофобных полимерах по крайней мере на три порядка меньше, чем D_{H_2O} .

Диффузия электролитов в полимерах может осложняться протеканием химической реакции. Козлов [48]

на примере действия азотной кислоты на полиэтилен показал (рис. 1.1), что диффузия, не осложненная химической реакцией, характеризуется плавной кривой *ABG*. Взаимодействие между диффундирующей средой и полимером приводит к увеличению интенсивности диффузии. На рисунке это выражается в разрывах кривой *ABCDEF* и изменениях углов наклона касательной к оси абсцисс ($\gamma_2 > \gamma_1 > \gamma_0$).

1.2. ДЕЙСТВИЕ НА ПОЛИМЕРЫ ФИЗИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕД

При действии на полимеры физически активных агрессивных сред протекают процессы адсорбции и сорбции агрессивной среды.

Адсорбция приводит к изменению значения поверхностной энергии на границе полимер — среда. Сорбция агрессивных сред вызывает, как правило, ослабление межмолекулярного взаимодействия в полимерах.

В результате протекания этих процессов могут происходить изменения следующих свойств полимеров: механических и реологических, диэлектрических и электрических, цвета, адгезионных, растворимости полимера и т. д.

Изменение этих свойств может быть как обратимым, так и необратимым. Так, например, при действии воды на полиарилат Ф-2 значительно изменяется прочность и ползучесть полимера [18]. После удаления воды из полимера механические свойства становятся такими же, как у первоначального полимера. В то же время при деформации полиэтиленов низкого и высокого давления в метаноле происходит растрескивание, приводящее к необратимому изменению некоторых свойств этих полимеров [19]. Аналогичный эффект описан в работе [20].

В первом приближении интенсивность воздействия физически активных агрессивных сред на полимеры определяется величиной сорбции, которая согласно Гильдебранту будет тем больше, чем меньше разность параметров растворимости полимера и среды.

Было показано [21] на примере неполярного полиэтилена резкое понижение его прочности при переходе от полярных спиртов к неполярным гексану и бензолу. Если среда является смесью растворителей, то параметр рас-

Таблица 1.1. Параметры растворимости (δ) и их связь с химической стойкостью некоторых полимеров в органических растворителях

Класс органических соединений	Растворители	δ растворителя (МДж/м ³) ^{1/2}	Полимер	δ полимера (МДж/м ³) ^{1/2}	Химическая стойкость полимера
Алифатические углеводороды	Пентан	14,3	Политетрафторэтилен	12,7	Высокая
	Гексан	15,1	Полиэтилен	15,7— —16,1	»
Простые эфиры	Дибутиловый эфир	15,0	Полиэтилен	15,7— —16,1	От хорошей до удовлетворительной
	Этиловый эфир	15,5			
Сложные эфиры	Бутилацетат	17,4	Полипропилен	16,7	Удовлетворительная
	Этилацетат	18,5			
Ароматические	Толуол	18,2	Полистирол	17,8	Неудовлетворительная
	Бензол	18,7			
	Хлорсодержащие	19,0	Поливинилхлорид	19,8	»
	Хлорбензол	19,4			
	Кетоны	20,1	Поливинилхлорид	19,8	»
	Циклогексанон	20,2			
Спирты	Бутанол	23,3	Полиметилметакрилат	20,0— —21,3	»
	Этанол	26,0	Полиметилметакрилат	20,0— —21,3	
	Метанол	29,6	Эпоксидные смолы	22,2	Удовлетворительная
			Фенолоальдегидные смолы	23,5	
			Полиамиды	27,7— —29,6	»

творимости смеси можно представить, как векторную сумму параметров растворимости каждого из них [22].

В табл. 1.1 параметры растворимости для некоторых растворителей и полимеров сопоставлены с их химической стойкостью в этих средах.

Как видно из данных табл. 1.1 такое сопоставление далеко не всегда справедливо.

При действии на полимеры физически активных сред (и в первую очередь органических растворителей) может происходить их набухание, предельным случаем которого является растворение полимера. При набухании в фи-

зически активных средах обычно уменьшается прочность полимерного материала, но повышается его эластичность. Уменьшение прочности при набухании полимера может быть вызвано двумя причинами. Во-первых, возникновением внутренних (местных) напряжений вследствие неравномерности набухания. В результате при определенной степени набухания в полимерном материале могут образовываться внутренние дефекты, микротрещины и трещины. Так, было установлено [23], что в средах, не взаимодействующих с полипропиленом (этиленгликоль, вода и др.), возникают мелкие микротрещины, которые сначала разрастаются, но потом скорость их распространения замедляется. Во-вторых, прочность может изменяться вследствие изменения межмолекулярного взаимодействия, происходящего в процессе набухания полимера [13, с. 6—7].

Кроме того, среда в процессе набухания полимера может способствовать увеличению гибкости его цепей, оказывать пластифицирующее действие, снижать температуры стеклования и хрупкости. В этом случае при растяжении полимера ориентация его макромолекул облегчается, что может, в свою очередь, привести к повышению прочности в момент разрыва образца. При этом прочность оказывается выше, чем до набухания [3, с. 17].

При структурировании линейных полимеров (например, при облучении, модификации мономерами) степень их набухания резко уменьшается [13, с. 257—266; 24].

1.3. ДЕЙСТВИЕ НА ПОЛИМЕРЫ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СРЕД

В отличие от физически активных сред химически активные агрессивные среды при контакте с полимерным материалом вызывают необратимые изменения химической структуры полимеров. Совокупность химических процессов, приводящих под действием агрессивных сред к изменениям химической структуры полимера, его молекулярной массы, называют химической деструкцией [7, с. 10].

При действии агрессивных сред на полимерные материалы макромолекулы могут претерпевать следующие превращения [7, с. 10]:

уменьшение степени полимеризации в результате распада основной цепи макромолекул в полимерах,

отщепление молекулы мономера от конца цепи макромолекулы — деполимеризация,

превращение группы атомов в составе макромолекулы при сохранении исходной степени полимеризации,

образование новых химических связей между макромолекулами, т. е. реакции сшивания, структурирования.

Обычно исследователей, работающих в области деструкции полимеров, интересуют два вопроса:

какова стойкость данного полимера к тем или иным физически и химически активным средам,

по какому механизму происходит реакция химической деструкции, поскольку знание механизма позволяет наиболее корректно и строго прогнозировать изменение свойств полимерного изделия в процессе эксплуатации.

По отношению к веществам, обладающим окислительными свойствами, неустойчивы в принципе все полимеры. Наиболее активными химически действующими агентами окисления являются кислород, озон, окислительные кислоты, растворы некоторых солей, перекисные соединения. Деструкция полимеров под действием кислорода называется термоокислительной деструкцией и подробно рассматривается в ряде обзоров и монографий [25—28].

Окисление полимеров под действием жидких сред (концентрированные растворы азотной, хлорной и других кислот) изучено в недостаточной степени и по этим вопросам есть отдельные экспериментальные работы.

По отношению к воде и водным растворам кислот и оснований в принципе неустойчивы полимеры с гетероатомами в основной или боковой цепи и теоретически устойчивы карбоцепные полимеры, не имеющие двойных связей в основных цепях и гетероатомов в боковых цепях. Однако реакции гидролиза в чистой воде для большинства названных выше полимеров протекают слишком медленно [7, с. 175]. В присутствии кислот, оснований и солей многоосновных кислот реакции гидролиза, как правило, значительно ускоряются и при эксплуатации полимерных изделий в таких средах гидролитическая деструкция является основным фактором, приводящим к выходу полимерных изделий и конструкций из строя.

На протекание процессов гидролитической деструкции большое влияние оказывает строение элементарного звена полимера. Так, например, скорость щелочного гидролиза поликарбонатов различается на несколько порядков в зависимости от того, какой заместитель находится в орто-положении ароматического ядра по отношению к карбонатной связи [29].

Кроме того, при эксплуатации полимеров на них могут действовать различные органические вещества, приводящие к реакциям обменного разложения, часто называемые реакциями сольволиза. Так, например, при действии аминов происходит аммонолиз, спиртов — алкоголиз, меркаптанов — меркаптолиз, уксусной кислоты — ацетоллиз и т. д. Некоторые из этих реакций описаны в работах [7, с. 175; 30].

Функциональные группы полимеров могут вступать в разнообразные химические реакции: галогенирования, сульфирования, нитрования и др. Например, при действии 58%-ной азотной кислоты на полиэтилен одновременно протекают реакции окисления (образуются карбонильные группы) и нитрования (образуются нитрогруппы), причем соотношение между скоростями этих процессов зависит от концентрации азотной кислоты в объеме полимера [31].

Моисеев и др. [32] показали, что в зависимости от соотношения скоростей диффузии агрессивной среды и химической реакции в полимере деструкция в агрессивных средах может протекать в следующих областях:

внутренней диффузионно-кинетической (деструкция протекает в реакционной зоне, размер которой увеличивается во времени, и в конечном итоге она распространяется на весь объем полимерного изделия;

во внутренней кинетической области (деструкция протекает с одинаковой скоростью в доступном объеме полимерного изделия);

во внешней диффузионно-кинетической области (деструкция протекает в тонком поверхностном слое постоянного размера, который в пределе может быть монослоем полимера).

При протекании процессов химической деструкции во внутренней диффузионно-кинетической и внутренней кинетической областях при определении кинетических параметров необходимо учитывать различную доступность

и различную реакционную способность функциональных групп в полимерах. Например, в аморфно-кристаллических полимерах концентрация агрессивной среды в аморфных областях будет намного больше, чем в упорядоченных областях, причем в кристаллитах агрессивные среды практически не растворяются. Однако доступность функциональных групп зависит от температуры. В поликапроамиде доступность амидных связей по отношению к воде возрастает с температурой и становится больше доли аморфной фазы [33]. Это связано с тем, что при высоких температурах взаимодействуют с водой дефектные структуры на поверхности кристаллитов.

При контакте полимеров с агрессивными средами необходимо учитывать различную сорбцию компонентов агрессивных сред. Например, при сорбции паров 28%-ной соляной кислоты пленками этилцеллюлозы при 35°C вода и HCl диффундируют единым фронтом и отношение концентраций воды и HCl в полимере составляет около 10:1 [34]. Примерно на пять порядков оказалась выше скорость диффузии воды, чем серной кислоты в пленках полиэтилентерефталата, причем серной кислоты сорбируется на несколько порядков меньше, чем воды [35].

1.4. ОСОБЕННОСТИ ДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Композиционные материалы представляют собой многофазные системы, полученные из двух или более компонентов и обладающие новым сочетанием свойств, отличным от свойств исходных компонентов, но с сохранением индивидуальности каждого отдельного компонента [36]. Основными компонентами композиционного материала являются полимерная основа (матрица) и наполнитель (дисперсный или волокнистый). При введении наполнителя требуется соблюдать критическую степень (оптимум) наполнения, соответствующую не только максимальному улучшению физико-механических свойств, но и высокой химической стойкости [37, 38, с. 32—35; 39]. При выборе компонентов и определении их необходимого содержания в композиции следует учитывать форму и размер частиц наполнителя, возмож-

ность взаимодействия его с полимерной основой, объемные и механические характеристики и др. Свойства наполнителя влияют и на химическую стойкость композиционного материала. К таким свойствам относятся: химическая стойкость наполнителя, его дисперсность, гидрофильность, адгезия наполнителя к связующему, остаточные напряжения (усадочные, термические). Так, стеклонаполнитель в зависимости от химического состава стекла может быть кислото- и щелочестойким; кварцевые наполнители (SiO_2) обладают высокой кислотостойкостью; асбест антофиллитовый — кислотостойкий, хризотилловый — щелочестойкий; кокс, графит способствуют повышению химической стойкости и т. д. Вода как активная среда сильнее снижает механическую прочность композиционных материалов, чем такие неактивные среды, как ацетон [40], нефть [41], трансформаторное масло [31, с. 125—129] и др. Разбавленные электролиты (5—10%) действуют на фенольные стеклопластики сильнее, чем их концентрированные растворы, за исключением азотной кислоты [42; 43, ч. 2, с. 50—55]. Вода влияет и непосредственно на наполнитель, понижая его прочность (например, стеклянных волокон), а при длительном воздействии вызывает его выщелачивание [38, с. 125].

При действии агрессивных сред на связующее — полимерную основу композиционных материалов — протекают реакции окисления, гидролиза, дегидратации и др., которые, однако, характеризуются своими особенностями, обусловленными гетерогенностью системы. Разрушение начинается с поверхности раздела полимер — наполнитель вследствие ухудшения их адгезионных свойств, ослабления и нарушения связи между ними. Агрессивная среда может способствовать также вымыванию полимерного связующего. Оба процесса приводят к нарушению структуры композиционного материала. Кроме того, наполнитель (например, стеклянное волокно) и связующее имеют различные термические коэффициенты расширения, поэтому при нагревании изменяются внутренние напряжения, образуются пустоты, поры, трещины и другие дефекты и облегчается диффузия среды в композиционный материал, ускоряется его разрушение.

При приложении внешней нагрузки также увеличивается скорость проникновения среды в материал, в ре-

зультате чего снижается его прочность, уменьшается долговечность армированных пластмасс [13, с. 40—42; 44; 45].

Влияние агрессивных сред на наполненные каучуки — резины [3, с. 38—49] в значительной степени зависит от свойств наполнителя (смачиваемости, активности) и от прочности структуры, образуемой им с каучуком. По своей природе наполнители, вводимые в каучуки, делятся на активные и инертные. Активные наполнители способствуют повышению прочности и износостойкости резин — это различного вида сажи, аэросил, каолин и др. Инертные наполнители придают каучукам определенные специальные свойства, например теплостойкость (мел), повышают химическую стойкость (баррит).

Одни сажи обладают кислотным, другие — основным характером; большая их часть гидрофобна, некоторые (белая сажа) — гидрофильны; одни смачиваются средой хуже, другие — лучше; все это определяет их химическую стойкость в агрессивных средах. Так, при введении гидрофобных углеродных саж повышается стойкость резин в минеральных кислотах, при введении гидрофильных саж стойкость резин, наоборот, понижается, так же как и в других водных растворах, но стойкость в органических кислотах возрастает.

При хорошем смачивании наполнителя облегчается проникновение среды в резину, при этом ее химическая стойкость снижается и происходит вымывание из резины растворимых ингредиентов (вулканизующих агентов и др.). В то же время в присутствии активных, даже хорошо смачивающихся наполнителей лучше сохраняется исходная прочность вследствие увеличения густоты пространственной сетки в результате образования цепочечных пространственных структур. Однако может наблюдаться и обратное явление [3, с. 43]: с увеличением усиливающего действия наполнителя уменьшается прочность при действии кислот, особенно таких, как соляная и уксусная кислоты. Объясняется это действием кислоты в первую очередь не на полимер, а на его связи с наполнителем, что способствует развитию химических реакций на поверхности раздела полимер — наполнитель.

В состав многих композиционных материалов входят пластификаторы. При их введении в полимер увеличивается подвижность сегментов макромолекул, что облег-

чает проникновение в него среды. В ряде случаев при этом ухудшается химическая стойкость, например жесткого поливинилхлорида. Поэтому пластификаторы должны обладать высокой стойкостью к действию агрессивных сред и не вымываться ими.

С этих позиций наилучшими пластификаторами являются низкомолекулярные полимеры, такие, как жидкие полибутadiены, тиokol, нитрильные и другие каучуки. Их часто используют для модификации свойств коррозионностойких покрытий (придания им эластичности и других свойств) [46, 47].

ЛИТЕРАТУРА

1. Долежел Б. Коррозия пластических масс и резин. Пер. с чешск. М., Химия, 1964. 248 с.
2. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1976. 414 с.
3. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. 2-е изд. М., Химия, 1972. 230 с.
4. Моисеев Ю. В. и др. — Усп. хим., 1976, т. 45, № 3, с. 510—547.
5. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., Химия, 1974. 269 с.
6. Иорданский А. Л. и др. — Усп. хим., 1979, т. 48, № 8, с. 1461—1491.
7. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М., Химия, 1979. 288 с.
8. Ольховик О. Е. — Высокомол. соед., 1976, сер. А, т. 18, с. 1012.
9. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. М., Мир, 1979. 568 с.
10. Vieth W. R., Sladek K. Y. — J. Coll. Sci., 1965, vol. 20, p. 1014.
11. Vieth W. R., Fraugoulis C. S., Rionda J. A. — J. Coll. Interface, 1966, vol. 22, p. 454.
12. Васенин Р. М. и др. — Пласт. массы, 1977, № 4, с. 20.
13. Механические свойства конструкционных полимерных материалов при эксплуатации в различных средах. Тезисы докл. на респ. науч.-техн. совещ., Львов, 1972. 292 с.
14. Папков С. П., Файнберг Э. З. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой. М., Химия, 1976. 231 с.
15. Diffusion in Polymers/Ed. by J. Crank, G. S. Park. London, Academic Press, 1968. 452 p.
16. Штерензон А. Л. и др. — В кн.: Труды 3-го Международного конгресса по коррозии металлов, 1966 г. М., Мир, 1968. Т. 3, с. 126—135; Высокомол. соед., 1964, т. 6, № 9, с. 1668—1671.
17. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. П. — Высокомол. соед., 1969, сер. А, т. 11, № 4, с. 887.
18. Тихонова Н. И. и др. — Высокомол. соед., 1978, сер. А, т. 20, № 7, с. 1543—1548.
19. Soni P. L., Geil P. H. — J. Appl. Polymer Sci., 1979, vol. 23, N 4, p. 1167—1179.

20. Фрайер П. Д. — Синтет. высокомолекулярные материалы. Экспр.-информ., 1977, № 34, реф. 504.
21. Шукин В. М. и др. — Физико-хим. мех. материалов, 1971, т. 7, № 2, с. 33—39.
22. Rigbi Z. — Polymer, 1978, vol. 19, N 10, p. 1229.
23. РЖХим, 1976, реф. 9С107.
24. Рустамова Ж. О., Мамедов Р. И. — Пласт. массы, 1975, № 1, с. 64—65.
25. Эмануэль Н. М. — В кн.: XVII Всесоюзная конференция по высокомолекулярным соединениям, М., 1968, с. 58.
26. Emanuel N. M. — J. Polymer Sci., Polymer Symp., 1975, p. 69—91.
27. Эмануэль Н. М. — Высокомол. соед., 1979, сер. А, т. 21, № 11, с. 2624—2646.
28. Destruction and Stabilization of Polymer/Ed. by H. H. Hellinek. 1978.
29. Boranowska S., Wielgosz Z. — Polimery-tworzywa wielkocząst., 1970, vol. 15, N 1, p. 12—16.
30. Химические реакции полимеров. Пер. с англ. М., Мир, 1967. т. I, 503 с; т. II, 536 с.
31. Коррозия химической аппаратуры. Труды МИХМ, 1975, вып. 67, с. 109—133, 140—153.
32. Моисеев Ю. В. и др. — Пласт. массы, 1976, № 2, с. 61—64; 1972, № 11, с. 43—46.
33. Маркин В. С. Канд. дис. М., ИХФ АН СССР, 1974.
34. Арцис В. И. и др. — Высокомол. соед., 1975, сер. А, т. 17, № 1.
35. Рудакова Т. Е. и др. — Высокомол. соед., 1974, сер. А, т. 16, № 16, с. 1356—1363.
36. Ричардсон М. — В кн.: Промышленные полимерные композиционные материалы. Пер. с англ./Под ред. П. Г. Бабаевского. М., Химия, 1980, с. 19.
37. Защита от коррозии в химической промышленности. Труды ВНИИК, 1971, вып. 3, с. 109—111, 121—125.
38. Пластики конструкционного назначения (реактопласты)/Под ред. Е. Б. Тростянской. М., Химия, 1974. 304 с.
39. Theberge J. E. et al. — Mater. Protect. Perform., 1972, vol. 11, N 4, p. 23—28, 33—36; Machine Design, 1971, vol. 43, N 3, p. 68—73.
40. Глухова Л. Г. — Труды Саратов. политех. ин-та, 1975, вып. 89, с. 43—47.
41. Ольхович-Новосадиук Н. А. и др. — Физико-хим. мех. материалов, 1976, т. 12, № 5, с. 91—93.
42. Огибалов П. М. — В кн.: Конструкционные полимеры. М., Изд-во МГУ, 1972. Кн. I, с. 270—289.
43. Стабильность полимерных материалов и изделий из них. М., Химия, 1971, ч. 1, с. 90—120; ч. 2, с. 50—55.
44. Шевченко А. А., Власов П. В. Слоистые пластики в химических аппаратах и трубопроводах. М., Машиностроение, 1971. 208 с.
45. Шут Н. И. и др. — В кн.: Актуальные вопросы физики твердого тела. Киев, 1973, с. 130—134.
46. Загиров М. М. и др. — Труды Татарск. науч.-исслед. и проекти. ин-та нефт. пром., 1975, вып. 28, с. 122—131; вып. 32, с. 175—181.
47. Руденко Б. М. и др. — Лакокрас. материалы и их примен., 1974, № 6, с. 23—25.
48. Козлов П. М. Применение полимерных материалов в конструкциях, работающих под нагрузкой. М., Химия, 1966. 360 с.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Полимерные материалы в процессе эксплуатации или хранения могут контактировать с агрессивными средами. Под действием этих сред, а также под действием тепловой и механической энергии в полимерных материалах могут протекать следующие процессы:

- сорбция компонентов агрессивной среды;
- десорбция из полимерного материала различных добавок (стабилизаторов, пластификаторов, наполнителей, красителей и т. д.);
- химическая деструкция;
- растворение полимера;
- изменение физической структуры (степени кристалличности, микропористости и т. д.).

Под действием этих процессов происходит изменение (чаще всего ухудшение) эксплуатационных свойств полимерных материалов: механических, оптических, диэлектрических, сорбционных, диффузионных, изменение окраски и др. Практически важной задачей является оценка химической стойкости и предсказание долговечности полимерных материалов в условиях эксплуатации и хранения.

Химическая стойкость — стойкость полимерных материалов к действию агрессивных сред. Критерии химической стойкости полимерных материалов определены в ряде стандартов и будут подробно обсуждены ниже.

Под долговечностью обычно понимают промежуток времени, в течение которого полимерный материал при определенных условиях эксплуатации изменяет свои свойства до уровня, установленного в технической документации [1].

Для определения химической стойкости и долговечности используют различные методы, позволяющие определять изменение (во времени) эксплуатационных свойств полимерных материалов.

II.1. МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Методы исследования химической стойкости и долговечности полимерных материалов в агрессивных средах описаны в работах [2—4].

II.1.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МАССЫ

Изменение массы образца полимерного материала при его экспонировании в агрессивной среде в течение различного времени обычно рассматривается как признак протекания физических или химических процессов в полимерном материале [5—8].

В ГОСТ 12020—72 рекомендуется использовать зависимость увеличения массы во времени для расчета величины сорбции агрессивной среды и коэффициента диффузии.

Гравиметрический метод целесообразно использовать только для однокомпонентной агрессивной среды. Для многокомпонентных смесей возможна сорбция разных компонентов с различными скоростями, например, сорбция растворов нелетучих электролитов гидрофобными полимерами.

Если происходит уменьшение массы полимерного материала при контакте с агрессивной средой, то это обычно свидетельствует о протекании химической деструкции. Как указывалось в гл. I, процесс химической деструкции может происходить либо с поверхности полимерного материала (внешняя диффузионно-кинетическая область), либо по объему изделия (внутренняя диффузионно-кинетическая или кинетическая области).

При протекании деструкции во внешней диффузионно-кинетической области возможны два случая:

продукты деструкции растворимы в агрессивной среде, масса полимерного изделия уменьшается значительно, например, для полимерных пленок по линейному закону [4, с. 155];

продукты деструкции практически не растворимы в агрессивной среде, масса полимерного изделия будет уменьшаться в меньшей степени, чем в первом случае.

При протекании деструкции во внутренней диффузионно-кинетической или кинетической областях изменение массы будет зависеть от типа распада макромолекул и

от способности продуктов деструкции растворяться в окружающей среде.

Если распад макромолекул происходит по закону случая, то масса полимерного изделия уменьшается незначительно, напротив, если происходит деполимеризация макромолекул по закону концевых групп, то в случае растворения продуктов деструкции, масса полимерного изделия уменьшается в заметной степени. Следует отметить, что очень часто процессы сорбции компонентов среды и деструкции происходят одновременно, что приводит к сложной зависимости изменения массы полимерного изделия от времени. Например, масса образцов поликарбоната дифлон вначале увеличивается в растворах серной кислоты вследствие сорбции воды, а затем уменьшается вследствие протекания процесса деструкции с поверхности под действием протонов [9].

II.1.2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Стойкость полимерного материала можно оценивать также по изменению его физико-механических свойств.

В ГОСТ 12020—72 рекомендуется использовать два метода: определение изменения механических (прочностных и деформационных) свойств полимера и определение растрескивания полимера в напряженно-деформированном состоянии (РНС). Рассмотрению этих методов посвящено большое число работ [10—13].

Для резин используется метод испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред в ненапряженном состоянии (ГОСТ 9030—74) по изменению одного или нескольких механических показателей: разрушающего напряжения, относительного удлинения при разрыве, твердости и т. д. Эти изменения выражают коэффициентами стойкости для прочности и деформации по отношению к их исходным показателям, а для твердости — по разности между начальными и конечными (после экспонирования в среде) значениями.

II.1.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Если полимерные материалы используются в качестве защитных покрытий, то практически важным является определение: как быстро компоненты агрессивной среды

проникают через полимерную пленку, каково время ее защитного действия.

В настоящее время имеется три группы методов определения коэффициентов диффузии и проницаемости компонентов агрессивных сред:

- методы, основанные на измерении проницаемости;
- методы, основанные на измерении физико-химических свойств полимеров;
- методы, основанные на регистрации движущейся границы вещества в полимере.

II.1.3.1. Методы, основанные на измерении проницаемости

Определение диффузионных параметров методом проницаемости основано на регистрации количества вещества, переносимого за единицу времени через единицу площади полимерной пленки. Значения коэффициентов диффузии могут быть рассчитаны двумя способами.

Первый способ основан на знании данных по проницаемости и растворимости вещества в полимере. Коэффициент диффузии рассчитывается по формуле, полученной из первого закона Фика:

$$D = \frac{dc_p}{dt} \cdot \frac{l}{c^0} \cdot \frac{V}{S} \quad (\text{II.1})$$

где V — объем камеры ячейки, в которой регистрируется вещество; S и l — площадь и толщина пленки полимера соответственно; c^0 и c_p — концентрации вещества в поверхностном слое полимера со стороны раствора вещества постоянной концентрации (растворимость в полимере) и со стороны измеряемого раствора соответственно.

Второй способ основан на знании времени запаздывания (θ), т. е. времени, в течение которого вещество не может быть зарегистрировано в камере с измеряемым раствором.

Для расчета D используется хорошо известное уравнение Дайнесса — Баррера [14]

$$D = \frac{l^2}{6\theta} \quad (\text{II.2})$$

Для измерений проницаемости используются разнообразные ячейки, состоящие чаще всего из двух камер,

разделенных исследуемым полимером. В одну камеру вводится исследуемый раствор, в другую — чистый растворитель. В последней камере прошедшее через полимер вещество регистрируется либо путем отбора проб, либо с помощью специального датчика, находящегося непосредственно в камере. Регистрация может производиться методами электропроводности, рН-метрии, радиоактивных изотопов, химическими, оптическими методами и методом газовой хроматографии. Последний метод подробно описан в работе [15], остальные методы изложены в работе [4, с. 102]

II.1.3.2. Методы, основанные на измерении физико-химических свойств полимеров

Определение диффузионных параметров с помощью этих методов основано на прямом или косвенном фиксировании количества компонентов агрессивной среды в полимере. Коэффициент диффузии может быть рассчитан с помощью уравнений

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2} \quad (\text{II.3})$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left(- \frac{D\pi^2 t}{l^2} \right) \quad (\text{II.4})$$

где M_t и M_∞ — текущее и предельное количество сорбированного вещества.

Для определения коэффициента диффузии используются следующие методы, основанные на измерении физико-химических свойств полимера.

Гравиметрический метод, описанный выше.

Спектральные методы. Концентрация вещества в полимере может быть определена спектральными методами: оптической спектроскопии, ЯМР, ЭПР, спинного эха.

Методы радиоактивных изотопов. Этим методом изучена сорбция серной кислоты непластифицированным поливинилхлоридом [16].

Метод электропроводности. С помощью этого метода обычно измеряют либо емкость образца с покрытием, либо сопротивление полимерной пленки. Оба параметра значительно изменяются в процессе сорбции агрессивной

среды [17—25]. Время защитного действия полимерных покрытий (см., например, [26]) определяют по началу коррозионных разрушений металлической подложки, причем скорость коррозии рассчитывают либо из поляризационных кривых [27, 28], либо из потенциометрических измерений [29, 30].

Прочие методы. Из прочих методов следует отметить метод измерения диэлектрической проницаемости и измерение микротвердости полимера [31].

II.1.3.3. Методы, основанные на регистрации движущейся границы вещества в полимере

Определение диффузионных параметров с помощью этих методов основано на регистрации во времени движущейся границы вещества в полимере. Скорость перемещения ионы заданной концентрации c_x вдоль координаты диффузии находится из уравнения

$$x_t = \lambda t^{1/2} \quad (\text{II.5})$$

где x_t — глубина проникновения зоны с заданной концентрацией c_x за время диффузии t ; λ — константа проникновения.

Глубина проникновения вещества в полимере может быть определена автордиографически [32], оптически методами [33], методом люминесцентного анализа [34] и кислотно-основных индикаторов [4, с. 106, 34, с. 140—145].

II.1.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ АДГЕЗИИ ЗАЩИТНЫХ ПЛЕНОК (ПОКРЫТИЙ)

Адгезия полимерной пленки к металлической подложке — важный показатель защитных свойств покрытий. Адгезия определяется качественно способами решетчатых или параллельных надрезов и количественно по значению приложенного напряжения при отслаивании или отрыве покрытия от подложки либо методом сдвига при приложении нагрузки параллельно плоскости контакта с подложкой (ГОСТ 15140—78) [35, с. 22—24; 36, с. 113—119; 37, с. 215—246; 38].

II.2. КРИТЕРИИ ОЦЕНКИ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время в связи с широким использованием полимерных материалов в химической промышленности, медицине, а также в различных областях новой техники необходимо по возможности более точно определять химическую стойкость и долговечность изделий из полимеров. Если долговечность изделий занижается, то это может привести к разрушению деталей, выходу из строя реакторов, узлов машин, если же, наоборот, долговечность завышается (например, покрытия из полимеров делают более толстыми), то это приводит к неоправданному расходу дорогих материалов.

Наиболее правильно оценивать химическую стойкость полимерных материалов в агрессивных средах по кинетическим (константы скорости, энергии активации), диффузионным, сорбционным, механическим и т. д. параметрам. Знание таких параметров позволяет определить, по какому механизму происходит разрушение полимерного материала в условиях эксплуатации, т. е. при заданной температуре и концентрации агрессивной среды. Такой путь позволяет прогнозировать, как будут изменяться эксплуатационные свойства и какова долговечность полимерного материала в данных условиях.

К сожалению, в настоящее время такие параметры определены для небольшого числа систем полимер—агрессивная среда [4, 39, с. 120—127]. Поэтому большое распространение получила качественная оценка химической стойкости с помощью балльной системы—трех-, четырех- и пятибалльной систем.

Трехбалльные шкалы обычно используются в справочной литературе [33, 39, с. 130—400; 40—46]. Они же предусматриваются в ГОСТ 12020—72. Эти оценки носят описательный характер: полимерные материалы стойки (устойчивы, химического разрушения не происходит) — балл 1; относительно (условно, ограниченно) стойки, применение допустимо — балл 2; нестойки (разрушаются) — балл 3.

Те же оценки используют при учете изменений массы (ГОСТ 12020—66) и показателей механических свойств пластмасс (ГОСТ 12020—72) или коэффициентов сохра-

Таблица II.1. Трехбалльная система оценки химической стойкости

Тип пластмассы	По изменению механических показателей по ГОСТ 12020—72			По изменению массы (за 42 сут) по ГОСТ 12020—66		
	оценка стойкости	изменение прочност- ных свойств, %	изменение деформа- ционных свойств, %	оценка стойкости	увеличение массы, %	уменьше- ние массы, %
термо- пласты	1	0—10	0—10	1	До 5	До 3
	2	10,1—15	10,1—20	2	От 5,1 до 15	От 3,1 до 10
	3	Более 15	Более 20	3	Более 15	Более 20
реакто- пласты	1	0—15	—	1	До 5	До 5
	2	15,1—25	—	2	От 5,1	От 5,1
	3	Более 25	—	3	Более 8	Более 8

нения прочности и относительного удлинения при разрыве резин [46].

В табл. II.1 приведена трехбалльная система оценок по ГОСТ 12020—72, сопоставленная с ранее действующей шкалой изменения массы (ГОСТ 12020—66).

Для учета влияния напряжений на химическую стойкость резин можно воспользоваться комплексной трехбалльной системой оценки стойкости резин в агрессивных средах при многократных деформациях [47]. Для оценки стойкости по этой системе используются три показателя: набухание (g , %), динамическая ползучесть (ϵ_g , %) и долговечность (τ_p , ч). Первый определяется по ГОСТ, второй и третий в условиях многократной деформации — по относительной деформации и времени до разрушения образца. Каждый из показателей оценивают по трем баллам (табл. II.2), после чего все три балла суммируют.

Наиболее стойкие набирают баллы 1,1,1, наименее стойкие — 3,3,3. Однако предложенная система оценок не является универсальной. Она представляет приемлемой для уплотнительно-прокладочных резин, эксплуатируемых в агрессивных средах, но вряд ли подходит для оценки стойкости гуммировочных резин, где отсутствуют многократные деформации. Возможно, что поэтому она до сих пор не стандартизована.

Таблица II.2. Трехбалльная система оценки химической стойкости резин при их деформации в агрессивных средах [47]

Степень набухания, %	Оценка стойкости	Динамическая ползучесть, %	Оценка стойкости	Долговечность, ч	Оценка стойкости
0—1,0	1	0—75	1	Более 10	1
1,1—6,0	2	76—175	2	2,1—10	2
Более 6,0	3	Более 175	3	Менее 2	3

В табл. II.2. приведена трехбалльная система оценок для резин, предложенная Зуевым [47].

Четырехбалльная система оценок, как правило, носит описательно-качественный характер: вполне стойкие (без изменений, среда не действует) — балл 1; стойкие (достаточно устойчивые, слабое действие среды) — балл 2; относительно (мало) стойкие — балл 3 и нестойкие (непригодные) — балл 4 [8, с. 76, 265; 48, 49] (ГОСТ 15140—78 для оценки адгезии покрытия к металлу). Однако иногда, например для АБС-пластиков [45, т. 1, с. 110] или фаолита [50, с. 220], оговариваются сроки службы в соответствии с оценками стойкости: годы, месяцы, недели, часы.

По четырехбалльной системе оценок может комплексно учитываться изменение массы и прочности (табл. II.3) [8, 48, 51, 52].

Пятибалльная система оценок широко распространена за рубежом как описательно-качественная, а также учитывающая критерии изменений прочности (табл. II.4).

По стандартам США и Японии пятибалльная оценка выводится из 10 показателей, каждый из которых в свою

Таблица II.3. Четырехбалльная комплексная система оценки химической стойкости полимерных материалов

Оценка стойкости (условное обозначение)	Изменения, %, не более	
	массы	прочности
Вполне стойкие (В)	±2	±5
Стойкие (С)	±10	±10—15
Относительно стойкие (О)	±15	±15—20
Нестойкие (Н)	Разрушаются	

Таблица II.4. Пятибалльная система оценки химической стойкости полимерных материалов по стандартам ГДР

Оценка стойкости	Критерии оценок		
	по данным [53]	по данным [54]	по данным [55]
Отличная	Внешний вид и механические свойства не изменяются	Вполне стойкие	Изменение прочности 0—3%
Хорошая	Внешний вид не изменяется, но механические свойства могут несколько меняться	Достаточно стойкие	То же 3—10%
Удовлетворительная	Стойкие, механические свойства изменяются не более, чем на 10%	Ограниченно (условно) стойкие	То же 10—25% (стойкость достаточная)
Посредственная (условная)	Условно стойкие; изделия могут работать от нескольких недель до месяца	Большой частью нестойкие	То же более 25% (стойкость недостаточная, пригодны для кратковременного использования)
Неудовлетворительная	Нестойкие; для длительного контакта со средой непригодны	Полностью нестойкие	Растворяются или разрушаются

очередь оценивается от 1 до 10 баллов. Подобная комплексная оценка была принята и Долежелом [33, с. 171—173] для фаолита.

В отечественной практике по пятибалльной шкале оценивают химическую стойкость защитных полимерных покрытий.

Химическая стойкость полимерных материалов по десятибалльной шкале сопоставима с пятибалльной шкалой и соответствует определенным (вероятным) срокам службы (табл. II.5).

Иногда для оценки стойкости покрытий применяют восьмибалльную шкалу (ГОСТ 6292—70), основанную на видимых изменениях покрытия (значительное, незначительное) и на разрушении их поверхности. Критерием служит определяемый визуально вид поврежденной по-

Таблица 11.5. Десятибалльная система оценки химической стойкости полимерных материалов

Оценка стойкости		Срок службы
по десяти-балльной шкале	по пятибалльной шкале	
10—9	Отличная	Стойкость 10 и более лет: при испытаниях до 1 г. никаких изменений свойств не наблюдается
8—7	Хорошая	Стойкость 5—10 лет: при испытаниях до 1 г. незначительное ухудшение качества (изменение цвета, слабое набухание и др.)
6—5	Удовлетворительная	Стойкость 1—5 лет: при испытаниях до 1 г. заметное понижение качества и прочности до 30%
4—3	Неудовлетворительная (условная)	Стойкость до 1 г.: при испытаниях до 1 месяца заметное понижение качества и снижение прочности до 30%
2—1	Плохая	Стойкость до 1 мес., материал быстро разрушается

верхности (меление, растрескивание, пузырчатость, отслаивание и др.) и ее площадь.

Изменения показателей свойств полимерных материалов при действии агрессивных сред можно выражать в коэффициентах стойкости (процент сохранения исходного показателя). В последующих главах приводятся многочисленные данные подобного рода по видам материалов. Эти изменения приводятся в соответствие с той или иной шкалой оценок и используются в практических целях.

Наиболее целесообразной системой оценки химической стойкости полимерных материалов представляется четырехбалльная шкала. Она более подробна, чем трехбалльная стандартная, и учитывает одновременно изменение массы и прочностных свойств.

Критерии оценок такой шкалы вполне сопоставимы с критериями оценок стандартной трехбалльной шкалы, высшая оценка которой соответствует первым двум баллам четырехбалльной шкалы. Низшая оценка четырехбалльной шкалы соответствует в свою очередь четвертому и пятому баллу пятибалльной шкалы.

Ниже приведена сравнительная оценка трех-, четырех- и пятибалльных шкал:

Оценка стойкости по трехбалльной системе	Оценка стойкости по четырехбалльной системе	Оценка стойкости по пятибалльной системе
Хорошая (стойкие) — С	Вполне стойкие — В Стойкие — С	Отличная (вполне стойкие) (балл 1) Хорошая (достаточно стойкие) (балл 2) Удовлетворительная (ограниченно стойкие) (балл 3)
Удовлетворительная (относительно стойкие) — О	Относительно стойкие — О	Недостаточная (большей частью нестойкие) (балл 4) Неудовлетворительная (разрушаются) (балл 5)
Плохая (нестойкие) — Н	Нестойкие — Н	

ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеев Ю. В., Маркин В. С., Заиков Г. Е.— Усп. хим., 1976, т. 45, № 3, с. 510.
2. Шевченко А. А., Власов В. П. Слоистые пластики в химических аппаратах и трубопроводах. М., Машиностроение, 1971. 208 с.
3. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., Химия, 1972. 230 с.
4. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М., Химия, 1979. 288 с.
5. ГОСТ 12020—72.
6. Матвеев В. В. и др.— Пласт. массы, 1978, № 10, с. 32—34.
7. Синтез высокомолом. материалы. Экспр.-информ., 1976, № 8, реф. 121.
8. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1975. 816 с.
9. Хохлов А. А. Канд. дис. М., МХТИ, 1979.
10. Горяинова А. В. и др.— Труды НИИХИММАШ, 1974, вып. 69, с. 74—89.
11. Горяинова А. В. и др.— Хим. и нефт. машиностр., 1976, № 2, с. 21—22.
12. Kauffmann W. — Kunststoffe, 1975, Bd 65, N 3, S. 155—157.
13. Шипакова А. И.— Труды Всесоюз. заочн. машиностр. ин-та, 1975, т. 12, ч. 2, с. 135—139.
14. Родпирс К.— В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. Пер. с англ. М., Мир, 1968, с. 236.
15. Капанин В. В. и др.— Высокомолом. соед., 1980, сер. А, т. 22, № 5, с. 1189—1191.
16. Koga M., Kawauchi H. — Кагаку когаку (Chem. Eng., Jap.), 1969, vol. 33, p. 1065.
17. Шубин В. В.— Зав. лаб., 1975, т. 41, № 8, с. 998—999.

18. Розенблум М. Я. и др.—Труды ЦНИИ морфлота, 1971, вып. 139, с. 48—54.
19. Химически стойкие полимерные материалы и покрытия на их основе. Тезисы докл. науч.-техн. совещ. Л., ОНПО «Пластполимер», 1977, с. 4—6, 13—14, 18—19, 25.
20. Гуляев В. В. и др.—Каучук и резина, 1975, № 9, с. 52—54.
21. Цингарелли Е. П. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1971, № 4, с. 66—69; 1972, № 3, с. 44—47.
22. Марченко А. Ф., Храмихина В. Ф.—Труды ВНИИ по строит. магистр. трубопроводов, 1974, вып. 30, с. 115—121.
23. Ильина Э. Г. и др.—ДАН БССР, 1974, т. 18, № 12, с. 1084—1086.
24. Цингарелли Е. П.—Взрывобезопасное электрооборудование, 1973, № 9, с. 173—181.
25. Riedel G., Voigt Chr.—Korrosion, 1974, Bd 5, N 3, S. 13—39.
26. Milow S.—Plaste u. Kautschuk, 1975, Bd 22, N 6, S. 518—521.
27. Айзенфельд Ц. Б. и др.—Защита металлов, 1971, т. 7, № 2, с. 195—197.
28. Зобов Е. П. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1973, № 5, с. 38—39.
29. Boxall G., Fraunhofer J. A.—Paint. Manuf., 1975, vol. 45, N 10, p. 8—11.
30. Шагайденко В. И. и др.—Вестн. Харьк. политехн. ин-та, 1975, вып. 7, № 106, с. 25—27.
31. Манин В. Н., Громов А. И.—Мех. полимер., 1967, № 4, с. 744.
32. Deterding J. H., Singleton D. W., Wilson R. W.—Travean centu gech et etudes oceanogi, 1965, vol. 6, N 1—4, p. 215.
33. Долежел Б. Коррозия пластических материалов и резин. Пер. с чешск. М., Химия, 1964. 248 с.
34. Шпайзман Л. Б., Богатков Л. Г.—Труды НИИХИММАШ, 1974, вып. 67, с. 135—139. Скуратова В. А., Шевченко А. А., 1975, вып. 69, с. 140—145.
35. Энциклопедия полимеров. М., Советская энциклопедия, 1972. Т. I, 1224 с.
36. Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978. 198 с.
37. Берлин А. А., Басин В. Е. Основы адгезии полимеров. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1974. 391 с.
38. Негматов С. С., Садыков Х. У.—Труды Ташкент. политехн. ин-та, 1970, вып. 64, с. 175—178.
39. Сухотин А. М., Зотилов В. С. Химическое сопротивление материалов. Л., Химия, 1975. 408 с.
40. Kovačič L., Bino J., Komdrek Z. Plasty a korózia. Bratislava, 1969. 460 p.
41. Химическая стойкость резин и эбонитов в агрессивных средах. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1967. 84 с.
42. Nate F. L.—Anti-Corros. Methods a. Mater., 1969, vol. 19, N 9, p. 22—25.
43. Наградзе А. Г. и др. Защита от коррозии в химико-фармацевтической промышленности. 2-е изд., перераб. и доп. М., Медицина, 1974, 304 с.
44. Авдеева А. В. Коррозия в пищевых производствах и способы защиты. 3-е изд. М., Пищевая промышленность, 1972. 276 с.
45. Справочник по пластическим массам. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1975, т. 1, 447 с.; т. 2, 567 с.
46. Грожан Е. М. и др. Резины и эбониты в антикоррозионной технике. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 68 с.
47. Зуев Ю. С. Новые методы оценки механических свойств резин в условиях, близких к эксплуатационным. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1973. 116 с.
48. Dechema-Werkstoffe-Tabelle. Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatenwesen Frankfurt/M. Lief. 1—17, 1952—1972.
49. Maryus E.—Chem. Eng., 1975, vol. 82, N 23, p. 133—134.
50. Клинов И. Я. и др. Химическое оборудование в коррозионно-стойком исполнении. Справочник. М., Машиностроение, 1970. 590 с.
51. Свойства, переработка и применение пентапласта. Сб. науч. трудов. Л., ОНПО «Пластполимер», 1975. 139 с.
52. Копылов В. Г. и др.—Хим. и нефт. машиностр., 1973, № 2, с. 21—22.
53. Reichherzer R.—Mitteilungen des Chemisches Forschungsinstituts der Wirtschaft Österreichs., 1959, Hf. 3—5, 1960, Hf. 1—5.
54. Werkstoffeinsatz und Korrosionsschutz in der Chemischen Industrie. Leipzig, 1973. 324 S.
55. Theberdage J. E. e. a.—Mater. Protect. Perform., 1972, vol. 11, N 4, p. 23—28, 33—36; Machine Design, 1971, vol. 43, N 3, p. 68—73; 1975, vol. 47, N 4, p. 103—107.

Глава III

ВЛИЯНИЕ АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

III.1. ОСНОВНЫЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

К пластическим массам относятся композиции, состоящие из полимеров и различных добавок. Полимеры являются основной частью пластмасс, связывающих в единое целое компоненты композиции и придающих материалу определенные свойства. В качестве добавок в состав пластмасс могут входить наполнители, пластификаторы, отвердители и др. Классификация пластмасс в зависимости от их назначения приведена на рис. III.1.

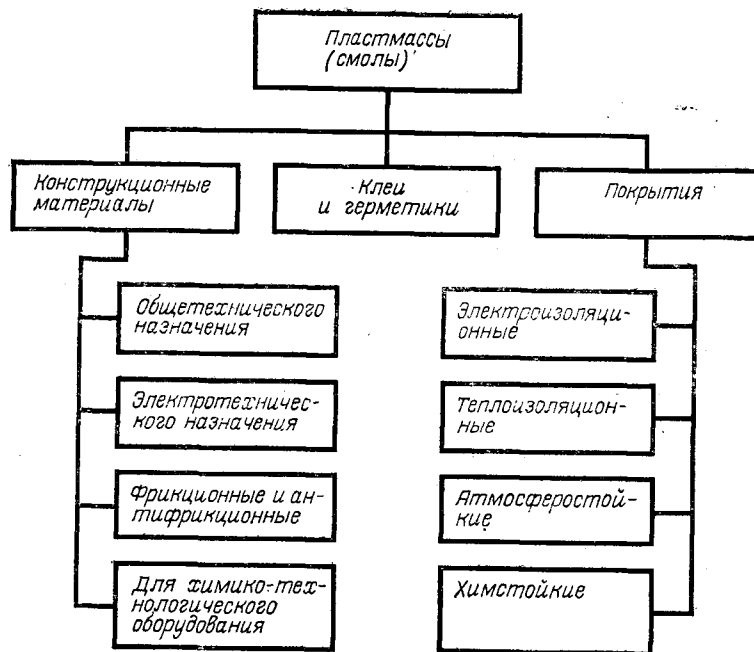


Рис. III.1. Классификация пластмасс в зависимости от их назначения.

При контакте пластмасс с агрессивными средами может изменяться как химическая, так и физическая структура этих материалов (см. гл. I), что приводит к изменению (чаще всего к ухудшению) эксплуатационных свойств полимерных материалов.

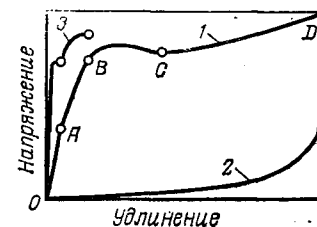
Важнейшие эксплуатационные свойства полимеров приводятся ниже.

III.1.1. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Механические свойства полимерных материалов — это комплекс свойств, определяющих механическое поведение полимеров в данных условиях при воздействии на них внешних сил. Под действием силового поля полимерные материалы деформируются и при определенных механических напряжениях и времени воздействия разрушаются. Изменение различных механических свойств

Рис. III.2. Диаграмма растяжения материалов:

1 — конструкционный полимер; 2 — эластомер; 3 — металл.



полимерных материалов в силовом и температурном поле рассмотрено в ряде монографий [1—12].

Влияние агрессивных сред на механические свойства полимерных материалов описаны в [13—17].

III.1.1.1. Прочность

Прочность — свойство материала сопротивляться разрушению под действием механических напряжений. Прочность характеризуется напряжением σ , при котором происходит разрушение материала в условиях нагружения (растяжение, сжатие, изгиб), проводящегося в определенном режиме роста деформаций. Таким образом, прочность материалов зависит от температуры, скорости приложения нагрузки.

Приложение нагрузки сопровождается развитием деформации материала. Величина деформации, достигаемой к моменту разрушения, называется максимальной относительной деформацией (удлинением) и обозначается через ϵ .

Взаимосвязь деформация — напряжение обычно характеризуют диаграммой растяжения, типичной для данного класса материалов (рис. III.2).

Кривая 1, характерная для термопластичных полимеров, отражает изменения молекулярной структуры полимерного материала при деформации: вначале молекулы под влиянием приложенного механического поля распрямляются (отрезок OB). Далее происходит упорядочение и ориентация цепей (отрезок BC). Затем ориентированные элементы макромолекул сближаются, в результате чего увеличивается межмолекулярное взаимодействие и соответственно возрастает прочность (отрезок CD). Участок OA соответствует области упругих деформаций, пропорциональных напряжению; участок

AB — вынужденной эластической деформации, т. е. упругой, но не подчиняющейся закону пропорциональности. В точке *B* (предел эластичности) полимерный материал начинает необратимо удлиняться. До точки *C* он удлиняется почти при постоянном напряжении, после чего происходит резкое удлинение образца, при относительно небольшом увеличении напряжения, и в точке *D* образец разрушается.

Практически изменение деформации различных видов полимерных материалов не всегда совпадает с описанной кривой. Расхождения объясняются различной прочностью полимерного материала, а следовательно, его разной структурой и составом. Для прочных пластмасс кривая растяжения подобна кривой для металлов (кривая 3 на рис. III.2), а для пластичных, с малой прочностью, она, наоборот, приближается к кривой для эластомеров (кривая 2 на рис. III.2). Это закономерно, поскольку деформационные свойства полимерных материалов определяются их упругостью, которая характеризуется модулем упругости (*E*), представляющим собой отношение σ/ϵ при соответствующем нагружении (растяжении или сжатии).

Значения модулей упругости для различных видов пластмасс сильно различаются. По модулю упругости их можно разделить (ГОСТ 9550—60) на три группы:

	<i>E</i> , МПа
Жесткие	$(10-12) \cdot 10^4$
Полужесткие	$(4-10) \cdot 10^4$
Мягкие	$(1-4) \cdot 10^4$

К мягким пластмассам относятся и эластомеры с модулем упругости меньше $0,2 \cdot 10^2$ МПа.

Усталостная прочность пластмасс — это прочность при многократных деформациях. Она характеризует сопротивление материала разрушению в условиях циклических нагрузок.

Предел усталостной прочности для пластмасс составляет 10—15%, а иногда 25% от прочности, определенной в режиме однократной деформации.

При наличии в готовом изделии отверстий или прорезей усталостная прочность может снижаться еще на 15—35%. Значения усталостной прочности, например стеклотекстолитов на основе различных термореактивных связующих, приводятся в литературе [18, с. 154].

Удельная прочность — отношение разрушающего напряжения при растяжении к плотности пластмассы. Физически — это длина стержня материала, при которой он разрывается под действием собственной массы. Этим показателем пользуются сравнительно мало, главным образом, когда важно снижение массы конструкции или для доказательства экономических преимуществ применения пластмасс по сравнению с металлами.

Ударная вязкость (a_k) — сопротивление материала кратковременным (ударным) воздействиям; она характеризуется работой, затрачиваемой на разрушение при ударе и отнесенной к единице поверхности. Так же, как и другие показатели прочностных свойств, ударная вязкость зависит от скорости нагружения, температуры и природы самого материала.

Твердость — показатель, близкий к ударной вязкости, но выражающий сопротивление не быстрому удару, а медленному внедрению (вдавливанию) другого тела — шарика для пластмасс (по Бринеллю) или иглы для эластомеров.

В табл. III.1 приведены показатели прочностных свойств пластмасс, которые по разрушающему напряжению можно разделить на три группы: с низкой, средней и высокой прочностью.

III.1.1.2. Долговечность

Долговечность — время от момента нагружения до разрушения полимерного материала при постоянном напряжении (τ_p). Наиболее известным уравнением, связывающим τ_p с приложенным к полимерному материалу напряжением σ и температурой T , является уравнение Журкова

$$\tau_p = \tau_0 \exp \left(\frac{U_0 - \gamma \sigma}{kT} \right) \quad (\text{III.1})$$

где τ_0 — частота колебаний атомов, образующих данную химическую связь; U_0 — энергия активации процесса термодеструкции, γ — параметр материала.

Уравнение Журкова часто не выполняется при испытаниях полимеров в агрессивных средах [16, с. 248; 21, 22].

Таблица III.1. Прочностные свойства термопластов и реактопластов [19, 20 и др.]

Пластмасса	σ_p , МПа	σ_H , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа	a_k , кДж/м ²	Твердость по Бринеллю, МПа	ϵ , %
Низкопрочные пластмассы						
Полиэтилен ВД	12—16	12—17	—	Не разрушается	14—25	100—600
Полиэтилен НД	22—33	20—25	21—28	—	45—60	200—800
Полипропилен	25—40	50—56	35—56	33—80	60—70	200—800
Политетрафторэтилен	14—25	11—14	5—15	100	30—40	250—500
Полигидрофторэтилен	38—40	50—56	—	Не разрушается	60—130	140—400
Пентапласт	42—46	60—85	85	40—80	80—110	28
Полиэфир (отвержденные)	40—50	60—110	—	2—10	100—140	5
Фаялит	12—38	26—60	58—90	2	200	0,2
Асболокнит (кремнийорганический)	10—15	30—50	110—140	4,5—7	250—280	—
Среднепрочные пластмассы						
Полиформальдегид	65—70	80—110	35—50	75—130	160—170	15—40
Полиамиды	50—90	70—100	70—120	80—160	100—150	40—400
Полистирол	30—56	55—105	80—110	10—15	140—150	1,5—2,4
Полиметилметакрилат	45—80	60—110	70—120	10—33	130—140	2—5
Поливинилхлорид	40—60	80—120	80—160	100—120	130—160	10—15
Поликарбонат	50—75	80—110	80—120	120—140	150—160	60—100
Эпоксидные смолы (отвержденные)	70—80	80—120	110—160	15—20	100—120	—
Высокопрочные стеклопластики						
Фенолформальдегидные	120—500	120—700	110—200	50—500	240—550	—
Полиэфирные	145—280	134—170	86—110	65—450	—	—
Эпоксидные	200—408	415—500	150—260	150—600	—	—

III.1.1.3. Релаксация напряжений

Релаксацией напряжения называют процесс перехода к состоянию равновесия при данной температуре и постоянной деформации. Если полимер подвергнуть воздействию механического поля, то макромолекулы будут изменять свои конформации. Движением отдельных звеньев, групп звеньев, боковых цепочек и других более крупных частей макромолекулы соответствуют свои времена релаксации, т. е. скорость изменения конформации макромолекулы в целом определяются спектром времен релаксаций, которые измеряются методами релаксационной спектроскопии [19, с. 95].

III.1.1.4. Ползучесть

Под ползучестью понимают развивающуюся во времени деформацию при постоянном напряжении. Полная деформация включает упругую, высокоэластическую и деформацию вязкого течения. Упругая деформация развивается очень быстро, высокоэластическая развивается во времени с убывающей скоростью и стремится к достижению равновесного значения. Деформация вязкого течения наблюдается главным образом в полимерах линейного строения. В условиях релаксации макромолекулы стремятся перейти в равновесное состояние путем превращения вытянутой конформации в свернутую, а при ползучести, наоборот, свернутой в выпрямленную, причем это происходит с некоторым временем запаздывания. Следовательно, для полимерных материалов и релаксация напряжений и ползучесть определяются их структурой (линейная, сетчатая), длиной, ориентацией и конформацией макромолекул. На рис. III.3 представлены кривые релаксации напряжений и ползучести, характерные для термопластичных и термореактивных полимеров. Кривую ползучести термопластов характеризуют три области: I — неустановившейся ползучести, II — постоянной скорости ползучести и III — быстрого нарастания деформации вплоть до разрушения. Данные для конкретных термопластов (кривые их ползучести и релаксации напряжений) приведены в работах [19, с. 53, 20, с. 43—50; 23].

При действии механических нагрузок ползучесть полимерных материалов в агрессивных средах изменяется

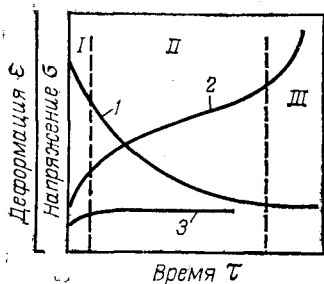


Рис. III.3. Кривые релаксации напряжений (1) и ползучести термопластов (2) и реактопластов (3).

(как правило возрастает) по сравнению с ползучестью на воздухе в результате протекания следующих процессов:

- адсорбции компонентов агрессивной среды, приводящей к понижению поверхностной энергии на границе полимер — среда;
- сорбции компонентов агрессивной среды, приводящей к набуханию полимера;
- деструкции, приводящей к распаду химических связей.

Влияние этих процессов на ползучесть полимерных материалов описано в [16, с. 253]. Как правило, при одновременном действии механического поля и агрессивных сред развиваются значительные деформации.

Практически важное значение имеет предел ползучести — установленная стандартами величина относительного удлинения.

III.1.2. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Для пластмасс практическое значение имеют удельная теплоемкость, теплопроводность (полимерные материалы, как правило, плохо проводят тепло), тепловое расширение, показателем которого является температурный коэффициент линейного расширения. Для пластмасс он значительно больше, чем для неорганических материалов. Тепловое расширение пластмасс следует учитывать при использовании их в сочетании с другими конструктивными материалами, в частности с металлами. Температурные переходы полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное или в вязкотекучее определяют примерный температурный интервал эксплуатации

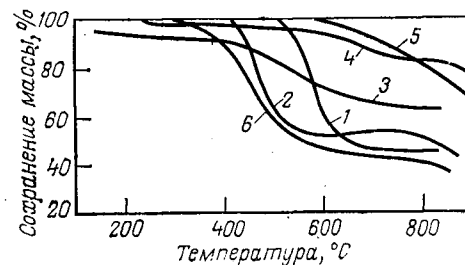


Рис. III.4. Термограммы термостойких полимеров:

1 — полифениленоксид; 2 — полифениленсульфид; 3 — кремнийорганические полимеры; 4 — полифенилен; 5 — полибензимидазол; 6 — полиимиды [25].

полимерного материала. В табл. III.2 приведены значения температурных переходов ряда полимеров, сопоставленные со строением их звеньев и пределами рабочих температур [20, 24—28]. Температурные пределы эксплуатации полимерных материалов определяются показателями теплостойкости и термостойкости.

Под теплостойкостью понимают способность полимеров не размягчаться при повышении температуры.

Термостойкость — способность полимеров сохранять химическую стабильность при нагревании. Термостойкость принято характеризовать термогравиметрически по уменьшению массы полимерного материала при нагревании (рис. III.4) [20, 29—31].

III.1.3. ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Пластмассы являются отличными диэлектриками, широко используемыми для изготовления деталей электроаппаратуры, электроизоляционных заливочных компаундов, кабельной арматуры и т. п. При эксплуатации они редко контактируют с агрессивными средами, но под действием климатических условий, во влажном воздухе показатели их диэлектрических свойств могут изменяться. Поведение пластмасс в электрическом поле определяется такими характеристиками, как удельное объемное и поверхностное электрическое сопротивление, электрическая прочность, диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери. Электрические свойства полимеров зависят от их химического строения и физического

Таблица III.2. Температурные характеристики термопластов

Термопласт	Звено полимера	T_c , °C	$T_{пл}$, °C	Пределы рабочих температур, °C
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$-120 \div -90$	120—137	$-60 -80 -110$
Полипропилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$	$-35 \div -20$	165—175	$-20 -140 -150$
Поливинилхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CHCl}-$	78—105	160—210	$-20 -60$
Поливинилиденхлорид	$-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-$	-19	190	140 (макс.)
Политетрафторэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$	$-110-127$	327	$-269 -260$
Политрифторхлорэтилен	$-\text{CF}_2-\text{CFCl}-$	50—70	210—220	$-95 -125 -170$
Поливинилфторид (Ф-1)	$-\text{CH}_2-\text{CHF}-$	-20	200	$-70 -110 -150$
Поливинилиденфторид (Ф-2)	$-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$	$-33 \div -40$	170—180	$-60 -150$
Полистирол	$-\text{CH}_2-\text{CHC}_6\text{H}_5-$	90—100	240	60—70
Полиметилметакрилат	$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$	100—115	160—200	$-50 -80$
Полиформальдегид	$-\text{O}-\text{CH}_2-$	$-80 \div -60$	165—180	$-60 -100 -120$
Пентапласт	$-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{CH}_2-$	$-8 \div -5$	180	120—135 (макс.)
Поликапроамиды	$-(\text{CH}_2)_5-\text{CONH}-$	50	225	60—80 (макс.)

состояния, от условий их испытания и эксплуатации и других факторов.

III.1.3.1. Удельное электрическое сопротивление

Одной из важнейших электрических характеристик полимеров является удельное электрическое сопротивление или обратная ему величина — удельная электропроводность.

В стационарном электрическом поле образец характеризуется не зависящим от времени значением удельного электрического сопротивления ρ , которое определяется количеством свободных заряженных частиц в единице объема, строением полимера и температурой. Величина ρ_v (объемное) зависит от наличия в полимере проводящих примесей (например, воды). Величина ρ_s (поверхностное) зависит от состояния поверхности диэлектрика, наличия на ней примесей. Полимеры могут адсорбировать на своей поверхности влагу, если полярные группы, входящие в макромолекулу, имеют гидрофильный характер и способны притягивать молекулы воды. Полимеры, содержащие наполнители, способные к ионизации, также адсорбируют воду. На поглощение влаги влияет температура, поэтому поверхностное сопротивление сильно зависит от температуры. При повышенных температурах в сухой атмосфере и в отсутствие случайных поверхностных загрязнений значение ρ_s полимерного диэлектрика намного превышает значение ρ_v .

III.1.3.2. Электрическая прочность

Электрическая прочность является одной из основных электрических характеристик диэлектриков.

При повышении напряженности электрического поля, приложенного к диэлектрику, наблюдается увеличение его электропроводности. Сила тока возрастает с напряжением примерно экспоненциально и затем при некотором значении напряженности поля увеличивается скачком до очень больших значений — происходит пробой диэлектрика. Протекание больших токов ведет к разрушению материала. Диэлектрические свойства, как правило, после снятия напряжения не восстанавливаются. При пробое диэлектрика его электропроводность резко

возрастает и диэлектрик становится проводником. Значение напряженности электрического поля ($E_{пр}$), при которой происходит пробой диэлектрика, называется электрической прочностью.

III.1.3.3. Диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери

Диэлектрические потери представляют собой ту часть энергии электрического поля, которая рассеивается в диэлектрике в виде теплоты. Они могут быть охарактеризованы с помощью тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$, который численно равен доле энергии, необратимо рассеиваемой в виде тепловых и других потерь за один период колебаний электрического поля. Большие диэлектрические потери характерны для полярных полимеров, для неполярных полимеров диэлектрические потери гораздо меньше.

Подробные сведения о диэлектрических свойствах пластмасс приводятся в справочной литературе.

III.1.4. ФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Фрикционные свойства пластмасс характеризуются износостойкостью и коэффициентом трения. Износостойкость — это стойкость пластмасс к истиранию, т. е. к разрушению поверхностного слоя при трении. Она зависит от деформационных (высокоэластичных) и прочностных свойств полимерных материалов.

Коэффициент трения является показателем фрикционных свойств пластмасс и по его величине материалы делятся на фрикционные — с большим коэффициентом трения и антифрикционные — с малым коэффициентом трения. Первые применяют в машинах с фрикционной передачей и в тормозных системах. Вторые — антифрикционные — в опорных узлах трения (подшипники, направляющие и т. п.) и в зубчатых передачах.

Значение коэффициента трения полимерных материалов зависит от их природы и состава, типа наполнителя, а также от вида трения (сухое, со смазкой маслом или водой).

Типичными фрикционными материалами являются пластмассы с асбестовым наполнителем только или в

сочетании с графитом; например пресс-материалы на фенолоформальдегидной основе. К антифрикционным материалам относятся фторопласты, полиамиды, фенилон и др. Отдельную группу составляют полимерные материалы типа текстолитов, которые при сухом трении могут использоваться как фрикционные, а при смазке водой и маслами — как антифрикционные материалы.

III.1.5. СОРБЦИОННО-ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛАСТМАСС

Сорбционно-диффузионные свойства полимеров подробно были рассмотрены в гл. I. К этим свойствам обычно относят способность полимеров растворять агрессивные среды, а также способность этих сред диффундировать в полимерных материалах.

III.1.5.1. Сорбция и диффузия газов в полимерных материалах

Сорбционно-диффузионные свойства пластмасс определяют интенсивность процессов взаимодействия полимеров с агрессивной средой. В табл. III.3 приведены коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости неорганических газов в термопластах, а в табл. III.4 — аналогичные параметры для органических (углеводородов) газов.

Коэффициенты диффузии, проницаемости газов в случае хлор- и фторсодержащих полиолефинов (см. табл. III.3) ниже, чем полиолефинов. Данные, приведенные в табл. III.3, показывают, что, как правило, гетероцепные полимеры (полиформальдегид, полиамиды) по сравнению с полиолефинами обладают меньшей проницаемостью и сорбционной способностью. По отношению к органическим газообразным соединениям полипропилен в 2—3 раза менее проницаем, чем полиэтилен (см. табл. III.4). С повышением температуры проницаемость этих газов в обоих полимерах увеличивается, но для полипропилена она остается более низкой, чем для полиэтилена.

Еще менее проницаемы для органических газообразных соединений гетероцепные полимеры: поликарбонаты, полиэтилентерефталат, полиамиды, причем повыше-

Таблица III.3. Коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости газов для различных термопластов при комнатной температуре

Термопласт	Показатель*	Кислород	Диоксид углерода	Водород	Диоксид серы	Литература
Полиэтилен ВД	$D \cdot 10^{10}$	0,46	0,37	—	0,33 (CO)	[32, 33]
	$P \cdot 10^{17}$	1,9—2,6	7,3—12,2	5,7—8,0	0,25**	[32, 34, 35]
	$S \cdot 10^7$	4,8	25,8	—	—	[32]
Полиэтилен НД	$D \cdot 10^{10}$	0,17—0,2	0,12	—	—	[32, 33]
	$P \cdot 10^{17}$	0,3—0,5	2,8—4,2	1,3—1,4	0,075**	[32, 35]
	$S \cdot 10^7$	1,8	2,2	—	—	[32]
Полипропилен	$P \cdot 10^{17}$	0,76—1,1	3,0—5,0	4,1—12,3	0,009**	[32, 34—36]
Поливинилхлорид (жесткий)	$D \cdot 10^{10}$	0,004—0,012	0,0012	—	0,0014 (Ar)	[32, 37]
	$P \cdot 10^{17}$	0,034—0,09	0,1—0,76	2,3—2,74	—	[26, 32, 35]
	$S \cdot 10^7$	2,92	47,7	—	—	[32]
Поливинилиденхлорид	$P \cdot 10^{17}$	0,002—0,004	0,012—0,022	0,06	0,023 (H ₂ S)	[26, 35]
Политетрафторэтилен	$D \cdot 10^{10}$	0,15—0,19	0,09	—	—	[32, 33]
	$P \cdot 10^{17}$	0,04	0,07	1,06	—	[34]

Политрифторхлорэтилен	$S \cdot 10^7$	0,27	1,2	—	—	[32]
	$P \cdot 10^{17}$	0,003—0,03	0,008—0,1	0,055—0,74	—	[35]
	$D \cdot 10^{10}$	0,03	0,013	—	—	[38*]
Поливинилфторид	$P \cdot 10^{17}$	0,002—0,015	0,09—0,068	0,266	—	[26, 39]
	$S \cdot 10^7$	0,09	0,5	—	—	[38*]
	$D \cdot 10^{10}$	0,11	0,058	4,36	—	[33]
Полистирол	$P \cdot 10^{17}$	1,1—1,52	5,7—6,8	6,9—11,3	0,29**	[32, 35]
	$D \cdot 10^{10}$	0,037	0,014—0,024	—	—	[32, 33]
	$P \cdot 10^{17}$	0,023	0,45	0,2	—	[35]
Полиформальдегид	$D \cdot 10^{10}$	0,002	0,0005—0,005	0,64	0,015 (Ar)	[32, 33]
	$P \cdot 10^{17}$	1,1—1,4	5,5—6,1	10,2—10,5	0,28**	[32, 35, 39]
	$S \cdot 10^7$	0,51	12,5	—	—	[32]
Полиамиды	$P \cdot 10^{17}$	0,004—0,02	0,008—0,44	0,7—0,73	0,03	[32, 34, 35]

* Коэффициент диффузии D измеряется в м²/с; коэффициент газопроницаемости P в м²/(с·Па); коэффициент растворимости S — в м³/(м³·Па).

** По данным [40].

*** Данные для поливинилиденфторида при 60 °С.

Таблица III.4. Коэффициенты проницаемости полимеров по отношению к углеводородным газам при различных температурах [36]

Полимер	$P \cdot 10^{17}, \text{ м}^2/\text{с} (\text{с. Па})$				
	температура, °C	метан	этилен	этан	пропан
Полиэтилен	20	1,4—1,7	7,9—9,0	7,9—16	8,8—13,7
	40	4,7—5,1	14,3—15,9	14—19,6	23—35,7
	60	6,4—7,3	15,0—18,7	19,9—22	33—40,8
Полипропилен	20	0,4—0,5	2,8—4,0	2,5—5,8	1,3—3,99
	40	1,3—1,9	8,2—10,15	4,9—10,8	5,5—5,88
	60	4,1—4,5	10,99—14,6	11,76—20	10,7—15,8
Поликапроамид	20	0,3—1,13	0,33—0,93	1,04—1,34	0,12—0,3
	40	0,6—0,77	0,63—0,67	0,54—0,67	0,11—0,26
	60	0,52—0,6	0,46—0,5	0,46—0,53	0,09—0,2
Полиэтилентерефталат	20	0,14	0,12	0,11—0,13	0,092—0,104
	40	0,15	0,13 (при 32,5°)	0,12—0,16	0,091—0,105
	60	0,16	0,13	0,12—0,19	0,093—0,105
Поликарбонат* (дифлон)	20	0,034	0,0053**	0,029	0,0287
Полидиметилсилоксан	20	9,9	9,1	5,7	2,6

* По данным [42, с. 159].

** Для бутана.

Таблица III.5. Коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости газов в различных реактопластах при комнатных температурах

Полимер	Показатель*	Кислород	Диоксид углерода	Литература
Фенолоформальдегид	$P \cdot 10^{17}$	1,97	—	[32]
Полиэтилентерефталат	$S \cdot 10^7$	11,6	95	[32]
	$D \cdot 10^{10}$	0,003— —0,004	0,00054— —0,0006	[32, 33]
	$P \cdot 10^{17}$	0,02— —0,03	0,11— —0,18	[32, 35]
Полидиметилсилоксан	$S \cdot 10^7$	7,5	200	[32]
	$D \cdot 10^{10}$	0,5—0,7	—	[41]
	$P \cdot 10^{17}$	16—20	—	[41]
Полифениленоксид	$S \cdot 10^7$	0,126	0,43	[35]
	$P \cdot 10^{17}$	1,20	5,75	[32]

* Коэффициент диффузии D измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$; коэффициент газопроницаемости P — в $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$; коэффициент растворимости S — в $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$.

ние температуры практически не влияет на их проницаемость (см. табл. III.4).

Сведения о диффузии, сорбции и проницаемости газов в реактопластах приведены в табл. III.5.

III.1.5.2. Сорбция и диффузия воды и ее паров в полимерных материалах

Действие воды и ее паров на полимеры чаще всего характеризуется коэффициентом влаго- и паропроницаемости. Поглощение воды полимером может протекать без набухания, аналогично сорбции инертных газов или с набуханием; в последнем случае, как правило, коэффициент диффузии воды будет зависеть от ее концентрации в полимере.

При проникновении водяных паров в полимер, их сорбция и диффузия является функцией относительной влажности [33, 44]. Так, повышение относительной влажности от 0 до 95% увеличивает коэффициенты диффузии воды для полиэтилена в 1,4, а для поликапроамида — в 2,5 раза [33].

В табл. III.6 представлены коэффициенты диффузии, проницаемости и растворимости воды в полимерах. Следует отметить, что эти параметры в значительной степе-

Таблица III.6. Коэффициенты диффузии, влаго- и паропроницаемости и растворимости воды в полимерах при 20—25 °С

Полимер	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^{12}$, м ² /с	Коэффициент влагопроницаемости $P \cdot 10^{16}$, кг/(м·с·Па)	Коэффициент паропроницаемости $P \cdot 10^{17}$, м ² /(с·Па)	Коэффициент растворимости $S \cdot 10^4$, кг/(м ³ ·Па)	Литература
Полиэтилен	0,67—0,8	4,2—8,3*	6,8/0,91**	9,75	[26, 45]
Полистирол	12—33***	40—109	1,14—91,2	128	[20, 46]
Полиметилметакрилат	7,8—13,5	62—83	0,09	9,75	[20, 45, 47]
Поливинилхлорид	0,62—2,3	26	0,09—11,8	42	[20, 26, 45, 46]
Политрифторхлорэтилен	0,16—0,8	0,12—0,3	0,02—0,07	75	[20, 46]
Политетрафторэтилен	0,8	0,4—0,95	—	1,2	[45, 46]
Поликарбонат (дифлон)	8,4	—	0,02	—	[20, 47]
Поликапроамиды	0,1—0,55	80—166	—	150	[20, 42, 45]
Полиформальдегид	0,01—0,027	—	1,67	—	[20, 48]
Эпоксидные полимеры	1,4—2,3	15,8	—	697	[45, 46]

* При 50 °С коэффициент $P = 13,3 \cdot 10^{-16}$ кг/(м·с·Па) [9].

** В числителе ПЭВД, в знаменателе ПЭНД.

*** По данным [47] коэффициент диффузии $D = (11,1—12,4) \cdot 10^{-16}$ м²/с.

ни зависят от количества наполнителей, пластификаторов в материале, а также от температуры и механических напряжений, способствующих протеканию процессов сорбции [49; 50, с. 74; 44]. Для наполненных пластмасс процессы водопоглощения осложняются еще наличием дефектов (пор, трещин) в материале, в которых сосредоточивается основное количество диффундирующей воды.

III.1.5.3. Сорбция и диффузия электролитов в полимерных материалах

Сорбция и диффузия электролитов в полимерах подробно рассмотрены в работах [36, 51]. Значения коэффициентов проницаемости для некоторых полимеров [35, с. 214] по отношению к соляной и азотной кислотам при 50 °С приводятся ниже:

	Коэффициент проницаемости $P \cdot 10^{16}$, кг/(м·с·Па)	
	Азотная кислота	Соляная кислота
Полиэтилен НД	110	0,96
Полипропилен	48	5,4
Полистирол	—	4,0
Поливинилхлорид	—	13,9
Пентапласт	—	0,08
Фторопласт Ф-42	61,6	0,73
Фторопласт Ф-32	5,4	0,1

и коэффициенты диффузии электролитов в поликапроамиде [52, с. 102]:

	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^{12}$, м ² /с	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^{12}$, м ² /с
	Кислота азотная	Кислота муравьиная
Кислота бромистоводородная	6,66	7,51
Кислота соляная	4,5	0,36
Кислота серная	3,98	3,1
Кислота фосфорная	1,9	0,018
	0,95	

Для полиамида 12 с большим числом метиленовых групп в цепи по сравнению с поликапроамидом значения коэффициентов диффузии ниже: $0,4 \cdot 10^{-14}$ м²/с для 10%-ного раствора едкого натра и $1,4 \cdot 10^{-14}$ м²/с для 30%-ной уксусной кислоты [53, с. 56].

Таблица III.7. Влияние температуры на диффузию серной и соляной кислот в пентапласте

Температура, °С	Концентрация кислоты, %	Коэффициент диффузии D , м ² /с	
		серная кислота	соляная кислота
40	1 м	$0,17 \cdot 10^{-16}$	$0,043 \cdot 10^{-16}$
70	1 м	—	$0,385 \cdot 10^{-16}$
90	1 м	$10,5 \cdot 10^{-16}$	—
50	5	$1,5 \cdot 10^{-16} - 3 \cdot 10^{-17}$	$3 \cdot 10^{-16} - 6 \cdot 10^{-17}$
80	5	$1 \cdot 10^{-16} - 2 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-16} - 8 \cdot 10^{-16}$
50	15	—	$(2-4) \cdot 10^{-15}$
80	15	—	$4 \cdot 10^{-14}$
50	30	$2 \cdot 10^{-16} - 7 \cdot 10^{-17}$	$3 \cdot 10^{-14}$
80	30	$1,5 \cdot 10^{-15} - 4 \cdot 10^{-16}$	$2 \cdot 10^{-12} - 2 \cdot 10^{-13}$
50	50	$(2-3) \cdot 10^{-16}$	—
80	50	$(1,5-2,5) \cdot 10^{-15}$	—

Приведенные данные подтверждают, что летучие электролиты диффундируют в полимерах со значительно большей скоростью, чем нелетучие. Коэффициенты диффузии снижаются по мере уменьшения летучести кислот: бромистоводородная > соляная > муравьиная > уксусная > лимонная и т. д.

Температурный фактор оказывает существенное влияние на процессы диффузии. В табл. III.7 приведены значения коэффициентов диффузии соляной и серной кислот в пентапласте при различных температурах и концентрациях диффузантов [32, 34, 49].

III.1.5.4. Сорбция и диффузия органических жидкостей в полимерных материалах

Проницаемость полимеров по отношению к органическим жидкостям и парам зависит от их химической природы.

Данные о скоростях переноса органических жидкостей через пленки полимеров показали [53, с. 24; 54], что проницаемость полиэтилена низкой плотности на 2—3 порядка выше, чем проницаемость фторсодержащих и гетероцепных полимеров. Из органических жидкостей ароматические углеводороды и их пары обладают наибольшей проникающей способностью, меньшей — алифатические углеводороды и минимальной — спирты и кетоны [55—57]. Например, для полиэтилена низкой плотно-

сти определены следующие коэффициенты проницаемости:

	$P \cdot 10^{15}$, м ² /(с·Па)
Ароматические углеводороды . . .	16—39,3
Парафиновые углеводороды . . .	10,5—14,3
Циклогексан, спирты, ацетон и сложные эфиры	0,2—2,6

Для полиамидов коэффициенты диффузии ароматических углеводородов и спиртов равны соответственно $(1,1-4) \cdot 10^{-15}$ м²/с и $(4-20) \cdot 10^{-14}$ м²/с [56, 57]. Сорбция спиртов поликапроамидов изменяется в следующем ряду [58]: пропанол-1 > пропанол-2 > этанол > метанол.

III.1.6. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПЛАСТМАСС

Химические свойства пластмасс определяются главным образом их полимерной основой. Однако большое влияние на эти свойства оказывают и другие компоненты, входящие в пластмассу, например наполнители, пластификаторы. Так, химическая стойкость жесткого поливинилхлорида выше, чем пластифицированного.

Химическая стойкость полимера определяется его химическим строением и физической структурой [16, 59, 60].

Карбоцепные полимеры устойчивы к действию воды и электролитов (кислоты, щелочи, растворы солей) и слабых окислителей. При наличии третичных атомов углерода в цепи полимера химическая стойкость будет выше у тех из них, у которых третичный атом углерода частично или полностью экранирован объемными заместителями. Например, в сильноокислительных кислотах химическая стойкость таких материалов выше. Максимальной химической стойкостью из карбоцепных полимеров обладают фторсодержащие полимеры (рис. III.5).

Наличие в основной цепи полимера гетероатомов ($-N=$, $-O-$, $-Si-$) понижает химическую стойкость полимеров. Гетероцепные полимеры, как правило, могут подвергаться гидролитической деструкции. Наличие ароматических звеньев в гетероцепных полимерах повышает их химическую стойкость по сравнению с гетероцепными алифатическими полимерами. Например химическая стойкость полиформальдегида ниже, чем полифени-

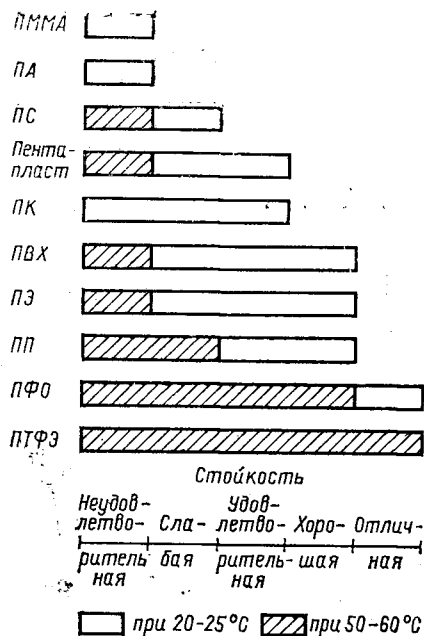


Рис. III.5. Сравнительная стойкость термопластов в сильноокислительных кислотах.

леноксида. Амидные, сложноэфирные, имидные, ацетальные, силоксановые связи являются химически нестойкими [16, с. 66].

На рис. III.6 показаны профили изменения скоростей процессов гидролиза нестойких связей от концентрации кислот и оснований и приведены типичные энергии активации. В табл. III.8 приведена химическая стойкость различных полимеров в зависимости от их химического строения [16, с. 66].

Влияние наполнителей на химическую стойкость пластмасс весьма велико. Оно может быть как положительным, так и отрицательным. Химическая активность или инертность наполнителя зависит от его природы, дисперсности, гидрофильности, смачиваемости, адгезии к нему полимерной основы.

Для композиционных полимерных материалов применяют минеральные и органические наполнители. Минеральные, например кварц, повышают химическую стойкость в кислых средах, антофиллитовый асбест придает кислотостойкость, хризотилловый — усиливает щелоче-

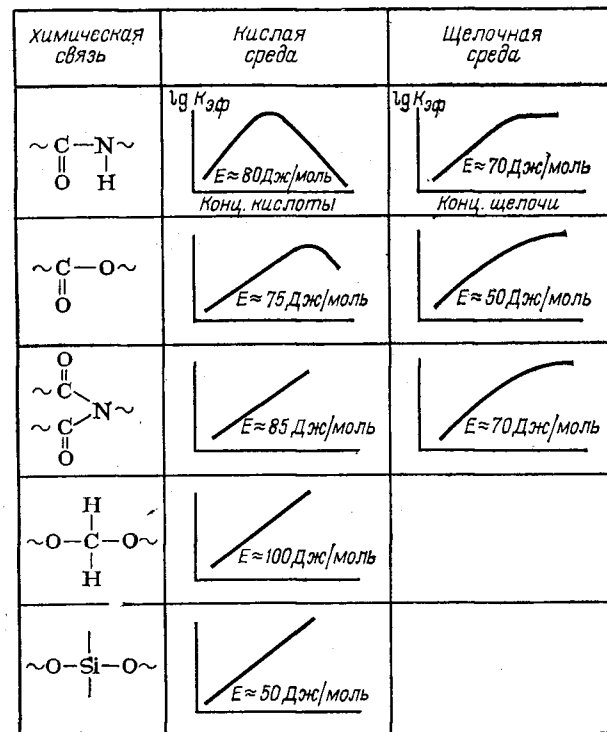


Рис. III.6. Распад основных химических связей.


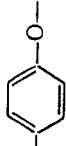
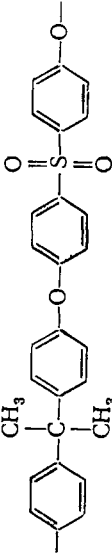
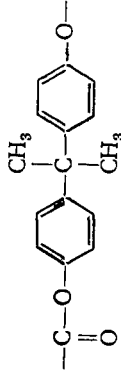
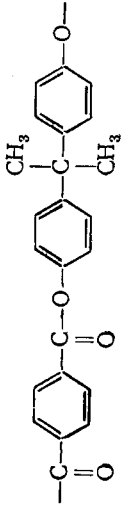
стойкость. Введение графита повышает химическую стойкость как по отношению к кислым, так и щелочным средам.

Для химически стойких пластмасс конструкционного назначения, предназначенных для изготовления химической аппаратуры, эксплуатируемой в контакте с агрессивными средами, большое распространение получили стеклянные наполнители.

Стеклонаполненные пластмассы выделены в особую группу стеклопластиков. Для химической стойкости изделий из слоистых пластиков имеет значение число и расположение слоев. Например, описана [61, 62] структура, состоящая из четырех слоев. Первый внутренний (облицовочный) слой соприкасается с агрессивной средой и защищает стеклонаполнитель от действия среды.

Таблица III.8. Влияние строения полимеров на их химическую стойкость

Оценка стойкости: 5 — отличная; 4 — хорошая; 3 — удовлетворительная; 2 — плохая (слабая); 1 — неудовлетворительная

Полимер	Строение звена	Химическая стойкость в средах				
		вода	кислоты	щелочи	окислители	органические растворители
Полиэтилен	$\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	5	4	4	3	4
Полипропилен	$\text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3$	5	4	4	2	3
Политетрафторэтилен	$\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—}$	5	5	5	5	5
Политрифторхлорэтилен	$\text{—CF}_2\text{—CFCl—}$	5	4–5	4–5	5	5
Полivinилхлорид	$\text{—CH}_2\text{—CHCl—}$	5	4–5	4–5	4–5	2
Полистирол	$\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 	5	4–5	5	3	2
Полиметилметакрилат	$\text{—CH}_2\text{—CH—COOCH}_3$	5	4	5	3	2
Полivinиловый спирт	$\text{—CH}_2\text{—CH—OH}$	2	3	3	3	4
Полivinилацетат	$\text{—CH}_2\text{—CH—OCOCH}_3$	3	3	3	2–4	2
Фенолформальдегидные олигомеры	$\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{Cl}$	5	4	2	5	4
Полиформальдегид	$\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—C(CH}_2\text{Cl)—CH}_2\text{—}$	5	4	4	2	4
Пентапласт	$\text{—O—CH}_2\text{—C(CH}_2\text{Cl)—CH}_2\text{—}$	5	4	5	4	3
Полифениленоксид		5	5	5	4	3
Полисульфон		5	4–5	5	4–5	2
Поликарбонат (Дифлон)		5	4	5	4	2
Полиарилат		5	4–5	2–4	4	2

Полимер	Строение звена	Химическая стойкость в средах				
		вода	кислоты	щелочи	окислители	органические растворители
Полиамиды	$\begin{array}{c} \text{--NH--C(=O)--(CH}_2\text{)}_n\text{--} \\ \\ \text{--NH--C(=O)--C}_6\text{H}_4\text{--C(=O)--NH--C}_6\text{H}_4\text{--C(=O)--} \end{array}$	4	2-3	4	3	2
Полиэфир	$\begin{array}{c} \text{--CH}_2\text{--O--C(=O)--CH=CH--C(=O)--O--CH}_2\text{--} \\ \\ \text{--O--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--CH--O} \end{array}$	4-5	2-4	2-5	—	5
Эпоксидные полимеры	$\begin{array}{c} \text{--O--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--C}_6\text{H}_4\text{--CH}_2\text{--CH--O} \\ \\ \text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--} \end{array}$	4	3	3	3	4
Кремнийорганические полимеры	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{--Si--O--} \\ \\ \text{R} \end{array}$	4	3-4	3-4	4	5
		4	2	2	2	3

Второй, футеровочный, слой является защитным, химически стойким барьером, препятствующим проникновению среды в последующий конструкционный слой. Толщина третьего, конструкционного слоя, тип и ориентация армирующего материала определяются нагрузками и размерами изделия. Наружная поверхность покрывается внешним, защитным слоем, наносимым, обычно, распылением.

III.2. ИЗМЕНЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЛАСТМАСС

При контакте с агрессивной средой свойства полимерных материалов изменяются в большей или меньшей степени в зависимости от вида материала, его химической стойкости и других факторов. В первую очередь, как правило, изменяются механические свойства полимерных материалов — их прочность и эластичность. Степень этих изменений обуславливается в равной мере как природой среды, так и природой полимера. В зависимости от агрессивной среды может происходить понижение прочности в результате поверхностно-адсорбционного эффекта или вследствие химического взаимодействия с полимером.

Действие сред, вызывающих набухание полимерного материала, приводит к снижению прочности и даже растрескиванию. Действие среды усиливается при приложении нагрузки. Если напряжение вызывает появление трещин или дефектов на поверхности материала, то среда оказывает как бы, расклинивающее действие, вызывая в конце концов разрушение пластмассы.

Прочностные свойства полимерных материалов изучаются обычно в следующих агрессивных средах: кислотах, основаниях, солях, окислителях и органических растворителях. Исследуемую пластмассу выдерживают в агрессивной среде и сравнивают полученные показатели с их исходным значением (в таблицах оно в скобках). Приведенным значениям разрушающего напряжения при растяжении (σ_p), сжатии ($\sigma_{сж}$), изгибе ($\sigma_{из}$) модуля упругости (E), относительного удлинения при разрыве (ϵ) и твердости (T_v) отвечают соответствующие коэффициенты стойкости, обозначаемые K_p , $K_{сж}$, $K_{из}$, K_E , K_{T_v} , $K_{ак}$ и т. д. Эти коэффициенты пред-

ставляют собой отношение показателя, полученного после экспонирования, к его исходному значению, выражаемое в процентах, и обозначают степень сохранения свойств.

III.2.1. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ТЕРМОПЛАСТОВ

III.2.1.1. Полиэтилен

Влияние агрессивных сред на механические свойства полиэтилена высокой (ПЭНД) и низкой (ПЭВД) плотности характеризуется данными табл. III.9—III.11. Они свидетельствуют о высокой химической стойкости полиэтилена в неорганических средах, включая концентрированные кислоты. В большинстве этих сред изменения прочности и относительного удлинения не превышают $\pm 10\%$. Введение стеклонаполнителя (30%) несколько снижает стойкость полиэтилена в кислотах — на 2—10% (см. табл. III.9).

Более значительное действие оказывают сильные окислители, например хромовая смесь, в которой прочность снижается на 18%, а удлинение — на 50% (см. табл. III.10).

С повышением температуры действие любой агрессивной среды на полимерный материал усиливается. Так, прочность полиэтилена в 75%-ной серной кислоте при повышении температуры от 20 до 35 °C практически сохраняется (92 и 93% соответственно); то же и в 60%-ной фтористоводородной (плавиковой) кислоте (95 и 94%), однако при повышении температуры до 50 °C прочность снижается до 88% [67]. При нагревании до 90—100 °C разрушающее напряжение при растяжении полиэтилена в 95%-ной серной кислоте за 200 ч уменьшается на 70%, а за 400 ч на 90% и относительное удлинение понижается соответственно на 96 и 98% [68]. Влияние температуры в значительной мере уменьшается при наполнении полиэтилена: при нагревании от 20 до 80 °C в 10%-ной соляной кислоте коэффициент стойкости стеклонаполненного полиэтилена понижается только на 3% [65].

В органических средах полиэтилен менее стоек, чем в неорганических (см. табл. III.11). Наиболее заметно его прочность снижается в ароматических и хлорсодержащих углеводородах. Наименьшее влияние оказывают

спирты, минеральные масла и бензин. При этом, например, за 12 и 72 сут [69] коэффициент стойкости полиэтилена по относительному удлинению в бензине и маслах не изменился совсем, хотя по разрушающему напряжению при растяжении уменьшался со 100 до 80—90% в маслах и на 30% увеличивался в бензине. Стойкость полиэтилена в органических средах связана с полярностью сред. Прочность неполярного полиэтилена (П-2020Т), определяемая непосредственно в среде («активное» растяжение), меньше всего изменялась в полярных спиртах (на 10—20%) и весьма значительно уменьшалась в неполярных алифатических углеводородах — гексане и гептане (на 55—60%) [70].

Напряженное состояние полимерных материалов усиливает действие агрессивных сред на полимерные материалы. Было установлено [70, 72, 73], что степень воздействия среды на полиэтилен в напряженном состоянии зависит от природы среды: органические соединения (бензол, толуол и хлороформ) вызывают значительное понижение напряжения при растяжении, тогда как вода (и воздух) не влияют на прочность полиэтилена. Это объясняется, по-видимому, различием в их полярности. Для стеклонаполненного полиэтилена приложение нагрузки (25% исходной прочности) лишь в очень незначительной степени усиливает снижение прочности при одновременном действии среды. Например, разрушающее напряжение при растяжении в серной и соляной 10%-ных кислотах за 7 сут уменьшилось на 3,2 и 2,7%, в уксусной — на 0,9%, в 10%-ном гидроксиде аммония — на 1,8%, в бензине — на 1,9%, в метаноле — на 4,0%, в моторном масле и этиленгликоле — на 0,7 и 0,6% и только в неполярном гептане оно уменьшилось на 15% по сравнению с этим же показателем в ненапряженном состоянии [44].

Минимальное снижение разрушающего напряжения для полиэтилена высокой плотности наблюдалось [74, с. 284] в 10%-ных растворах едкого натра. При увеличении концентрации до 30% оно возрастало прямолинейно. Таким образом, основную роль в изменении прочности полимерных материалов играет среда.

Агрессивные среды вызывают изменения и других свойств полимеров. Например, коэффициент трения полиэтилена по стали увеличивается в 10%-ной лимонной

Таблица III.9. Механические свойства полиэтилена в минеральных и органических кислотах при 20—25 °С

Кислота	Полиэтилен	Время дейст- вия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	σ , %	K_σ	Лите- ратура
Азотная	Стеклонаполненный	42	31,5 (32)	99	—	—	[66]
5%-ная	ПЭВД	180	8,8 (8,2)	107	—	—	[64]
75%-ная							
Серная	ПЭНД	42	24 (28)	87	—	—	[67]
5%-ная	Стеклонаполненный	42	31,5 (32)	99	—	—	[66]
10%-ная	»	7	60 (70)	85	—	—	[44]
25%-ная	ПЭНД	42	25 (28)	89	—	—	[67]
30%-ная	—	30	32 (44)	73	645 (721)*	89	[63]
30%-ная	ПЭВД	180	8,6 (8,2)	105	480 (485)	99	[64]
60%-ная	ПЭНД	42	26 (28)	94	—	—	[67]
75%-ная	ПЭВД	42	25 (28)	92	—	—	[67]
98%-ная	ПЭВД	180	8,6 (8,2)	105	475 (485)	98	[64]
Соляная							
10%-ная	Стеклонаполненный	7	60 (70)	85	—	—	[44]
10%-ная	—	96	10 (10,5)	90	336 (500)	67	[52]
37%-ная	—	90	9,8 (10,5)	93	258 (500)	52	[52]
Фтористоводородная	ПЭНД	42	24 (28)	87	—	—	[67]
5%-ная	ПЭНД	42	26 (28)	95	—	—	[67]
25%-ная	ПЭНД	42	26 (28)	95	—	—	[67]
60%-ная	ПЭВД	180	8,1 (8,2)	99	—	—	[64]
60%-ная	ПЭВД	180	8,8 (8,2)	107	—	—	[64]
70%-ная	ПЭНД	138 (150)	23 (26)	88	—	—	[67]
99,8%-ная	ПЭНД	30	20,5 (21)	98	500 (550)	91	[64]
Масляная, 100%-ная	ПЭНД	30	21,5 (21)	102	—	—	[64]
Молочная, 40%-ная	ПЭНД	30	22 (21)	105	—	—	[64]
Уксусная	ПЭВД	180	15 (14,7)	102	—	—	[64]
10%-ная	—	30	40 (44)	91	696 (721)	96,5	[63]
56%-ная	Стеклонаполненный	30	56 (70)	79	—	—	[44]
91%-ная	»	7	31,5 (32)	99	—	—	[66]
конц.							
конц.							

64 Таблица III.10. Механические свойства полиэтилена в неорганических средах при 20—25 °С

Среда	Полиэтилен	Время действия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	ϵ , %	K_ϵ	Литература
Едкий натр	ПЭНД	30	43 (44)	99	734 (721)*	102	[63]
1 %-ный	ПЭНД	30	20 (21)	96	—	—	[64]
3 %-ный	ПЭНД	30	39 (44)	90	644 (721)	90	[64]
40 %-ный							
Аммония гидроксид	Стеклонаполненный	7	33 (70)	47	—	—	[65]
10 %-ный	ПЭНД	30	20 (21)	96	—	—	[64]
10 %-ный	ПЭНД	30	20 (21)	96	—	—	[64]
Натрия карбонат, 3 %-ный							
Натрия хлорид, 26 %-ный	ПЭНД	30	40 (44)	92	684 (721)	96	[63]
Калия перманганат	ПЭНД	30	23 (21)	109	—	—	[64]
Вода	ПЭВД	4	16 (15)	104	800 (670)	119	[14]
Хромовая смесь	ПЭВД	46	12 (15)	82	250 (500)	50	[66]

кислоте с 0,12 до 0,17 за первые 4 сут, а в последующем он изменяется очень незначительно [75]. По данным [71] в этой же кислоте за 7 сут он возрастает с 0,08 до 0,14, т. е. почти вдвое.

На диэлектрические свойства полиэтилена агрессивная среда оказывает заметное действие, главным образом, в первые часы (или сутки) контакта, после чего они не изменяются совсем или изменяются очень незначительно. Так, в 56 %-ной азотной кислоте при 80 °С диэлектрическая проницаемость полиэтилена за 10 ч увеличивалась с 2,5 до 2,9, а за последующие 20 ч достигла только 3,0 [76, с. 130; 77]. В бензине значение объемного электрического сопротивления полиэтилена среднего давления за 2 сут возрастало с 10^4 до 10^7 Ом·см, а за последующие 12 сут оставалось на этом же уровне.

III.2.1.2. Полипропилен

Химическая стойкость полипропилена несколько выше, чем полиэтилена. В табл. III.12 и III.13 представлены данные о влиянии агрессивных неорганических и органических сред на прочностные свойства полипропилена.

Во всех минеральных и органических кислотах, основаниях, окислительных средах механическая прочность и твердость полипропилена практически не изменяются (изменения не превышают ± 3 —4 %). На относительное удлинение при разрыве кислоты и щелочи влияют больше, чем на разрушающее напряжение при растяжении.

Коэффициенты стойкости стеклонаполненного полипропилена в агрессивных средах изменяются очень незначительно. С повышением температуры действие сред на свойства полипропилена усиливается. Так, если коэффициенты стойкости полипропилена по разрушающему напряжению при растяжении при 20 °С в азотной и 98 %-ной уксусной кислотах составляли 93—96 % (см. табл. III.13), то при 90 °С за 5 сут они понизились до 5 % и менее в азотной и до 15 % в уксусной кислотах [76, с. 140—144]. Для стеклонаполненного полипропилена при повышении температуры до 80 °С коэффициент стойкости понизился в соляной кислоте на 14 %, в гидроксиде аммония на 4 %, в этиленгликоле на 11 %, т. е. не очень сильно, но в бензине — на 34 % [44]. Интересные результаты были получены для воды и растворов серной кислоты [81,

Таблица III.11. Механические свойства полиэтилена при 20—25 °С в органических средах

Среда	Полиэтилен	Время действия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	ε , %	K_ε	Лите- ратура
Ацетон	ПЭВД стеклонаполненный (30%)	42	30 (32)	90	—	—	[66]
	ПЭВД	30	21 (20)	103	—	—	[64]
Ацетон технический	ПЭВД	30	8,6 (12)	72	500 (570)	88	[68]
Бензол	—	30	38 (44)	87	605 (721)	84	[63]
	—	30	39 (44)	88	600 (721)	83	[63]
Бензин	ПЭВД	30	7,6 (12)	63	365 (570)	64	[68]
	ПЭВД	30	13,3 (15)	91	—	—	[64]
	ПЭВД	30	8,0 (12)	67	421 (570)	74	[68]
	ПЭВД	30	19 (22)	86	—	—	[64]
Бензин Б-1	Стеклонаполненный	7	53 (70)	75	—	—	[44]
Гептан	—	30	42 (44)	95	630 (721)	87	[63]
Гексафторбензол	Стеклонаполненный	7	57 (70)	81	—	—	[44]
Глицерин	—	20	8,2 (12)	70	—	—	[71]
Глицерин технический	ПЭВД	145	7,9 (8)*	97	447 (425)	105	[64]
Ксилол	—	30	36 (44)	82	619 (721)	86	[63]
	—	30	38 (44)	87	605 (721)	84	[63]

Крезол	ПЭВД	145	8,9 (8)*	108	—	—	[64]
Масла животные и рас- тительные	ПЭВД	30	20 (21)	97	—	—	[64]
Масло льняное	Стеклонаполненный	7	68 (70)	97	—	—	[44]
Масло моторное	»	7	69 (70)	98	—	—	[44]
Масло трансформатор- ное	—	30	43 (44)	98	644 (721)	90	[63]
Масло минеральное	ПЭВД	40	29 (30)	98	—	—	[64]
Моноэтиленгликоль	ПЭВД	180	9,1 (8)*	110	—	—	[64]
Спирт							
метилловый	Стеклонаполненный	7	66 (70)	93	—	—	[44]
этиловый 50 %-ный	ПЭВД	30	20 (20)	100	—	—	[64]
этиловый, 50 %-ный	—	30	46 (44)	105	542 (721)	75	[63]
Терпентин	ПЭВД	30	17 (21)	82	—	—	[64]
Толуол	ПЭВД	30	6,6 (12)	56	340 (370)	60	[64]
Тетрахлорид углерода	—	30	40 (44)	90	614 (721)	86	[63]
Формальдегид, 40 %-ный	ПЭВД	30	6,2 (12)	52	325 (570)	57	[68]
Хлороформ, технический	—	30	40 (44)	92	684 (721)	95	[63]
Этиленгликоль	—	30	38 (44)	86	697 (720)	97	[63]
Эфир диэтиловый	Стеклонаполненный	7	68 (70)	97	—	—	[44]
	ПЭВД	30	7,4 (12)	62	344 (570)	60	[68]

* Предел текучести.

Таблица III.12. Механические свойства полипропилена в неорганических средах при 20—25 °С

Среда	Время действия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	"	K_ε	K_{TB}	Литература
Кислоты							
Азотная	30—42	28 (30)	93	335 (440)	76	—	[63, 64, 78, 79]
50 %-ная	30	29 (30)	96	60 (440)	14	—	[63]*
94 %-ная							
Серная	7	51 (55)	95	—	—	—	[44]**
10 %-ная	180	29 (30)	97	410 (440)	93	—	[64]
30 %-ная	30	29 (30)	97	480 (440)	109	—	[63, 64]
80 %-ная	30	29 (30)	97	230 (440)	52	100	[63, 64, 78, 79]
98 %-ная							
Соляная	7	52 (55)	96	—	—	—	[44]**
10 %-ная	30	28 (30)	93	350 (440)	80	—	[63, 64, 79]
конц.	30	—	—	—	—	98	[78]
Фосфорная, 85 %-ная	30	29,6 (30)	99	428 (440)	95	—	[71]
Лимонная, 10 %-ная	30	29 (30)	100	—	—	—	[64]
Масляная, 100 %-ная							
Молочная, 40 %-ная	30	30 (30)	100	—	—	—	[64]
Олеиновая	30	29 (30)	97	—	—	—	[78]
Уксусная	30	29,5 (29,7)	99	—	—	—	[78]
10 %-ная	42	29 (30)	97	355 (440)	80	—	[79]
50 %-ная	30	28 (30)	96	—	—	—	[64, 78]
98 %-ная							
Основания и другие среды							
Аммония гидроксид							
10 %-ный	7	51 (55)	95	—	—	—	[44]**
15 %-ный	30	29 (30)	98	—	—	98	[64, 78]
Едкий натр, 40 %-ный	30	33 (30)	110	380 (440)	86	102	[63, 78]
Вода	30—42	30 (30)	100	435 (440)	97	101	[78, 79]
Карбонат натрия, 3 %-ный	30	30,7 (30)	102	—	—	—	[64, 78]
Перманганат калия, нас.	30	29 (30)	97	—	—	98	[64, 78]
Персульфат аммония, нас.	15	—	—	—	—	98	[78]

* В 94 %-ной азотной кислоте разрушается [78].

** Стеклонаполненный (30 %).

Таблица III.13. Механические свойства полипропилена в органических средах при 20—25 °С

Среда	Время действия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	σ , %	K_σ	$K_{T\sigma}$	Литература
Ацетон	42	27 (30)	90	600 (440)	136	—	[79]
	30	26 (30)	87	600 (440)	136	—	[63, 64]
	55	26,6 (30)	89	660 (440)	150	84	[78]
Бензин	42	26 (30)	87	700 (440)	159	—	[79]
	55	26 (30)	87	700 (440)	159	36	[63, 64, 78]
	7	48 (55)	83	—	—	—	[44]*
Бензол	30—42	26,5 (30)	88	690 (700)	97	35—42	[63, 78]
Бутилацетат	55	—	—	—	—	77	[78]
Гептан	7	25 (55)	45	—	—	—	[44]*
Дибутилфталат	55	—	—	—	—	102	[78]
Керосин	30	—	—	—	—	84	[78]
Крезол	55	—	—	—	—	102	[78]
Масла животные и растительные	30	29 (30)	96	383 (440)	85	—	[63, 64]
Масла минеральные	30—40	29 (30)	97	350 (440)	80	—	[63, 64]

Масло льняное	7	54 (55)	98	—	—	—	[44]*
Масло трансформаторное	30	22 (30)	73	270 (440)	61	—	[63]
Нефть высокосернистая	62	—	105	990 (1050)	95	—	[80]
Пиридин	15	—	—	—	—	90	[78]
Скнипар	55	25 (30)	83	—	—	85	[78]
Спирт метиловый	7	55 (55)	100	—	—	—	[44]*
этиловый	30—42	28,7 (30)	96	380 (440)	86	—	[64, 78, 79]
Толуол	42—55	27 (30)	90	640 (700)	91	52	[63, 78, 79]
Трихлорэтилен	20	17 (30)	58	—	—	—	[63, 78, 79]
Тетрахлорид углерода	30	27 (30)	90	720 (440)	164	—	[63, 78]
Фенол	90	—	—	—	—	68	[78]
Формальдегид, 37%-ный	30	31 (30)	102	—	—	—	[63, 78]
Циклогексанон	30	—	—	—	—	96	[78]
Этиленгликоль	7	58 (55)	106	—	—	—	[44]*
Этиленхлоргидрин	15	—	—	—	—	95	[78]

* Стеклонаполненный (30%).

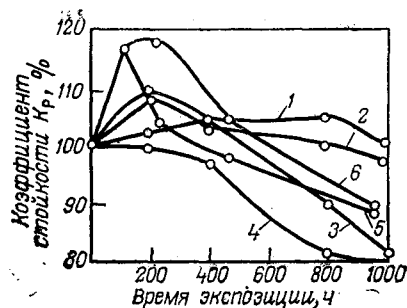


Рис. III.7. Кинетика изменения прочности полипропилена при 60°C в воде (1), серной 5%-ной (2), 80%-ной (3), 96%-ной (4) кислотах и иодистоводородной 9%-ной (5) и 45%-ной (6) кислотах.

с. 104], а также для иодистоводородной кислоты [82] (рис. III.7). В первом случае по мере увеличения концентрации серной кислоты максимум снижается, однако для 96%-ной кислоты прочность не повышается, а коэффициент стойкости уменьшается (после 300 ч) практически прямолинейно.

Нагружение (25% исходной прочности) мало или совсем не влияет на изменение прочности стеклонаполненного полипропилена в агрессивных средах [44]. Это подтверждается и данными, полученными для полипропилена Шевченко и др. [55, с. 106].

Коэффициент трения полипропилена по стали в агрессивной среде несколько увеличивается, например в 10%-ной лимонной кислоте с 0,09 до 0,15 [75] и с 0,115 до 0,175 [71], причем максимально за первые 2 сут при общем времени контакта 6—7 сут.

III.2.1.3. Полистирол и АБС-пластики

В основном используются как пластмассы общетехнического назначения и в качестве диэлектриков; их химическая стойкость достаточно высока.

За редким исключением (молочная кислота, бензин) изменения механических свойств полистирольных пластмасс не превышают $\pm 10\%$ (табл. III.14). Несколько сильнее они уменьшаются в окислителях: перексиде водорода и перманганате калия (на 19 и 24% соответственно).

Повышение температуры до 80°C не влияет на изменение прочностных показателей АБС-пластика (СНП-2) в воде и 3%-ных растворах уксусной кислоты, едкого натра и хлорида натрия, сохраняясь на уровне 95—101% [83].

Необходимо, однако, отметить, что химическая стойкость полистирольных пластиков во многом зависит от их состава: для ударопрочного полистирола она выше, чем для обычного полистирола, а для стеклонаполненного полистирола ниже, чем для АБС-стеклопластиков (табл. III.15). При введении стеклонаполнителя химическая стойкость полистирола заметно снижается (ср. табл. III.14 и III.15), особенно в нагруженном состоянии. В условиях нагружения более высокая химическая стойкость стеклопластиков АБС проявляется еще отчетливее: в средах, в которых стеклонаполненный полистирол разрушается (бензин, гептан), они сохраняют свою прочность на 87% в бензине и на 92% в гептане.

Изменение диэлектрических свойств сополимеров стирола в агрессивных средах — незначительно: за 56 сут выдержки в воде тангенс угла диэлектрических потерь возрастает с 0,015 до 0,018, а диэлектрическая проницаемость — с 3,6 до 3,7 [84].

III.2.1.4. Полиметилметакрилат (ПММА)

В контакте с агрессивными средами используется для изготовления водомерных стекол, смотровых стекол, в разных приборах и лабораторных установках.

Его химическая стойкость хуже химической стойкости полистирола и в большинстве агрессивных сред коэффициенты стойкости по изменению механических свойств — на 10—15% ниже (табл. III.16). В слабых кислотах и основаниях прочностные свойства ПММА изменяются незначительно, но резко ухудшаются в окислителях. В большинстве органических сред его прочностные показатели заметно снижаются, но бензин, жиры и масла на него почти не действуют. Растворители (ацетон, бензол, спирт) изменяют релаксацию напряжения ПММА до более низких уровней (вдвое и больше), чем вода, олеиновая кислота, гексан, керосин [14, с. 62—63].

III.2.1.5. Поливинилхлорид

Поливинилхлорид жесткий широко используется в химическом аппарато- и машиностроении.

Таблица III.14. Механические свойства полистирола и АБС-пластиков в агрессивных средах при 20—25°C [64]

Среда	Время испытания, сут	σ_p , МПа	K_p	T_B , МПа	K_{TB} , K_M , K_{a_k}
Неорганические среды					
Кислоты					
Серная	180	46 (48)	95	—	—
30%-ная	180	23 (24)	96	—	—
30%-ная	30	—	—	43 (48)**	90
80%-ная	120	45 (49)	93	38 (36)	105
98%-ная	120	48 (49)	99	—	—
Фтористоводородная, 60%-ная	120	—	—	—	—
Масляная	30	—	—	31 (35)**	89
100%-ная	180	—	—	40 (51)	79
100%-ная	180	—	—	—	—
Молочная	180	—	—	27 (68)	40
10%-ная	30	50 (70)	71	—	—
40%-ная	42	47 (50)	94	38,5 (38)*	101
Уксусная	30	48 (47)	102	—	—
3%-ная	180	—	—	49 (57)	86
10%-ная	—	—	—	—	—
Щавелевая, 10%-ная	—	—	—	—	—

Основания, соли и другие среды

Гидроксид аммония	30	—	—	29 (35)**	83
10%-ный	180	—	—	44 (57)	89
10%-ный	—	—	—	—	—
Едкий натр	42	47 (50)	94	38 (38)*	100
3%-ный	180	—	—	58 (57)	102
40%-ный	180	—	—	43 (57)	76
Калия перманганат, нас.	42 [196]	46,5 (50)	93	42 (38)*	110
Натрия хлорид	—	—	—	—	—
Натрия карбонат	30	46 (49)	95	—	—
3%-ный	180	—	—	55 (57)	96,5
3%-ный	42	48 (50)	95	38 (38)*	100
Вода дистиллированная	—	—	—	—	—
Водорода пероксид	180	—	—	46 (57)	81
10%-ный	180	—	—	51 (57)	89
30%-ный	180	34 (33)	103	—	—
50%-ный	180	—	—	59 (57)	107
Хлор-газ, сухой	180	—	—	—	—
Органические среды					
Бензин	180	—	—	57 (57)	100***
Жиры животные и растительные	180	—	—	55 (57)	96
Глицерин, 100%-ный	180	—	—	56 (57)	98
Минеральные масла	180	—	—	58 (57)	102
Спирт этиловый	120	—	—	32 (40)**	80
Формальдегид, 10%-ный	180	—	—	52 (57)	91

* Изменение σ_k в кДж/м².** Изменение σ_n в МПа.

*** Только для ударпрочного полистирола, обманный разрушается.

Таблица III.15. Механические свойства полистирольных и АБС-пластиков в ненапряженном состоянии (числитель) и под нагрузкой (знаменатель) в агрессивных средах [44]*

Среда	Температура, °C	Полистирол		АБС-пластики	
		σ_p (исходная 38), МПа	K_p	σ_p (исходная 134), МПа	K_p
Серная кислота, 10%-ная	20	62/55	71/67	126/108	94/81
Соляная кислота 10%-ная	20	73/59	83/67	116/117	87/88
10%-ная	80	69/—	79/—	107/—	80/—
Уксусная кислота	20	61/53	70/60	126/104	94/78
Гидроксид аммония 10%-ный	20	49/52	55/59	109/79	82/60
10%-ный	80	42/—	48/—	94/—	71/—
Бензин	20	Разрушается 83/разрушается		42/36	32/27
Гептан	20			126/123	94/92
Масло льняное	20			134/117	100/89
	80			114/—	85/—
Масло моторное	20	62/—	71/—	120/117	90/88
Спирт метиловый	20	74/45	84/51	94/49	71/37
	20	51/23	58/26	94/—	71/—
	Кип.	19/—	22/—	134/126	100/95
Этиленгликоль	20	81/67	92/76	118/—	89/—
	80	75/—	86/—		

* Время испытаний при 20 °C — 7 сут, при 80 °C — 3 сут.

По сравнению с другими карбоцепными полимерами поливинилхлорид менее стабилен. Он легко подвергается термодеструкции — дегидрохлорированию, которое в дальнейшем может привести к разрушению.

При комнатных температурах жесткий поливинилхлорид, особенно стеклонеполненный, обладает высокой химической стойкостью в подавляющем большинстве агрессивных сред, его разрушающее напряжение при растяжении изменяется незначительно ($\pm 2-5\%$). Несколько больше изменяется относительное удлинение при разрыве, которое в одних средах резко уменьшается, а в других, наоборот, возрастает (табл. III.17).

Очевидно, это связано или с действием среды на пластифицирующие добавки, вводимые в поливинилхлорид, которые могут вымываться или разлагаться средой или, наоборот, обусловлено пластифицирующим действием самой среды. С повышением температуры (табл. III.18) происходит резкое увеличение разрушающего напряжения при растяжении при действии кислот [87]. Очевидно, это объясняется протеканием реакций структурирования вследствие термоокислительной деструкции. Еще более значительно изменяется относительное удлинение при разрыве. Однако разброс данных при этом настолько велик, что не позволяет сделать определенных выводов. Возможно, что это связано с различным влиянием пластификаторов на термоокислительную деструкцию поливинилхлорида, а также с разными природой и строением пластификатора и среды.

В табл. III.19 приведены данные [44], характеризующие влияние напряжений на изменение прочности стеклонеполненного поливинилхлорида в некоторых средах. Нагрузка (25% прочности) практически не влияет на коэффициент стойкости.

Влияние агрессивных сред на диэлектрические свойства поливинилхлорида, например пластифицированного, незначительно [76, с. 130—133]: тангенс угла диэлектрических потерь при 50 °C в воде изменяется с 0,011 до 0,014, а в 35%-ной соляной кислоте с 0,013 до 0,017. Глубина проникновения кислоты при этом увеличилась с 200 до 600 мкм.

Таблица III.16. Механические свойства полиметилметакрилата в агрессивных средах при комнатных температурах

Среда	Время испытания, сут	σ_p , МПа	K_p	$\sigma_{н.з.}$, МПа	K_n	Литера- тура
Неорганические среды						
Кислоты						
Азотная, 7%-ная	30	64 (81)	79	—	—	64
40%-ная	80	53 (81)	62	—	—	64
Серная, 30%-ная	180	40 (42)	95	—	—	64
Масляная, 100%-ная	30	—	—	104 (108)	96	64
Молочная, 40%-ная	30	—	—	100 (108)	92	64
Уксусная, 10%-ная	30	—	—	96 (108)	88	64
Основания и другие среды						
Аммиак водный, 10%-ный	30	—	—	101 (108)	93	64
Едкий натр, 8%-ный	30	—	—	106 (108)	98	64
Пероксид водорода, 50%-ный	180	—	—	47 (108)	44*	64
Калия перманганат, 6%-ный	30	51 (76)	67	—	—	64
Вода	—	84 (86)	98	—	—	70
Органические среды						
Ацетон	—	74 (86)	86	3,4 (5,0)**	68	14
Бензин	40	—	—	106 (108)	98	64
Бензол	—	70 (86)	82	4,6 (5,0)**	92	14
n-Гексан	—	60 (86)	70	—	—	70
n-Гептан***	—	67 (86)	78	—	—	70
Керосин	—	67 (86)	78	—	—	70
Жиры животные и растительные	—	81 (86)	94	4,8 (5,0)**	96	14
Минеральные масла	30	—	—	113 (108)	104	64
Масло МС-20	30	—	—	111 (108)	102	64
Спирт	—	85 (86)	99	4,8 (5,0)**	96	14
бутиловый***	—	75 (86)	87	—	—	70
метилловый	—	62 (86)	72	—	—	70
этиловый***	—	69 (86)	80	—	—	70
этиловый, 50%-ный	40	—	—	102 (108)	95	64
Терпентин	30	—	—	102 (108)	100	64
Толуол***	—	61 (86)	71	—	—	70
Формальдегид, 37%-ный	30	—	—	111 (108)	102	64

* Коэффициент стойкости по модулю эластичности в азотной кислоте 96%, в перексиде водорода 69%.

** Изменение ϵ в % и соответственно K_ϵ .

*** Коэффициенты стойкости ПММА по изменению твердости в гептане, толуоле и бутиловом спирте 93%, в этиловом спирте 91% [12 с. 13–14].

Таблица III.17. Механические свойства поливинилхлорида в агрессивных средах при 20—25 °С

Среда	Время действия сред, сут	σ_p , МПа	K_p	ϵ , %	K_ϵ	Литература
Неорганические среды						
Кислоты						
Азотная						
40%-ная	90	59 (58)	102	11,7 (18,2)	72	52
50%-ная	42	55 (62)	90	7,5 (20)	38	52
70%-ная	180	59 (60)	98	—	—	64
Серная						
10%-ная	7	112 (112)*	100*	—	—	44
30%-ная	180	60 (60)	100	—	—	64
80%-ная	90	62 (58)	106	10,5 (18,2)	65	52
98%-ная	180	62 (60)	102	—	—	64
Соляная						
10%-ная	7	111 (112)	99	—	—	44
30%-ная**	44	55 (58)	95	30 (20)	150	67
Фтористоводородная						
60%-ная	180	48 (60)	78	—	—	64
70%-ная	180	49 (60)	82	—	—	64
Масляная, 100%-ная	30	53 (52)	101	—	—	64
Молочная, 40%-ная	30	51,6 (52)	98	—	—	64
Уксусная, 10%-ная	30	52 (52)	100	—	—	64
	7	109 (112)*	97*	—	—	44
Основания, соли и другие среды						
Аммония гидроксид, 10%-ный						
Вода	7	109 (112)*	97*	—	—	44
	40	50 (56)	90	3,0 (17)	18	52
	90	58 (58)	100	10,1 (18,2)	56	52

Едкий натр						
8%-ный	30	58 (60)	95	—	—	64
20%-ный	90	59 (58)	102	15,4 (18,2)	85	52
Карбонат натрия, 3%-ный						
Каля перманганат, 6%-ный	30	59 (60)	98	—	—	64
Пероксид водорода, 50%-ный	30	51,5 (52)	98	—	—	64
Аммиак-газ***	180	62 (60)	102	—	—	64
Аммиак жидкий***	10	42 (64)	66	46,5 (32)	145	67
	10	41 (64)	65	45 (32)	140	67
Органические среды						
Бензин						
Гептан	40	59 (60)	98	—	—	64
Животные и растительные жиры и масла	7	104 (112)*	92*	—	—	44
Льняное масло	7	111/112*	99*	—	—	44
Масла минеральные	30	53 (60)	88	—	—	64
Масло моторное	7	110 (112)*	98*	—	—	44
Спирт	30	60 (60)	100	—	—	64
метилловый	7	104 (112)*	92*	—	—	44
этиловый, 50%-ный	7	111 (112)*	99*	—	—	44
этиловый, 96%-ный	30	59 (60)	98	—	—	64
Терпентин	45	55 (60)	91	—	—	64
Толуол	30	72 (75)**	96	—	—	64
Формальдегид, 37%-ный	5 (60)	5 (60)	8,6	—	—	64
Фреон-21	30	53 (60)	89	77 (16)	480	67
Фреон-22	123	15 (58)	25	112 (20)	550	67
Фреон-113	244	21 (58)	36	94 (20)	470	67
Этиленгликоль	330	51 (58)	88	33 (20)	165	67
	7	114 (112)*	101*	—	—	44

* Для стеклопластикового (15%) поливинилхлорида.

** Изменения σ_p и K_p .

*** При давлении 1 МПа и температуре 50 °С (газ) и —17 °С (жидкость).

Таблица III.18. Механические свойства поливинилхлорида в агрессивных средах при повышенных температурах [85, с. 15; 86, с. 60; 82]

Сред	Температура, °C	Время действия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	ϵ , %	K_ϵ
Азотная кислота 40%-ная	40	90	66 (58)	114	5,7 (18,2)	31
50%-ная	60	42	65 (62)	105	2,0 (20)	10
Серная кислота 40%-ная	40	104	59 (51)	115	1,8 (2,5)	72
40%-ная	60	104	52 (40)	130	2,5 (1,0)	250
60%-ная	60	104	55/40	138	3,5 (1,0)	350
Иодистоводородная кислота 9%-ная	60	40	—	104	—	—
45%-ная	60	40	—	98	—	—
Каприловая кислота	100	7	38 (65)	58	—	—
Муравьиная кислота, 5%-ная	100	7	61 (65)	94	—	—
Уксусная кислота, 15%-ная	100	7	61 (65)	94	—	—
Едкий натр, 20%-ный	40	90	61 (58)	105	12,9/18,2	71
Фреон-12	65	7	62 (65)	95	—	—
Фреон-22	65	7	29 (65)	45	—	—
Этилацетат	100	7	—	Разрушается	—	—
Этиловый спирт, 96%-ный	100	7	43 (65)	64	—	—

Таблица III.19. Влияние напряжений на прочность стеклонаполненного поливинилхлорида в агрессивных средах (исходное σ_p 112 МПа, выдержка 7 сут при 20—25 °C)

Среда	Под нагрузкой		Без нагрузки K_p
	σ_p , МПа	K_p	
Серная кислота, 10%-ная	110	97	99
Соляная кислота, 10%-ная	111	99	99
Уксусная кислота	109	97	97
Гидроксид аммония, 10%-ный	109	97	97
Бензин	100	88	92
Гептан	111	99	99
Льняное масло	111	99	98
Моторное масло	102	91	92
Спирт метиловый	112	100	99
Этиленгликоль	115	102	101

III.2.1.6. Фторопласты

Фторопласты — наиболее химически стойкие из всех известных промышленных термопластов. Они находят широкое применение в машиностроении, электротехнике, для химического оборудования, в качестве уплотнений и т. д.

В промышленности в основном используются три вида фторопластов: политетрафторэтилен (ПТФЭ) — фторопласты марок -4, -4Д, -4М, -40, -42, политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ) — фторопласты -3, -3М, -30, -32Л и поливинилиденфторид — фторопласты-2, -2М, -26, -26Л. Реже применяется поливинилфторид (фторопласт-1). Подробные сведения о свойствах, переработке и применении фторопластов можно найти в справочной литературе.

В табл. III.20 и III.21 приведены данные о влиянии агрессивных сред на механические свойства фторопластов при комнатной и повышенной температурах. Неорганические среды: вода, кислоты, окислители — практически не влияют на разрушающее напряжение при растяжении фторопластов; даже при повышенной температуре изменения не превышают $\pm 3\%$. Несколько больше они влияют на относительное удлинение при разрыве, однако разброс данных так велик, что не позволяет сделать определенных выводов.

Большое влияние на изменение свойств термопластов

Таблица III.20. Механические свойства фторопластов в неорганических средах

Среда	Фторопласт	Температура, °С	Время испытания, сут	σ_p , МПа	K_p	ε , %	K_ε	Литература
Кислоты								
Азотная 70%-ная 70%-ная дымщ. 70%-ная 57%-ная	ПТФХЭ	25	180	33,3 (34,4)	97	90 (89)	101	[64]
	ПТФХЭ	70	7	37,5 (34,4)	109	10,7 (9,0)*	119	[64]
	ПТФХЭ	25	180	37,6 (34,4)	109	11,0 (9,0)*	122	[64]
	ПТФХЭ	25	180	16,1 (16,2)	99	228 (242)	94	[64]
	Ф2	100	42	45 (40)	112	50	—	[88, с. 46—50]
Бромистоводородная, 40%-ная Йодистоводородная, 45%-ная	Ф2	126	35	60 (61)	98	10 (13)	77	[88]
	Ф2	127	35	63 (61)	103	8 (13)	62	[88]
Серная								
30%-ная	ПТФХЭ	25	180	34,3 (34,3)	100	—	—	[64]
96%-ная	Ф2	50	35	60,4 (58,2)	102	33 (30)	110	[67]
96%-ная	Ф3М	50	35	41,7 (37,2)	112	35 (48)	73	[67]
96%-ная	Ф3О	50	35	35,0 (33,6)	104	165 (105)	157	[67]
96%-ная	Ф4МБ	50	35	19,5 (20,1)	97	220 (238)	92	[67]
96%-ная	Ф40АД	50	35	38,0 (37,7)	101	95 (80)	119	[67]
96%-ная	Ф2	100	42	46 (40)	115	10 (—)	—	[67]
98%-ная	ПТФЭ	25	180	16,4 (16,2)	101	243 (242)	100	[64]
98%-ная	ПТФХЭ	25	180	3,41 (34,3)	100	—	—	[64]
Соляная								
30%-ная	Ф4	20—50	44	14,9 (16,7)	89	280 (372)	75	[67]
36%-ная	Ф2	100	42	50 (40)	125	40 (—)	—	[88]
Фтористоводородная								
35%-ная	Ф1	50	28	38,7 (27,4)	141	140 (140)	100	[89]
70%-ная	ПТФЭ	25	180	18,2 (16,1)	113	253 (242)	104	[64]
70%-ная	ПТФХЭ	25	180	40,6 (34,3)	118	39 (47)	83	[64]
Уксусная ледяная, 98%-ная								
70%-ная	Ф4МБ	50	35	19,5 (20,1)	97	235 (238)	99	[64]
70%-ная	Ф40ЛД	50	35	38,0 (37,7)	101	90 (80)	112	[64]
Фтористоводородная 70%-ная 70%-ная 70%-ная 70%-ная	Ф30	50	35	34,0 (33,6)	101	115 (105)	109	[67]
	Ф3М	50	35	38,5 (37,2)	103	30 (48)	63	[67]
	Ф2	50	35	61,0 (58,2)	105	30 (30)	100	[67]
	Ф2	70	14	63 (61)	103	8 (13)	62	[67]
	Ф1	50	28	30 (27,4)	110	135 (140)	96	[89]
Уксусная ледяная, 98%-ная	Ф2	100	42	44 (40)	110	60 (—)	—	[67]
Основания и другие среды								
Аммиак (газ) Аммиак (газ при 1 МПа)	Ф3	50	10	33,4 (28,0)	119	157 (36)	435	[67]
	Ф4	50	10	18,1 (22,0)	82	380 (500)	76	[67]
	Ф4М	50	5	18,0 (27,5)	66	365 (324)	112	[67]
	Ф4МБ	50	5	21,2 (33,9)	63	332 (425)	78	[67]
	Ф40	50	5	48 (39)	123	324 (283)	114	[67]
Аммиак (жидкий при 0,3 МПа) Аммиак (жидкий при 1 МПа)	Ф3	—17	10	34,2 (28,0)	122	141 (36)	39	[67]
	Ф4	—20	10	18,2 (22,0)	82	435 (500)	87	[67]
	Ф4М	—15	5	16,8 (27,5)	61	300 (324)	93	[67]
	Ф4МБ	—15	5	19,0 (33,9)	56	330 (425)	78	[67]
	Ф40	—16	5	43,5 (39,0)	112	290 (283)	102	[67]
Едкий натр 20%-ный 50%-ный	Ф2	100	42	58 (40)	145	20 (—)	—	[88]
	Ф1	50	28	19,6 (27,4)	72	100 (140)	72	[89]
	Ф2	80	26	61 (61)	100	12 (13)	92	[88]
	ПТФЭ	20	100	16,2 (16,2)	100	2,5 (2,6)*	96	[64]
	ПТФХЭ	20	100	33,5 (34,4)	97	8,7 (9,0)*	97	[64]
Водорода пероксид 50%-ный 50%-ный	ПТФЭ	25	180	17,7 (16,2)	110	2,4 (2,6)*	92	[64]
	ПТФХЭ	25	180	33,9 (34,4)	97	—	—	[64]

* Изменение E в МПа.

85 Таблица III.21. Механические свойства фторопластов в органических средах

Среда	Фторо- пласт	Температура, °C	Время испытания, сут	σ_p , МПа	K_p	ϵ , %	K_ϵ	Литература
Ацетон	Ф4	20	—*	28 (33)	85	280 (450)	62	[14, с. 27]
	Ф3	20	—*	29 (33)	85	110 (200)	55	[14, с. 27]
	Ф4	20	—*	28 (33)	85	290 (450)	65	[14, с. 27]
	Ф3	20	—*	29 (33)	88	110 (200)	55	[14, с. 27]
Бензин	ПТФЭ	25	120	19 (16)	115	—	—	[64]
	ПТФЭ	70	7	20 (16)	123	—	—	[64]
	ПТФЭ	25	180	34,1 (34,4)	99	—	—	[64]
	Ф4Д	20	—*	33 (40)	93	669 (650)	103	[90]
Бензол	Ф4	90—100	46	21 (26)	79	472 (278)	170	[67]
	Ф40	90—100	46	34 (38)	87	159 (374)	43	[67]
	Ф3	90—100	46	43 (44)	99	—	—	[67]
	Ф4	20	20	16 (20)	78	—	—	[71]
Гексахлорбензол	Ф4	50	20	20 (20)	100	—	—	[71]
	Ф1	50	28	44 (27)	151	130 (140)	93	[89]
	Ф4Д	20	—*	40 (40)	100	717 (650)	110	[90]
	Ф4	20	—*	29 (33)	88	330 (450)	73	[14, с. 26]
Гептан	Ф3	20	—*	30 (33)	91	120 (200)	60	[14, с. 26]
	Ф4Д	20	—*	32 (32,5)	98	181 (450)	107	[90]
Керосин	Ф4	20	—*	—	—	—	—	—
	Ф4	20	—*	—	—	—	—	—
	Ф4	20	—*	—	—	—	—	—
	Ф4Д	20	—*	—	—	—	—	—

Масла минеральные	ПТФЭ	25	180	18 (16)	108	—	—	[64]
	ПТФХЭ	25	180	34 (34)	100	—	—	[64]
	ПТФХЭ	70	7	37 (34)	106	—	—	[64]
	Ф4	20	—*	30 (33)	91	400 (450)	89	[14, с. 26]
Масло авиационное	Ф3	20	—*	36 (33)	109	185 (200)	92	[14, с. 26]
	Ф4Д	20	—*	32 (32,5)	98	—	—	[90]
	ПТФЭ	25	180	17 (16)	105	—	—	[64]
	ПТФЭ	60	7	17 (16)	105	—	—	[64]
Моноэтанолламин	Ф4	20	—*	30 (32)	93	551 (450)	123	[90]
	Ф4Д	20	—*	38 (40)	95	659 (650)	101	[90]
	Ф1	50	28	40 (27)	144	125 (140)	89	[89]
	Ф1	50	28	32 (27)	117	130 (140)	93	[89]
Перхлорэтилен	ПТФЭ	25	180	16 (16,2)	98	2,1 (2,7)**	78	[64]
	ПТФХЭ	25	180	34 (34)	100	9,3 (9,0)**	103	[64]
	Ф4	0—30	123	17 (16,7)	102	337 (372)	91	[67]
	Ф4	10—40	244	18 (16,7)	105	432 (372)	116	[67]
Спирт	Ф4	25—30	80	16,4 (16,7)	98	338 (372)	91	[67]
	Ф4	20—30	330	17 (16,7)	102	227 (372)	71	[67]
	Ф4	От —40 до +20	131	16 (16,7)	96	378 (372)	101	[67]
	Ф4	От —40 до +20	131	16 (16,7)	96	378 (372)	101	[67]

* Кратковременный контакт со средой (разрушающее напряжение при растяжении определяли в самой среде).
 ** Изменение E в МПа.

оказывают среды основного характера, в том числе аммиак. Изменения прочности в этих средах достигают $\pm 20-30\%$, причем свойства Ф-4 и Ф-40 изменяются меньше, чем свойства других фторопластов.

Органические среды, особенно ароматические углеводороды, больше всего влияют на прочность и деформационные свойства фторопластов. Наименьшей стойкостью как в органических, так и неорганических средах обладает поливинилфторид (Ф-1).

Под действием нагрузки фторопласты начинают течь. Ползучесть усиливается при контакте с агрессивной средой. Так, долговечность фторопласта Ф-4 при напряжении 15 МПа на воздухе составляет 480 ч, в нефти 16, в керосине 2 ч. Совместное длительное действие нагрузки и таких сред, как спирты, алифатические и ароматические углеводороды, нефть, бензин и другие, приводит к растрескиванию фторопласта [14, с. 35].

III.2.1.7. Пентапласт

Пентапласт — один из наиболее перспективных современных химически стойких термопластов. Он широко используется в качестве конструкционного материала для химического оборудования и в виде коррозионностойкого покрытия.

Пентапласт характеризуется высокой химической стойкостью (табл. III.22—III.24). В большинстве случаев изменение показателей механических свойств в агрессивных средах не превышает $\pm 5\%$. Повышение температуры до $50-60^\circ\text{C}$ и даже до 100°C не влияет на эти изменения.

Значительному изменению в агрессивных средах подвергаются деформационные свойства пентапласта — относительное удлинение при разрыве; в большинстве сред оно резко возрастает. Отдельные отклонения (в $5-70\%$ -ной фтористоводородной кислоте при 50°C), по-видимому, случайны или при повышении температуры меняется характер воздействия этой кислоты на пентапласт.

При выдержке пентапласта в растворах 50% -ной и более концентрированной серной кислоте при 80°C происходит окисление пентапласта и его деструкция [93, с. 121].

Таблица III.22. Механические свойства пентапласта в неорганических средах и органических кислотах

Среда	Температура, $^\circ\text{C}$	Время действия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	ε , %	K_ε	Литература
Кислоты							
Азотная	60	40	44 (45)	99	—	—	[91]
10%-ная	80	40	42 (45)	93	—	—	[91]
10%-ная	100	40	38 (45)	83	—	—	[91]
60%-ная	20—27	83	—	101	—	—	[85]
Серная	20	42	46 (47)	98	60 (25)	240	[67]
5%-ная	35	42	47 (47)	100	60 (25)	240	[67]
5%-ная	50	42	44 (47)	93	40 (25)	160	[67]
25%-ная	20	42	41 (47)	87	60 (25)	240	[67]
25%-ная	35	42	46 (47)	97	60 (25)	240	[67]
25%-ная	50	42	49 (47)	103	60 (25)	240	[67]
60%-ная	20	42	49 (47)	103	60 (25)	240	[67]
60%-ная	35	42	46,8 (47)	99	80 (25)	320	[67]
75%-ная	20	42	47 (47)	100	60 (25)	240	[67]
75%-ная	35	42	46,8 (47)	99	80 (25)	320	[67]
75%-ная	50	42	50 (47)	106	25 (25)	100	[85]
92%-ная	20—27	83	—	96	—	136	[85]
Соляная	20—27	83	—	98	—	120	[85]
28,6%-ная	Кип.	42	—	85	—	100—120	[85]
28,6%-ная	60	40	45 (45)	100	—	—	[91]
34%-ная	80	40	44 (45)	98	—	—	[91]

Среда	Темпе- ра- тура, °С	Время действия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	ε , %	K_ε	Литера- тура
34%-ная	100	40	45,1 (45)	101	—	—	[91]
37%-ная	20	90	40 (42)	94	—	—	[52]
37%-ная	20	90	39 (41)	95	—	—	[86]
Фосфорная							
35%-ная	60	40	44 (45)	98	—	—	[91]
35%-ная	80	40	45 (45)	100	—	—	[91]
35%-ная	100	40	45,4 (45)	101	—	—	[91]
35%-ная	60	40	45,5 (45)	101	—	—	[91]
60%-ная	80	40	45 (45)	100	—	—	[91]
60%-ная	100	40	47,5 (45)	105	—	—	[91]
Фтористоводородная							
5%-ная	20	42	50 (47)	105	32 (35)	127	[67]
5%-ная	50	42	51 (47)	109	20 (25)	80	[67]
25%-ная	20	42	50 (47)	107	40 (25)	160	[67]
25%-ная	50	42	51 (47)	109	14 (25)	56	[67]
40%-ная	20—27	83	—	100	—	110—130	[85]
60%-ная	20	42	48 (47)	101	60 (25)	240	[67]
60%-ная	50	42	46—48 (47)	99—102	5—11,5	36—44	[67, 85]
70%-ная	20	42	49 (47)	103	32 (35)	127	[67]
70%-ная	50	42	44 (47)	92	13 (25)	52	[67]
70%-ная	50	42	46 (47)	97	13 (25)	52	[85]
Каприловая	100	7	38 (41)	93	—	—	[86]
Муравьиная, 5%-ная	100	7	50 (41)	122	—	—	[86]
Уксусная							
15%-ная	100	7	49,5 (41)	121	—	—	[86]
78%-ная	60	40	43 (45)	95	—	—	[91]
78%-ная	80	40	42 (45)	93	—	—	[91]
78%-ная	100	40	44 (45)	98	—	—	[91]
98%-ная	60	40	37 (45)	82	—	—	[91]
98%-ная	80	40	35,5 (45)	79	—	—	[91]
98%-ная	100	40	30 (45)	67	—	—	[91]
Трихлоруксусная							
91,5%-ная	20—27	83	—	110	—	100—140	[85]
95%-ная	20—27	83	—	102—160	—	134	[85]
Основания и другие среды							
Аммиак водный							
10%-ный	20	90	41,8 (41)	102	—	—	[86]
10%-ный	20	90	43 (42)	101	—	—	[52]
25%-ный	50	58	32,5 (37)	88	—	—	[92]
Едкий натр, 40%-ный	20—27	83	—	106	—	126	[85]
	60	40	46 (45)	102	—	—	[91]
	80	40	47 (45)	104	—	—	[91]
	100	40	47 (45)	104	—	—	[91]
Вода дистиллированная	20	90	43 (42)	101	—	—	[52]
	20	90	42 (41)	101	—	—	[86]
Фтористый водород, жидкий	20—27	83	—	68	—	100—105	[85]
Хлор, влажный	20—27	42	—	88	—	122	[85]

Таблица III.23. Прочность сварных соединений пентапласта в агрессивных средах (время выдержки в среде 42 сут) [91]

Среда	При 60 °С		При 80 °С		При 100 °С	
	σ_p , МПа	K_p	σ_p , МПа	K_p	σ_p , МПа	K_p
Азотная кислота, 10%-ная	26 (36)	71	22 (36)	61	20 (36)	56
Серная кислота, 80%-ная	28 (36)	78	30 (36)	83	25 (36)	70
Соляная кислота, 34%-ная	35 (36)	97	20 (36)	56	18 (36)	50
Фосфорная кислота						
35%-ная	40 (39)	101	40 (39)	101	38 (39)	96
60%-ная	39 (40)	99	44 (40)	110	40 (39)	101
Уксусная						
78%-ная	29 (36)	81	30 (36)	83	22 (36)	60
98%-ная	32 (36)	89	20 (36)	56	21 (36)	58
Едкий натр, 40%-ный	28 (36)	78	32 (36)	89	33 (36)	92

По данным [88, с. 41—46], при 80 °С коэффициенты стойкости по прочности уменьшались с 92% в 30%-ной серной кислоте, до 81% в 70%-ной и с 96% в 10%-ной до 90% в 30%-ной соляной кислоте.

Сравнительные исследования влияния кислот и оснований на сварные соединения пентапласта при повышенных температурах (см. табл. III.23) показали [91, с. 74], что только в фосфорной кислоте стойкость пентапласта и его сварных соединений одинакова, в остальных же средах после сварки прочность пентапласта заметно снижается (ср. с табл. III.22). Пентапласт обладает высокой химической стойкостью к большинству органических сред, и его прочность в них изменяется незначительно (см. табл. III.24); при повышении температуры влияние этих сред усиливается в большей степени, чем при его выдержке в неорганических средах.

Несомненно, что нагрузка усиливает действие среды на пентапласт. Сообщалось*, что вода и разбавленная уксусная кислота сильнее действуют на ползучесть и модуль упругости напряженного пентапласта, чем концентрированная кислота. Для кипящей 98%-ной уксусной кислоты было установлено [91, с. 74], что время до рас-

* Сообщение Л. М. Волковой на Всесоюзном совещании 1973 г. по пентапласту (в г. Черкаassy) о влиянии воды и растворов уксусной кислоты при разных температурах и напряжениях на скорость ползучести и модуль упругости пентапласта.

Таблица III.24. Механические свойства пентапласта в органических средах

Среда	Температура, °С	Время действия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	K_σ	Литература
Анилин, 10%-ный	20	90	42 (41)	101	—	[52, 86]
Ацетон	20	90	31—32 (41)	77	—	[52, 86]
Дихлорэтан	20	90	40 (41—42)	97	—	[52, 86]
Гептан	20	90	42 (41)	101	—	[52, 86]
Гексафторбензол	20	30	44 (43)	102	—	[71]
	50	18	59 (43)	138	—	[71]
Перхлорэтилен	20—27	83	—	96	123	[85]
	50	42	—	96	132	[85]
Полихлорпропан	Кип.	42	—	95	134	[85]
Спирт этиловый, 95%-ный	Кип.	7	46 (41)	97	100	[85]
Толуол	20	90	43—44 (41)	112	—	[52, 86]
	100	7	40 (41)	105	—	[86]
Тетрахлорид углерода	40	42	—	93	—	[86]
Фреон-113 (жидкий)	20—27	83	—	97—102	—	[86]
Фуран	20	90	34 (41)	82	110—140	[85]
Хлороформ	Кип.	29	—	76	142	[85]
Хлораль	20—27	83	—	94	100—120	[85]
Этилацетат	Кип.	42	40 (42)	97	—	[52, 86]
Этиловый эфир	20	90	42 (42)	100	—	[52]

трескивания ненапряженного пентапласта составляет 500 ч. При приложении постоянного изгибающего напряжения это время сократилось до 240 ч, а при увеличении напряжения — до 108 ч. Обнаружено [86, с. 94] увеличение степени набухания пластифицированного пентапласта в воде и кислотах в 2—5 раз при приложении к нему напряжения 19,8 МПа.

Износостойкость пентапласта при длительном контакте со средой изменяется очень незначительно. Несколько уменьшается коэффициент трения пентапласта (по стали) в минеральном масле и увеличивается в 30%-ной лимонной кислоте. В хлориде натрия износостойкость пентапласта улучшается, что, по-видимому, обусловлено диффузионным модифицированием пентапласта, т. е. изменением его структуры под влиянием раствора этой соли [85, с. 99—103].

III.2.1.8. Полиформальдегид

Полиформальдегид отличается высокой химической стойкостью во многих органических средах, в кислотах он активно разрушается.

Очевидно, поэтому он практически не применяется для изготовления химического оборудования.

Данные о влиянии агрессивных сред на механические свойства полиформальдегида немногочисленны (табл. III.25).

Приведенные данные свидетельствуют о хорошей химической стойкости полиформальдегида в растворах солей, включая окислители, и в большинстве органических сред. Так же как и для других термопластов, наблюдается значительный разброс данных по деформационным свойствам (модуль упругости) полиформальдегида в агрессивных средах.

III.2.1.9. Поликарбонаты

Поликарбонаты имеют в основном конструкционное назначение. Они используются в радио- и электротехнической промышленности, машиностроении, иногда для оборудования, контактирующего с агрессивными средами.

Поликарбонаты отличаются высокими показателями прочности и ударной вязкости. Диаграмма растяжения их приближается к таковой для металлов [89]. В отли-

Таблица III.25. Коэффициенты стойкости по прочности (K_p) и модулю упругости (K_E) полиформальдегида в агрессивных средах [94]

Среда, концентрация	Температура, °C	Время действия среды, сут	K_p	K_E
Неорганические среды				
Кислоты				
Азотная, 10%-ная	23	275	Разрушается	
Серная				
1%-ная	35	316	»	
30%-ная	23	180	»	
Соляная, 10%-ная	23	90	»	
Фосфорная, 10%-ная	60	90	»	
Уксусная, 5%-ная	23	365	100	88
Основания, соли и другие среды				
Вода дистиллированная	60	275	102	82
Гидроксид натрия	23	365	102	60
Гидроксид кальция, 10%-ный	60	275	101	94
Гипохлорид натрия, 9%-ный	60	275	100	105
Перманганат калия, 10%-ный	60	275	100	86
Тиосульфат натрия, 26%-ный	60	275	82	69
Хлорид аммония, 10%-ный	63	275	102	84
Хлорид лития, 43%-ный	60	275	100	98
Хлорид натрия, 10%-ный	23	365	103	120
Органические среды				
Анилин	60	275	88	33
Ацетон	23	365	95	68
	50	365	93	—
Бензин	25	90	95—101	90—102
Бензол	60	275	89	51
Гексан	60	275	96	91
Диметилформамид	60	275	101	23
Диоксан	60	275	87	41
Керосин	60	275	100	96
Масляный альдегид	60	275	88	51
Пиридин	60	275	43	91
Спирт				
изоамиловый	60	275	96	68
метилловый	60	275	90	59
этиловый	23	365	95	67
Толуол	23	90	93	55
	50	365	93	—
Тетрахлорид углерода	27	365	97	86
	50	365	95	—
Фенол	60	90	Разрушается	
Этилацетат	23	365	93	60

чие от многих других термопластов склонность поликарбонатов к ползучести очень мала и размеры изделий из них исключительно стабильны.

Ползучесть дифлона в воде при нагрузках 40—50 МПа стабилизировалась уже через 1—2 ч его контакта с водой. В 10%-ной лимонной кислоте скорость ползучести оказалась даже несколько меньшей, чем в воде: при напряжении 30 МПа и температуре 80 °С — менее 0,010 мм/мин (в воде 0,013 мм/мин) [96].

Стеклонаполненные (до 30%) поликарбонаты (дифлон СТН-30) обладают еще более высокими показателями физико-механических свойств (в 1,5—3 раза) по сравнению с литевым и экструзионным дифлонами. Эти свойства при действии агрессивных сред, в частности кислотного характера и многих органических, изменяются мало. В табл. III.26 приведены данные [44], характеризующие эти изменения для ненаполненных и стеклонаполненных поликарбонатов без нагрузки и в напряженном состоянии (25% исходной прочности). Согласно этим данным действие агрессивных сред на прочность ненаполненного и наполненного поликарбонатов, примерно одинаково и напряженное состояние практически не влияет на химическую стойкость и механическую прочность поликарбоната.

Органические среды больше действуют на механические свойства поликарбонатов, чем неорганические. Особенно сильно они изменяют деформационные свойства поликарбоната, его относительное удлинение при разрыве (табл. III.27).

Диэлектрические свойства поликарбоната в органических средах довольно стабильны, даже в тех из них, которые сильно изменяют механические свойства, например ацетон.

III.2.1.10. Полиамиды

Полиамиды — важнейшие конструкционные термопласты с высокими механическими показателями, износостойкостью, антифрикционными и электроизоляционными показателями. Их широко используют в различных областях техники.

Полиамиды отличаются высокой стойкостью к действию многих органических сред (растворителей) и удовлетворительной — к слабым кислотам и щелочам.

Таблица III.26. Механические свойства ненаполненного и наполненного поликарбоната в агрессивных средах*

Среда	Температура, °С	Ненаполненный поликарбонат				Стеклонаполненный (30%) поликарбонат			
		без нагрузки		под нагрузкой		без нагрузки		под нагрузкой	
		σ_p , МПа (исходное σ_p 58 МПа)	K_p	σ_p , МПа	K_p	σ_p , МПа (исходное σ_p 130 МПа)	K_p	σ_p , МПа	K_p
Серная кислота, 10%-ная	20	55	95	48	83	113	87	118	91
Соляная кислота 10%-ная	20	52	89	55	94	124	95	123	95
10%-ная	80	54	93	—	—	116	89	—	—
Уксусная кислота	20	54	93	52	90	120	92	118	91
Аммиак водный, 10%-ный	20	18	31	18	31	63	49	58	45
Бензин	20	48	82	42	72	106	82	104	80
Гептан	80	41	70	—	—	111	85	—	—
Масло льняное	20	52	89	55	94	118	91	126	97
Масло моторное	20	53	90	52	89	119	91	119	92
Спирт метиловый	80	48	83	—	—	114	88	—	—
Масло мотормное	20	51	87	50	87	109	84	108	83
Спирт метиловый	20	54	93	54	92	112	86	116	89
Тормозная жидкость	65	49	83	—	—	92	71	—	—
Этиленгликоль	20	47	80	20	34	99	76	43	34
	80	51	88	55	95	130	100	104	80
		51	88	—	—	123	94	—	—

* Время испытаний 7 сут при комнатной и 3 сут при повышенной температурах.

98 Таблица III.27. Электрические свойства поликарбонатов в органических средах [95]

Среда	Температура, °C	После 100-суточной выдержки в среде		После выдержки в среде до наступления сорбционного равновесия			
		K_p	K_ϵ	$\rho \cdot 10^{-16}$, Ом·см	$\text{tg } \delta$ при 10^6 Гц	ϵ при 10^3 Гц	E , кВ/мм
Ацетон	20	8	12	7,6	0,006	3,0	12,0
Бензин	20	89	75	7,4	0,0076	3,1	17,2
	50	86	62	10,0	0,0088	2,8	15,1
	70	86	63	16,0	0,001	2,9	13,9
Гептан	20	97	110	0,6	0,0068	3,3	17,3
	50	90	75	8,9	0,0077	3,1	15,9
	70	102	7	14,0	0,0091	2,9	14,5
Керосин	20	88	77	6,3	0,0076	3,1	16,6
	50	86	59	10	0,0075	3,0	16,8
	70	96	9	16	0,0095	2,9	14,5
Минеральное масло МС-20	20	88	102	7,1	0,0065	3,0	19,1
	50	94	75	7,9	0,0077	2,9	18,3
	70	93	56	7,0	0,0102	2,9	14,0
Спирт этиловый 50%-ный 96%-ный	20	97	103	10	0,0070	3,2	15,8
	50	99	120	12	0,0066	3,3	17,0
	70	52	47	11	0,0034	2,7	10,3
Тетрахлорид углерода	20						

При введении наполнителей свойства полиамидов улучшаются, в частности механические свойства и теплостойкость стеклонеполненных полиамидов (30—33%) в 2—3 раза выше, чем ненаполненных. Водостойкость стеклонеполненных полиамидов также лучше.

Агрессивные среды, особенно неорганические, существенно ухудшают физико-механические свойства полиамидов (табл. III.28 и табл. III.29).

Это относится в первую очередь к твердости и ударной вязкости. В целом полиамиды в органических средах подвергаются меньшим изменениям, чем в неорганических.

Введение стеклонеполнителя мало влияет на изменение прочности полиамидов в органических и неорганических средах (см. табл. III.28 и III.29). Исключение составляют гидроксид аммония, льняное масло и этиленгликоль, в которых коэффициент стойкости возрастает на 31, 24 и 21% соответственно.

Повышение температуры до 80—90 °C не влияет на изменение прочности (например, в 100%-ном гидроксиде аммония [44]) и твердости (например, в 5%-ной уксусной кислоте [97]). В некоторых случаях коэффициент стойкости даже несколько возрастает, например с 55 до 71% в 10%-ной соляной кислоте (стеклонеполненный полиамид [44]) или на 8—10% в воде [42] и льняном масле [44]. В спиртах (метилом и этиленгликоле) повышение температуры, наоборот, вызывает уменьшение прочности почти в 2 раза: с 64 до 70% до 39 и 49% для ненаполненных и с 60 и 80% до 37 и 58% для стеклонеполненных полиамидов соответственно [44].

Нагружение полиамида мало влияет на изменение его прочности под влиянием агрессивных сред (табл. III.30).

Кестельман и др. [98], исследуя влияние бензина и минерального масла на усталостную прочность полиамида, установили, что керосин практически не влияет на прочность, а машинное масло увеличивает ее: при 10^3 циклах на 100% и при 10^6 — на 112%. Это, по мнению авторов, объясняется пластифицирующим действием минерального масла.

Полиамиды не стойки к действию воды. При действии воды их твердость и прочность (табл. III.29), а также электрические свойства ухудшаются (табл. III.31).

Таблица III.28. Механические свойства полиамидов в агрессивных средах при комнатной температуре

Среда	Время действия, сут	σ_p , МПа	K_p	$K_{ТВ}$	K_{ak}	Литература
Неорганические среды						
Кислоты						
Серная	20	21 (74)**	27	50	—	[64]
10%-ная	7	54 (83)	65	—	—	[44]
10%-ная	7	102 (183)	56**	—	—	[44]
Соляная	20	28 (74)**	51	50	—	[64]
40%-ная	7	55 (83)	66	—	—	[44]
10%-ная	7	100 (183)	55**	—	—	[44]
Фосфорная	180	—	—	41	—	[42]
10%-ная	365	—	—	35	—	[42]
10%-ная	180	—	—	37	—	[42]
30%-ная	365	—	—	29	—	[42]
30%-ная						
Органические среды						
Кислоты						
Лимонная, 10%-ная	7	—	—	88	—	[71]
Масляная, 100%-ная	180	—	—	88	30	[64]
Молочная, 10%-ная	180	—	—	40	—	[64]
Муравьиная, 30%-ная	180	—	—	29	—	[42]
Уксусная	8	42 (58)	72	65	250	[97]
5%-ная	180	—	—	38	—	[64]
5%-ная	180	—	—	32	—	[64]
30%-ная	7	53 (83)	64	—	—	[44]
Уксусная кислота	7	100 (183)	55**	—	—	[44]
Щавелевая, 10%-ная						
Основаия, соли и другие среды						
Аммония гидроксид	180	—	—	40	—	[64]
10%-ный	7	18 (83)	21	—	—	[44]
10%-ный	7	95 (183)	52**	—	—	[44]
10%-ный	180	—	—	40	—	[64]
10%-ный	180	—	—	29	—	[42]
нас.	180—365	—	—	39	—	[42]
Едкий натр	8	15 (58)	25	102	54	[97]
5%-ный	180	—	—	44	—	[64]
10%-ный	180—365	—	—	43	—	[42]
10%-ный	180	—	—	153	—	[64]
40%-ный	180	—	—	160	17	[42]
конц.	365	—	—	146	22	[42]
конц.	180	—	—	40	—	[64]
Натрия карбонат, насыщ.	180	—	—	29	—	[64]
Калия перманганат, насыщ.	180	—	—	39	—	[64]
Пероксид водорода	180	—	—	41	117	[42]
10%-ный	365	—	—	40	35	[42]
10%-ный	180	—	—	33	9	[42]
30%-ный	180	—	—	130	17	[42]
Озон	360	—	—	153	13	[42]
Хлор-газ, сухой	180	—	—	119	83	[64]
Вода	56	40 (69)**	60	40	74	[84]
	180	—	—	39	—	[42]
	365	—	—	38	—	[42]
Вода морская	180	—	—	46	—	[42]
	365	—	—			

* Исходная твердость 72 МПа, ударная вязкость 0,23 кДж/м² [42, с. 171]. ** Изменение σ_H полиамид.

3* Стеклонаполненный (30%)

Таблица III.29. Физико-механические свойства полиамидов в органических средах при 20—25 °С

Среда	Время действия среды, сут	σ_p , МПа	K_p	Тв, МПа	$K_{ТВ}$	a_k , кДж/м ²	K_{a_k}	Литература
Ацетон	180 365	— —	— —	76 (68) 82 (72)	112 114	14 (23) 33 (23)	61 143	[64] [42]
Бензин	7 7 180 180 365	66 (83) 161 (123) — — —	79 88* — — —	— — 54 (68) 61 (72) 54 (72)	— — 79 85 75	— — 16 (23) 16 (23) 4 (23)	— — 70 70 17	[44] [44] [64] [42] [42]
Бензол	180 365	— —	— —	65 (72) 51 (72)	90 71	16 (23) 4 (23)	70 17	[42] [42]
Гептан	7 7	58 (83) 158 (183)	70 87*	— —	— —	— —	— —	[44] [44]
Глицерин, 100%-ный	180	—	—	87 (68)	128	3 (23)	13	[64]
Диоктилфталат	180 365	— —	— —	77 (72) 64 (72)	107 89	6 (23) 3 (23)	26 13	[42] [42]
Жиры растительные и животные	180	—	—	69 (68)	101	—	—	[64]
Керосин	30 150	60 (70) 47 (70)	86 67	— —	— —	— —	— —	[98] [98]
Масло льняное	7 7	52 (83) 159 (183)	62 86*	— —	— —	— —	— —	[44] [44]

Масло машинное	30 150	78 (70) 50 (70)	111 72	— —	— —	— —	— —	[98] [98]
Масло минеральное	180	—	—	68—(68)	100	4 (23)	17	[64]
Масло моторное	7 7	64 (68) 147 (183)	78 80*	— —	— —	— —	— —	[44] [44]
Спирт метиловый	7 7 365	53 (83) 129 (183) —	64 70* —	— — 26 (72)	— — 36	— — Не ломается	— — —	[44] [44] [42]
Спирт этиловый	180	—	—	27 (68)	40	—	—	[64]
Тетралин	180 365	— —	— —	51 (72) 49 (72)	71 68	15 (23) 28 (23)	65 121	[42] [42]
Толуол	180	—	—	49 (68)	72	13 (23)	56	[64]
Трихлорэтилен	180	—	—	45 (68)	66	—	—	[64]
Триэтаноламин	180	—	—	103 (68)	151	—	—	[64]
Формальдегид, 10%-ный	180	—	—	29 (68)	43	—	—	[64]
Хлороформ	365	—	—	27 (72)	38	Не ломается	—	[42]
Циклогексанол	180 365	— —	— —	86 (72) 83 (72)	120 115	5 (23) 27 (23)	22 117	[42] [42]
Этиленгликоль	7 7	50 (83) 148 (183)	60 81*	— —	— —	— —	— —	[44] [44]
Эфир диэтиловый	365	—	—	67 (72)	93	10 (23)	44	[42]

• Полиамиды стеклонаполненные.

Таблица III.30. Механические свойства ненапряженных и напряженных (25% прочности) полиамидов в агрессивных средах при 20 °С и времени выдержки 7 сут

Среда		Ненаполненный полиамид			Стеклонаполненный полиамид		
		без нагрузки		под нагрузкой	без нагрузки		под нагрузкой
		K_p	σ_p , МПа (исходное $\sigma_p=83$ МПа)		K_p	σ_p , МПа (исходное $\sigma_p=83$ МПа)	
Серная кислота, 10%-ная		65	45	54	56	106	58
Соляная кислота, 10%-ная		66	54	65	55	101	55
Уксусная кислота		64	51	62	55	100	54
Гидроксид аммония, 10%-ный		21	18	21	52	96	52
Бензин		79	58	70	88	130	72
Гептан		70	63	76	87	162	89
Масло льняное		62	51	61	86	148	81
Масло моторное		78	75	91	80	166	91
Спирт метиловый		64	52	69	70	124	68
Этиленгликоль		60	54	65	81	156	85

Значительно влияние действия агрессивных сред на коэффициент трения полиамидов. Так, коэффициент трения полиамида П-68 (П-610) за 7 сут выдержки в 10%-ной лимонной кислоте увеличился с 0,0125 до 0,165 [71].

Таблица III.31. Влияние воды на электрические свойства полиамидов при 20 °С и времени выдержки 7 сут

Полиамид	Водопоглощение (за 200 сут)	ρ_v , Ом·см	$\lg \delta$ при 10^6 Гц	ε при 10^6 Гц	E , кВ/мм
ПА-6	10,2	$4,5 \cdot 10^9$ ($2 \cdot 10^{14}$)	0,20 (0,022—0,03)	6,4 (3,6—4)	18 (22)
П-610 (П-68)	3,2	$1 \cdot 10^{14}$ ($4 \cdot 10^{14}$)	0,07 (0,017—0,03)	5,2 (3,4—4)	20 (22)
П-610-ВС (стеклопласт)	2,5	$1 \cdot 10^{13}$ ($1 \cdot 10^{14}$)	0,06—0,07 (0,02—0,035)	4,5—5,0 (3—3,5)	20—22 (25—30)

III.2.1.11. Полиуретаны

Полиуретаны — термопластичные полимеры, отличающиеся высокой стойкостью к окислению и действию органических сред.

Сведения о влиянии агрессивных сред на физико-механические свойства линейных полиуретанов весьма ограничены [44, 64].

В разбавленных (до 10%) азотной, серной и соляной кислотах их коэффициенты стойкости составляют: $K_n = 72—77\%$, $K_{тв} = 77—85\%$ (при увеличении концентрации кислоты твердость несколько возрастает). Показатели свойств для стеклонаполненных полиуретанов в этих кислотах несколько выше: $K_p = 81—85\%$ без нагрузки и 80—85% под нагрузкой, т. е. приложение нагрузки не влияет на изменение прочности полиуретанов в агрессивных средах. В концентрированных кислотах полиуретаны разрушаются.

В молочной, масляной, 10%-ной щавелевой и 5%-ной уксусной кислотах $K_{тв} = 78—86\%$; в 30%-ной уксусной кислоте он понижается до 57.

В 10%-ных растворах гидроксидов (аммония, натрия) $K_{тв}$ составляет 80—88%, а в 40%-ном едком натре он возрастает до 123. В перексиде водорода, наоборот, $K_{тв}$ в 10%-ном растворе равен 74, а в 30%-ном растворе уменьшается до 37%. Для стеклонаполненного полиуретана в 10%-ном гидроксиде аммония K_p составляет 84%, а под нагрузкой — 89%.

В органических средах изменения твердости очень незначительны: $K_{тв} = 92—108\%$. Несколько ниже они в 10%-ном формальдегиде 80% и, наоборот, значительно выше в глицерине 155%.

III.2.2. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ РЕАКТОПЛАСТОВ

III.2.2.1. Фенопласты

К фенопластам относятся прессовочные массы на основе фенолоальдегидных смол и различных наполнителей: минеральных порошков, древесной муки, бумаги, ткани и стеклоткани, асбестового и стеклянного волокна и т. д.

Свойства, в том числе и химическая стойкость, фенопластов во многом зависят от вида наполнителя. В табл. III.32 содержатся сведения об изменении меха-

Таблица III.32. Механические свойства фенопластов в агрессивных средах при комнатной температуре

Среда	Время испытания, сут	Фенопласт (наполнитель)	Вид деформации	σ , МПа	K	$E \cdot 10^{-2}$, МПа	K_E	Литература
Неорганические среды								
Кислоты								
Азотная								
пары	360	АГ-4С	Изгиб	540 (600)	90	315—350	90	[81]
10%-ная	180	Графит	»	39 (39)	100	—	—	[101]
10%-ная	180	Смола Б	»	22,5 (28)	80	—	—	[101]
Серная								
1%-ная	360	АГ-4С	Растяжение	608 (800)	76	334 (380)	88	[100]
3%-ная	360	»	»	576 (800)	72	330 (380)	87	[100]
5%-ная	360	»	»	536 (800)	67	315 (380)	83	[100]
5%-ная	7	Минеральный	Изгиб	71 (71)	100	—	—	[64]
7%-ная	30	Текстолит	Сжатие	160 (186)	86	—	—	[64]
10%-ная	180	Графит	Изгиб	42 (39)	107	—	—	[64]
10%-ная	365	»	»	36 (39)	95	—	—	[101]
10%-ная	180	Смола Б	»	26 (28)	92	—	—	[101]
10%-ная	365	»	»	22 (28)	95	—	—	[101]
10%-ная	360	Фаолит	»	37 (46)	81	4,7 (5,1)*	92	[102]
30%-ная	360	»	»	44 (46)	95	—	—	[102]
30%-ная	60	Гетинакс	»	23 (68)	34	16 (61)	26	[64]
30%-ная	30	Текстолит	»	38 (104)	37	18,6 (34,2)	54	[64]
30%-ная	180	Графит	»	40 (39)	102	—	—	[101]
30%-ная	365	»	»	33 (39)	86	—	—	[101]
30%-ная	365	Смола Б	»	35 (28)	125	—	—	[101]
45%-ная	30	Текстолит	Сжатие	162 (186)	95	—	—	[64]
70%-ная	180	Графит	Изгиб	28 (39)	67	—	—	[101]
Соляная								
пары	365	»	»	35 (39)	90	—	—	[101]
10%-ная	365	Смола Б	Изгиб	34 (28)	120	—	—	[101]
10%-ная	360	Фаолит	»	40 (36)	111	2,2 (2,0)*	110	[99]
10%-ная	180	»	»	22 (46)	47	—	—	[102]
10%-ная	360	»	»	—	Разрушение	—	—	[102]
10%-ная	360	АГ-4С	»	540 (600)	90	343 (350)	98	[81]
Хромовая (+1% HF)								
пары	360	»	»	570 (600)	95	332 (350)	95	[81]
10%-ная	180	Графит	»	40 (39)	102	—	95	[101]
10%-ная	365	»	»	41 (39)	105	—	—	[101]
10%-ная	365	Смола Б	»	27 (28)	95	—	—	[101]
10%-ная	365	»	»	27 (28)	95	—	—	[101]
10%-ная	360	Фаолит	»	38 (46)	82	4,5 (5,1)*	88	[102]
30%-ная	180	»	»	31 (28)	109	—	—	[101]
30%-ная	365	»	»	31 (28)	110	—	—	[101]
30%-ная	180	Графит	»	42 (39)	108	—	—	[101]
30%-ная	365	»	»	33 (39)	86	—	—	[101]
30%-ная	360	Фаолит	»	—	—	—	—	[102]
30%-ная	44	»	Растяжение	28 (40)	70	4,9 (5,1)*	96	[102]
30%-ная	7	Текстолит	Изгиб	167 (170)	98	—	—	[67]
Хромовая смесь	360	Фаолит	»	43 (36)	111	2,4 (2,0)*	120	[64]
Органические среды								
Кислоты								
Масляная								
100%-ная	30	Древесная мука	»	78 (86)	91	—	—	[64]
100%-ная	30	Минеральный	»	70 (74)	94	—	—	[64]
Молочная								
40%-ная	30	»	»	71 (69)	102	—	—	[64]
40%-ная	30	Древесная мука	»	82 (77)	107	—	—	[64]

Среда	Время испытания, сут.	Фенопласт (наполнитель)	Вид деформации	σ_p , МПа	K_p	E_{10-2} , МПа	K_E	Литература
Уксусная пара 10%-ная	360 30	АГ-4С Древесная му- ка	Изгиб »	546 (600) 71 (86)	91 84	318 (350)	91	[81] [64]
10%-ная	30	Минеральный	»	68 (74)	91	—	—	[64]
10%-ная	30	Текстолит	»	132 (142)	98	—	—	[64]
20%-ная	180	Феолит	»	45 (46)	98	—	—	[102]
20%-ная	360	»	»	38 (46)	82	—	—	[102]
50%-ная	360	Феолит	»	—	—	4,3 (5,1)*	84	[102]
92%-ная	180	»	»	50 (46)	108	—	84	[102]
92%-ная	360	»	»	43 (46)	93	—	—	[102]
ледяная	40	КАСТ	»	264 (282)	94	—	—	[102]
Основания и другие среды								
Вода	100 100 360	Текстолит Гетинакс Древесная му- ка	» » »	101 (102) 66 (68) 40 (80)	98 97 50	— — 5,5 (8,0)*	— — 69	[64] [64] [64]
Вода (рН=7,2)	360 360 360 2400	Минеральный АГ-4С Феолит »	» Растяжение — —	52 (52) 650 (800) — —	100 81 — —	3,6 (3,7)* 344 (380) 4,2 (5,1)* 4,1 (5,1)*	97 188 82 80	[64] [100] [102] [102]
Гидроксид аммония 10%-ный	30	Древесная му- ка	Изгиб	56 (77)	73	—	—	[64]
10%-ный	30	Минеральный	»	62 (69)	90	—	—	[64]
Едкий натр 1%-ный 3%-ный 3%-ный	360 360 30	АГ-4С » Древесная му- ка	Растяжение » Изгиб	600 (800) 552 (800) 55 (77)	75 69 71	334 (380) 323 (380)	87 84	[100] [100]
Натрия карбонат 3%-ный	30	Минеральный	»	73 (69)	105	—	—	[64]
3%-ный	30	Минеральный	»	62 (69)	90	—	—	[64]
3%-ный	60	Текстолит	»	21 (104)	20	—	—	[64]
Калия перманганат, 6%-ный	360 30	Феолит Древесная му- ка	» »	36 (46) 78 (79)	78 101	— —	— —	[102] [64]
Пероксид водорода, 30%-ный	30 180 180 365 180 365 30	Минеральный Текстолит Графит » Смола Б » Древесная му- ка	» » » » » » »	68 (69) 94 (104) 44 (39) 36 (39) 30 (28) 36 (28) 85 (84)	99 90 114 93 107 106 101	— 59 (61)** — — — — —	— 97 — — — — —	[64] [64] [101] [101] [101] [101] [64]
Животные и растительные масла	90 180 365	То же Графит »	» » »	79 (77) 46 (38) 36 (39)	103 112 93	— — —	— — —	[64] [101] [101]
Масла минеральные	365 180 365 180 180	Смола Б » Минеральный Гетинакс Текстолит	» » » » »	32 (28) 36 (28) 70 (69) 122 (130) 104 (104)	113 130 101 94 100	— — — — —	— — — — —	[101] [101] [64] [64] [64]
Спирт метиловый	360 2400	Феолит »	» —	— —	— —	5,7 (5,1)* 3,5 (5,1)*	112 69	[102] [102]

Среда	Время испытания, сут	Фенопласт (наполнитель)	Вид деформации	σ_p , МПа	K_p	$E \cdot 10^{-2}$, МПа	K_E	Литература
Спирт этиловый	360	Фаолит	—	—	—	5,3 (5,1)*	104	[102]
этиловый, 50%-ный	2400	»	Изгиб	70 (69)	—	3,4 (5,1)*	67	[102]
этиловый, 50%-ный	30	Минеральный	»	76 (77)	103	—	—	[64]
этиловый, 50%-ный	30	Древесная мука	»	—	99	—	—	[64]
этиловый, 50%-ный	180	Текстолит	»	86 (104)	82	—	—	[64]
Толуол	180	Графит	»	46 (39)	118	—	—	[101]
	365	»	»	41 (39)	105	—	—	[101]
	180	Смола Б	»	32 (28)	114	—	—	[101]
	365	»	»	33 (28)	118	—	—	[101]
Трихлорэтилен	20	Древесная мука	»	81 (77)	105	—	—	[64]
Формальдегид, 37%-ный	30	»	»	82 (84)	97	—	—	[64]
Фреон-21	30	Минеральный	»	68 (69)	98	—	—	[64]
Фреон-22	123	Фаолит	Растяжение	26 (40)	65	—	—	[67]
Фреон-118	244	»	»	28 (40)	70	—	—	[67]
Фреон-142	330	»	»	31 (40)	76	—	—	[67]
Метиленхлорид	126	»	»	31 (40)	76	—	—	[67]
	180	»	Изгиб	42 (46)	91	—	—	[102]
Этилацетат 84%-ный (+8% уксусной кислоты)	360	»	»	39 (46)	85	—	—	[102]
	180	»	»	46 (46)	100	—	—	[102]
	360	»	»	32 (46)	70	—	—	[102]

* Изменение a_k в кДж/м² и Ka_k ** Изменение E в МПа для гетинакса.Таблица III.33. Коэффициенты стойкости ненапряженного и напряженного стекловолокнита АГ-4С в агрессивных средах при различных температурах (исходные значения $\sigma_p=800$ МПа, $E=38\,000$ МПа) [100]

Среда	K_p			K_E		
	40 °С	60 °С	80 °С	40 °С	60 °С	80 °С

В ненапряженном состоянии за 360 сут

Вода (рН=7,2)	72	62	56	85	81	79
Серная кислота, 3%-ная	62	56	47	83	78	73
Едкий натр, 3%-ный	47	50	40	79	74	68

При нагрузке 0,3—0,8 исходной прочности и эксплуатации до 5 лет

Вода (рН=7,2)	63	70	73	42	49	54
Серная кислота, 3%-ная	65	71	76	47	55	63
Едкий натр, 3%-ный	72	78	82	53	62	72

нических свойств фенопластов в кислотах, основаниях, окислителях, органических и других средах.

Влияние температуры и напряжений при действии агрессивных сред на фенопласты иллюстрируется данными табл. III.33.

Согласно этим данным при нагружении, например, фенолоформальдегидного стеклопластика его деформационные свойства резко ухудшаются, а прочностные — почти не изменяются, даже немного улучшаются в кислоте и щелочи.

Долговечность фаолита в 10%-ной серной кислоте при комнатной температуре составляет примерно 20 лет [99]. Коэффициенты стойкости стеклотекстолитов на основе фенолоформальдегидных связующих приведены в табл. III.34.

Таким образом, свойства фенопластов на основе порошковых наполнителей меньше изменяются, чем свойства слоистых пластиков, включая стекловолокнит АГ-4С.

Органические среды, в том числе органические кислоты, в меньшей степени действуют на прочность фенопластов, чем неорганические среды. Из неорганических сред окислители действуют сильнее, чем неокислители. Так, серная кислота с увеличением концентрации приобретает окислительные свойства, и в ее среде резко уменьшается прочность полимера (вплоть до разрушения). Сильные щелочи, наоборот, в разбавленных рас-

Таблица III.34. Коэффициенты стойкости стеклотекстолитов в кислотах и основаниях при 20 °С

Среда	Время действия среды, ч	КАСТ и КАСТ-В		ФСП и ФСК		Литература
		K _p	K _n	K _p	K _n	
Азотная кислота						
5%-ная	240	93	—	—	—	[103]
10%-ная	240	93	—	—	—	[103]
25%-ная	240	75	—	—	—	[103]
60%-ная	240	20	—	—	—	[103]
Серная кислота						
200 г/л	60	70	—	—	—	[104]
10%-ная	240	75	—	—	—	[103]
25%-ная	240	70	—	—	—	[103]
45%-ная	240	75	—	—	—	[103]
Соляная кислота						
5%-ная	240	—	65	—	—	[105]
10%-ная	240	—	63	—	—	[105]
25%-ная	240	—	65	—	—	[105]
35%-ная	240	—	72	—	—	[105]
pH=0,97	1200	83	—	60	85	[106]
	2400	72	—	45	75	[106]
Уксусная кислота,	1200	90	—	80	90	[106]
pH=4,4	2400	84	—	70	80	[106]
Щавелевая кислота,	1440	80	—	—	—	[106]
30 г/л						
Гидроксид аммония,	1200	92	—	82	93	[106]
pH=8,7	2400	86	—	72	88	[106]
Едкий натр						
5%-ный	240	37	—	—	—	[103]
10%-ный	240	50	—	—	—	[103]
20%-ный	240	68	—	—	—	[103]
40%-ный	240	101	—	—	—	[103]
Карбонат натрия,	1200	89	—	80	87	[106]
pH=9,45	2400	83	—	70	78	[106]

творях вызывают большие изменения, чем концентрированные.

III.2.2.2. Фурановые полимеры

Из фурановых полимеров конструкционного назначения наибольшее распространение получили мономер ФАМ (фурфуролацетоновый), смолы ФАФФ-31 (мономер ФА, совмещенный с фенолоформальдегидной смолой), 41-ФАЭД (эпоксифурановые) и антифрикционные ма-

Таблица III.35. Механические свойства фурановых материалов в агрессивных средах

Среда	Температура, °С	Время действия среды, сут	Материал (наполнитель)	Вид деформации	σ , МПа	K	Литература
Неорганические среды							
Кислоты							
Азотная	20	365	Стеклопластик	Растяжение	146 (190)	77	[44]
5%-ная	20	365	ФАМ	Изгиб	22 (45)	50	[101]
10%-ная	20	365	»	»	31 (45)	69	[101]
Серная	20	10	ФА с коксом	Растяжение	16 (9,6)	166	[98]
10%-ная	20	10	То же	Сжатие	115 (126)	91	[98]
10%-ная	20	10	»	Изгиб	31 (30)	104	[98]
10%-ная	80	10	»	Растяжение	16 (9,6)	167	[98]
10%-ная	80	10	»	Сжатие	71 (126)	56	[98]
10%-ная	80	10	»	Изгиб	19 (30)	64	[98]
20%-ная	80	10	»	Растяжение	16 (9,6)	167	[98]
20%-ная	80	10	»	Сжатие	68 (126)	54	[98]
20%-ная	80	10	»	Изгиб	21 (30)	70	[98]
30%-ная	80	10	»	»	40 (45)	88	[101]
30%-ная	50	30	Стеклонаполненный ФЛ-1	Растяжение	165 (167)	99	[102]
30%-ная	80	10	ФА с коксом	»	16 (9,6)	167	[98]
30%-ная	80	10	То же	Сжатие	70 (126)	56	[98]
30%-ная	80	10	»	Изгиб	22 (30)	75	[98]
35%-ная	20	365	Стеклопластик	Растяжение	146 (190)	77	[44]
35%-ная	93	180	»	»	123 (162)	76	[44]
40%-ная	80	10	ФА с коксом	»	16 (9,6)	167	[98]
40%-ная	80	10	То же	Сжатие	75 (126)	60	[98]

Среда	Температура, °C	Время действия среды, сут	Материал (наполнитель)	Вид деформации	σ , МПа	K	Литература
40%-ная 70%-ная Соляная	80 20	10 365	ФА с коксом ФАМ	Изгиб »	23 (30) 40 (45)	77 89	[98] [101]
10%-ная 10%-ная 30%-ная	20 20 20	365 365 365	Стеклопластик ФАМ »	Растяжение Изгиб »	129 (190) 40 (45) 46 (45)	68 89 102	[44] [101] [101]
Уксусная, 25%-ная	20	365	Стеклопластик	Растяжение	153 (190)	81	[44]
Вода и основания							
Вода дистиллированная	20	365	Стеклонаполненный То же	»	162 (190)	88	[44]
Вода	93 20 20	180 365 180	ФЛ-2 ФАМ (фаизол)	» Изгиб »	82 (162) 21 (33) 19 (45)	51 64 42	[44] [108] [101]
Едкий натр 10%-ный	20	365	Стеклонаполненный	Растяжение	105 (190)	55	[44]
10%-ный	20	10	ФА с коксом	»	16 (9,6)	162	[98]
10%-ный	20	10	То же	Сжатие	94 (126)	74	[98]
15%-ный	20	365	ФАМ (фаизол)	Изгиб	33 (45)	73	[101]
15%-ный	20	365	ФЛ-2	»	28 (33)	85	[108]
15%-ный	90	270	»	»	40 (33)	121	[108]
22%-ный	20	365	»	»	35 (33)	106	[108]
22%-ный	70	365	ФЛ-2	»	40 (33)	121	[108]
30%-ный	20	365	»	»	16 (33)	44	[108]
30%-ный	40	365	»	»	8 (33)	24	[108]
30%-ный	20	365	ФАМ	»	41 (45)	90	[101]

8* Органические среды

Ацетон	20	365	Стеклонаполненный	Растяжение	185 (190)	98	[44]
Бензин	20	365	ФАМ (фаизол)	Изгиб	39 (45)	86	[101]
Гептан	20	365	Стеклонаполненный	Растяжение	204 (190)	108	[44]
Метилизобутилкетон	20	365	То же	»	219 (190)	116	[44]
	93	180	»	»	186 (162)	115	[44]
Минеральное масло	20	365	ФАМ (фаизол)	Изгиб	44 (45)	97	[101]
Перхлорэтилен	93	90	Стеклонаполненный	Растяжение	141 (162)	87	[44]
Спирт этиловый	20	365	То же	»	201 (190)	106	[44]
Толуол	20	365	Стеклонаполненный	»	217 (190)	114	[44]
	93	90	То же	»	150 (162)	93	[44]
	20	365	ФАМ (фаизол)	Изгиб	40 (45)	89	[101]
Трихлорэтан	20	365	Стеклонаполненный	Растяжение	222 (190)	117	[44]

Таблица III.36. Стойкость фаизолов на основе наполнителей кокса и андезита в агрессивных средах при различных температурах (время экспозиции 300 сут) [81, с. 113—120]

Среда	Коэффициент стойкости K_p					
	кокс			андезит		
	20 °C	50 °C	80 °C	20 °C	50 °C	80 °C
Серная кислота						
5%-ная	83	82	75	72	69	72
10%-ная	85	82	78	69	66	66
30%-ная	85	89	86	78	70	70
50%-ная	95	87	90	95	89	87
Соляная кислота						
5%-ная	88	71	67	72	68	65
10%-ная	93	73	70	78	72	66
30%-ная	93	87	84	94	93	77
Едкий натр						
5%-ный	88	71	67	72	68	65
10%-ный	73	65	57	57	18	13
30%-ный	87	87—90	83—85	92	39	25
50%-ный	92	93—97	91—96	92	79	72

териалы на основе ФАФФ [89]. Фурановые полимеры применяются в качестве мастик, замазок, полимербетонов, лаков и других антикоррозионных составов.

Модифицированные фурановые смолы могут использоваться в качестве связующих при изготовлении химически стойких слоистых изделий [107].

В табл. III.35 приведены данные об изменении свойств материалов на основе фурановых смол в агрессивных средах, а в табл. III.36 коэффициенты стойкости в этих средах при различных температурах.

Данные, приведенные в табл. III.35 [98], свидетельствуют о том, что при действии агрессивных сред напряжение при растяжении изменяется значительно больше, чем при сжатии или изгибе.

Повышение температур (до 80 °C) мало влияет на изменение прочности фаизола как в кислотах, так и щелочах, особенно наполненного коксом.

При приложении нагрузки к стеклотекстолиту ФЛ-1 прочность его в 30%-ной серной кислоте резко понижается [102]: без нагрузки за 30 сут она снижается всего

на 1,2%, а при наложении растягивающего напряжения, равного 30 МПа, уже через 3 сут наступает разрушение.

В целом, изменение прочностных свойств и коэффициентов стойкости материалов на основе фурановых полимеров незначительно, что подтверждает их высокую химическую стойкость к действию ряда агрессивных сред, главным образом органических растворителей.

III.2.2.3. Ненасыщенные полиэфирсы

Ненасыщенные полиэфирсы широко применяются в качестве связующих при производстве стеклопластиков. Кроме того, они используются в лаковых, клеевых, заливочных и некоторых других составах. Свойства полиэфирных смол и материалов на их основе изменяются в широких пределах, в зависимости от исходных продуктов их синтеза (гликолей, кислот).

В табл. III.37 и III.38 приведены данные об изменении механических свойств полиэфирных материалов в органических и неорганических средах.

Полиэфирные смолы подвержены гидролизу, особенно активно на них действуют растворы щелочей (см. табл. III.37). В серной кислоте прочностные свойства полиэфирных материалов изменяются сильнее в растворах средних концентраций. В то же время долговечность, например стеклотекстолита на основе смолы ПН-1, при увеличении концентрации серной кислоты уменьшается весьма значительно [102, с. 41].

В окислительных средах полиэфирные материалы довольно устойчивы и при комнатных температурах их прочность практически не изменяется, однако при повышении температуры (до 100 °C) она резко уменьшается (табл. III.39).

Наполнитель оказывает значительное влияние на химическую стойкость полиэфирных материалов. Так, свойства мастики на основе смолы ПН-1 при наполнении графитом изменяются в агрессивных средах значительно меньше, чем наполненные коксом (см. табл. III.37 и III.38).

В табл. III.39 приводятся коэффициенты стойкости полиэфирных стеклопластиков в различных средах при комнатной и повышенных температурах. Из данных

Таблица III.37. Механические свойства полиэфирных материалов в неорганических средах при комнатных температурах

Среда	Время действия среды, сут	Смола или материал	$\sigma_{\text{н}}$, МПа	$K_{\text{н}}$	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа	K	Литература
Кислоты							
Азотная							
5%-ная	270	ПН-1 с коксом	18 (38)	47	—	—	[89]
5%-ная	270	ПН-1 с графитом	26 (34)	80	—	—	[89]
5%-ная	180	Бисфенол + ФК	27 (127)	21	30 (33)*	91	[109]
5%-ная	—	Карболокнит	470 (512)	92	1280 (1380)**	93	[118]
10%-ная	60	Стеклопластик ³ *	167 (398)	42	—	—	[109]
10%-ная	40	ПН-1 стеклонаполненный	96 (122)	78	—	—	[102]
10%-ная (пары)							
10%-ная	40	То же	106 (122)	87	—	—	[102]
34%-ная	60	Стеклопластик ⁴ *	10 (200)	5	—	—	[64]
40%-ная	7	ПН-1	7 (75)	9	—	—	[110]
40%-ная	7	ПН-10	38 (62)	61	—	—	[110]
Соляная							
10%-ная	40	ПН-1 стеклонаполненный	90 (122)	74	—	—	[102]
10%-ная	40	То же	90 (122)	74	—	—	[102]
10%-ная	270 (50 °C)	ПН-10	140 (127)	110	—	—	[89]
10%-ная	270	ПН-1 с графитом	32 (34)	95	—	—	[89]
10%-ная	270	ПН-1 с коксом	24 (38)	65	—	—	[89]
15%-ная	180	Бисфенол + ФК	81 (127)	68	3300 (3200)**	102	[109]
30%-ная	—	Карболокнит	494 (512)	96	1310 (1380)**	95	[118]
конц.	60	Стеклопластик ³ *	102 (127)	25	—	—	[109]
Серная							
3%-ная	7	ПН-1	55 (75)	73	—	—	[110]
3%-ная	7	ПН-10	60 (62)	97	—	—	[110]
10%-ная	270	ПН-1 с графитом	27 (34)	80	—	—	[89]

10%-ная	270	ПН-1 с коксом	24 (38)	68	—	3080 (3200)**	—	[89]
25%-ная	180	Бисфенол + ФК	114 (127)	90	—	103 (104)	96	[109]
25%-ная	360	ПН-10	—	—	—	134 (125)	98	[89]
25%-ная	180 (50 °C)	ПН-15	—	—	—	126 (131)	107	[89]
25%-ная	210	ПН-6	—	—	—	—	96	[89]
30%-ная	60	Стеклопластик**	62 (124)	50	—	—	—	[64]
30%-ная	180	»	27 (124)	22	—	—	—	[64]
50%-ная	180 (50 °C)	ПН-15	—	—	—	128 (125)	101	[89]
60%-ная	7	ПН-1	90 (75)	119	—	—	—	[110]
60%-ная	7	ПН-10	77 (62)	123	—	—	—	[110]
70%-ная	180 (50 °C)	ПН-15	—	—	—	134 (125)	107	[89]
Фосфорная	—	Карболокнит	445 (512)	87	—	1180 (1380)**	86	[18]
30%-ная	29	ПН-10	—	—	—	23 (18)*	123	[89]
Вода, основания, соли окислители								
Вода	40	Стеклопластик ПН-1	83 (122)	68	—	—	—	[102]
	180	Карболокнит	500 (512)	97	—	1260 (1380)**	91	[102]
	180	ПН-10	—	—	—	112 (104)	110	[89]
	180	ПН-15	—	—	—	122 (129)	95	[89]
	180 (50 °C)	ПН-10	—	—	—	138 (127)	108	[89]
	180 (50 °C)	ПН-15	—	—	—	132 (129)	101	[89]
	210	ПН-15	—	—	—	124 (129)	96	[89]
Вода	360	ПН-10	—	—	—	112 (104)	107	[89]
Воды (пары)	40	Стеклотекстолит	212 (228)	92	—	—	—	[102]
Гидроксид	180	Литьевые смолы	26 (72)	36	—	32 (132)*	24	[64]
аммония,								
Едкий натр	7	ПН-1	53 (75)	70	—	—	—	[110]
1%-ный								

Среда	Время действия среды, сут	Смола или материал	$\sigma_{д}$, МПа	K_H	$\sigma_{сж}$, МПа	K	Лите- ратура
Едкий натр	7	ПН-10	66 (62)	106	—	—	[110]
1%-ный	90	Стеклопластик**	50 (200)	25	—	—	[64]
4%-ный	270	ПН-15	—	—	110 (125)	88	[89]
10%-ный	365	ПН-15	—	—	117 (125)	94	[89]
2н.	180	Стекловолокнит ПН-1	54 (317)	23	—	—	[105]
20%-ный	90	Стеклопластик**	50 (200)	25	—	—	[64]
20%-ный	—	Карбоволокнит	382 (512)	74	920 (1380)**	67	[18]
20%-ный	7	ПН-1	53 (75)	70	—	—	[110]
40%-ный	7	ПН-10	55 (62)	89	—	—	[110]
Натрия карбонат, насы- щен.	180	Литьевые смолы	59 (72)	82	108 (137)*	79	[64]
Натрия нитрат, 60%-ный	90	Стеклопластик**	391 (398)	98	—	—	[109]
Натрия сульфат	365	ПН-3 с графитом	32 (30)	106	—	—	[89]
10%-ный	365	ПН-3 с коксом	23 (36)	64	—	—	[89]
10%-ный перманганат, насыщ.	180	Литьевая смола	54 (72)	75	90 (121)	74	[64]
Пероксид водорода, 10%-ный	180	»	48 (72)	67	153 (121)	126	[64]
30%-ный	180	»	54 (72)	75	161 (121)	133	[64]
Хлор-газ, сухой	180	»	101 (72)	140	218 (121)	180	[64]

* Изменение T_B в МПа.** Изменение E в МПа.

** На основе Бисфенола и ФК.

** На основе ненасыщенной полиэфирной смолы.

Таблица III.38. Механические свойства ненасыщенных полиэфиров в органических средах при комнатных температурах

Среда	Время экспозиции, сут	Смола или материал	$\sigma_{д}$, МПа	K_H	T_B , МПа	K_{TB}	Лите- ратура
Органические кислоты							
Масляная, 100%-ная	180	Литьевая смола	57 (72)	92	114 (121)	94	[64]
Молочная, 10%-ная	180	То же	42 (72)	58	96 (121)	79	[64]
Уксусная	180	»	61 (72)	85	99 (121)	82	[64]
5%-ная	180 (100 °C)	Бисфенол А + ФК	50 (127)	31	2800 (3200)*	89	[109]
25%-ная	180	Литьевая смола	82 (72)	114	99 (121)	82	[64]
30%-ная	40	Стеклопластик ПН-1	82 (122)	67	—	—	[44]
ледяная	40	»	64 (122)	52	—	—	[44]
ледяная (пары)	180	Литьевая смола	50 (72)	69	94 (121)	78	[64]
Щавелевая, 10%-ная							
Другие органические среды							
Бензин	270	ПН-1 с графитом	32 (34)	97	—	—	[89]
	270	ПН-1 с коксом	39 (38)	104	—	—	[89]
	180	Литьевая смола	57 (72)	79	164 (121)	135	[64]
	7 (70 °C)	Стеклопластик	138 (124)	111	6900 (7200)*	96	[64]

Среда	Время экспозиции, сут.	Смола или материал	σ_H , МПа	K_H	T_B , МПа	K_{TB}	Литература
Бензол	7	ПН-1	42 (75)	55	—	—	[110]
Глицерин, 100%-ный	7	ПН-10	71 (62)	114	—	—	[110]
Жиры животные и растительные	180	Литьевая смола	62 (72)	86	131 (121)	108	[64]
	180	То же	57 (72)	79	125 (121)	103	[64]
Ксилол	60	Стеклопластик	338 (398)	85	—	—	[109]
Масла минеральные	180	Литьевая смола	58 (72)	81	120 (137)	88	[64]
Масло машинное	270	ПН-1 с графитом	36 (34)	106	—	—	[89]
	270	ПН-1 с коксом	39 (38)	105	—	—	[89]
Масло соляровое	7	ПН-1	72 (75)	96	—	—	[110]
	7	ПН-10	58 (62)	90	—	—	[110]
Спирт этиловый	180	Литьевая смола	25 (72)	35	11 (121)	9	[64]
	180	Стеклопластик	88 (125)	71	5000 (7200)	70	[64]
Толуол	270	ПН-1 с графитом	33 (34)	99	—	—	[89]
	270	ПН-1 с коксом	32 (38)	84	—	—	[89]
Триэтиланилин	180	Литьевая смола	67 (72)	93	172 (121)	142	[64]
Формальдегид, 10%-ный	180	То же	80 (72)	111	133 (121)	110	[64]

* Изменение E в МПа и K_F .

табл. III.37 и III.38 следует, что прочность при изгибе полиэфирных материалов под влиянием агрессивных сред изменяется больше, чем при сжатии. В то же время коэффициенты стойкости K_p (табл. III.39) по разрушающему напряжению при растяжении в основном ниже, чем коэффициенты стойкости K_H и K_E . Такие расхождения, очевидно, связаны с изменением межмолекулярного взаимодействия при приложении нагрузки.

Данные табл. III.40 характеризуют изменение прочности полиэфирных стеклопластиков при одновременном действии напряжений и среды. Из этих данных видно, что при постоянном напряжении (25% исходной прочности) изменения прочности полиэфирного стеклопластика практически не отличаются от этих показателей в ненапряженном состоянии. Наиболее заметно приложение нагрузки проявляется при повышенной температуре, например в уксусной кислоте, органических растворителях и некоторых других средах. На изменение деформации полиэфирных материалов под нагрузкой агрессивные среды не оказывают влияния [89, 102].

III.2.2.4. Эпоксидные полимеры

Эпоксидные полимеры обладают высокой химической стойкостью в кислотах и щелочных средах, отличной адгезией к металлам и к неметаллическим материалам, включая стекло.

Эпоксидные смолы применяются в основном в защитных покрытиях и клеящих составах, в меньшей степени они используются в качестве связующего для стеклопластиков и для изготовления литьевых эпоксидных компаундов и пресс-материалов. Свойства эпоксидных смол зависят от метода получения и исходных продуктов. Для получения модифицированных эпоксидных смол используются эпоксифенольные, эпоксифурановые и др., а для отверждения — различные отвердители: амины и полиамины, ангидриды кислот, полиамиды и другие соединения с функциональными группами.

Природа применяемых отвердителей определяет химическую стойкость этих материалов. Влияние отвердителей на изменение разрушающего напряжения при изгибе эпоксидных смол, характеризуется коэффициентами стойкости, приведенными в табл. III.41. Данные

Таблица III.39. Коэффициенты стойкости полиэфирных стеклопластиков в агрессивных средах при различных температурах

Среда	Температура, °C	Время действия среды, сут	K _p	K _н	K _E	K _{ТВ}	Литература
Неорганические среды							
Азотная кислота							
5%-ная	25	30	—	82	100	—	[62]
5%-ная	77	360	80	—	—	—	[111]
5%-ная	100	360	15	—	—	—	[111]
10%-ная	20	10	80	—	—	—	[105]
25—30%-ная	20	10—30	70	70	87	—	[62, 105]
Серная кислота							
5%-ная	20	30	—	82	88	—	[62]
10%-ная	20	10—84	60	45	38	35	[105, 46]
10%-ная	80	84	—	89	76	83	[46]
25%-ная	20	10—168	60	85	77	82	[105, 46]
25%-ная	77—80	168—360	85	5	15	64	[111, 46]
25%-ная	100	360	38	—	—	—	[111]
30%-ная	25	30	—	85	87	—	[62]
Соляная кислота							
5%-ная	25	30	—	83	99	—	[62]
15%-ная	100	360	50	—	—	—	[111]
30%-ная	20	30	37	78	95	—	[62, 113]
конц.	20	168	—	77	70	95	[111]
Уксусная кислота							
5%-ная	20	30	—	88	97	—	[62]
10%-ная	20	84	—	91	75	85	[46]
10%-ная	80	84	—	62	51	40	[46]
25%-ная	100	360	45	—	—	—	[111]
30%-ная	25	30	—	93	100	—	[62]
Щавелевая кислота, 30 г/л	20	30	57	—	—	—	[104]
Органические среды							
Вода	20	168	—	75*	72*	85	[46]
	80	168	80**	45	55	70	[46]
	100	360	60	—	—	—	[111]
Гидроксид аммония							
5%-ный	77	360	68	—	—	—	[46]
25%-ный	25	30	—	57	75	—	[52]
Едкий натр							
2%-ный	20	84	—	46	58	56	[46]
5%-ный	77	360	50	—	—	—	[111]
5%-ный	100	360	38	—	—	—	[111]
10%-ный	20—25	30—84	—	28—33	46—57	70	[46, 52]
20%-ный	20	10	60	—	—	—	[74]
40%-ный	20	10	90	—	—	—	[74]
Гипохлорит натрия, 5%-ный	49	270	85	—	—	—	[111]
Хлорид натрия							
5%-ный	25	30	—	91	97	—	[52]
10%-ный	77	360	70	—	—	—	[111]
25%-ный	25	30	—	100	100	—	[52]
Органические среды							
Ацетон	25	30	—	18	47	—	[52]
Бензин	20—25	30—168	—	92—100	90—98	92	[46, 52]
Бензол	20—25	30—180	40	100	100	—	[52, 111]
Гептан	25	30	—	100	98	—	[52]
Диоксан	25	30	—	69	73	—	[52]
Спирт							
метилловый	25	30	—	36	67	—	[52]
этиловый	20	168	—	35	35	61	[46]
Толуол	27	180	90	—	—	—	[111]
Формальдегид	25	30	—	98	98	—	[52]
Этилацетат	25	30	—	18	48	—	[52]
Этиленгликоль	25	30	—	100	98	—	[52]

* За 30 сут K_н=87, K_E=97.** За 360 сут K_p=80 [111].

Таблица III.40. Механические свойства ненапряженного и напряженного полиэфирного стеклопластика (25% прочности) в агрессивных средах (исходные значения $\sigma_p = 137$ МПа [44] и $\sigma_p = 125$ МПа [65])

Среда	Время испыта- ния, сут	Темпе- ратура, °С	Без нагрузк		Под нагрузкой		Литера- тура
			σ_p , МПа	K_p	σ_p , МПа	K_p	
Неорганические среды							
Азотная кислота							
10%-ная	7	20	118	76	115	74	[65]
10%-ная	3	82	82	53	72	46	[65]
Серная кислота							
10%-ная	7	20	107	78	104	76	[44]
10%-ная	7	20	121	78	107	69	[65]
10%-ная	3	82	87	56	81	52	[65]
Соляная кислота							
10%-ная	7	20	124	90	129	94	[44]
10%-ная	7	20	146	94	141	91	[65]
Уксусная кислота							
10%-ная	3	82	90	58	86	55	[65]
10%-ная	7	20	127	92	126	91	[44]
10%-ная	7	20	145	93	129	83	[65]
10%-ная	3	82	90	58	58	37	[65]
Вода	7	20	135	87	123	79	[65]
	3	82	70	45	56	36	[65]
Гидроксид аммония							
10%-ный	7	20	120	88	117	86	[44]
10%-ный	7	20	109	70	106	68	[65]
10%-ный	3	82	64	41	41	26	[65]
Органические среды							
Бензин	7	20	125	91	125	92	[44]
Гептан	7	20	138	101	139	102	[44]
Масло							
льняное	7	20	134	98	129	94	[44]
моторное	7	20	134	98	135	99	[44]
минеральное не-	7	20	143	92	141	91	[65]
очищенное	3	82	106	68	86	55	[65]
Спирт метиловый	7	20	132	96	125	91	[44]
Толуол	7	20	124	80	126	81	[65]
	3	82	86	55	46	30	[65]
Тормозная жидкость	7	20	138	101	132	96	[44]
Трихлорэтилен	7	20	138	89	135	87	[65]
	3	82	54	35	40	25	[65]
Фреон «TF»	7	20	134	86	115	74	[65]
	3	82	65	42	60	39	[65]
Этиленгликоль	7	20	127	92	123	90	[44]
	7	20	149	96	146	94	[65]
	3	82	Растрескивается				[65]

Таблица III.41. Влияние отвердителей на химическую стойкость смолы ЭД-20 [108, с. 191]

Среда	Время действия среды, сут	Температура, °С	Коэффициенты стойкости $K_{\text{и}}$		
			триэтилен-тетрамин	фенилен-диамин	фталевый ангидрид
Вода	10	20	—	—	—
	180	55	82	95	89
Гидроксид натрия, 50%-ный	180	82	94	107	Разрушается
Серная кислота, 25%-ная	180	82	50	79	98
Соляная кислота, 25%-ная	180	82	71	80	25
Хромовая кислота, 25%-ная	180	82	98	95	91
Муравьиная, 40%-ная	180	82	Разрушается	74	50
Уксусная, 25%-ная	180	82	»	95	79
Хлорат натрия, 6%-ный	180	55	91	99	87
Метилэтилкетон	10	20	—	—	—
Трихлорэтилен	180	55	84	82	Разрушается

об изменении физико-механических свойств литевых и стеклонаполненных эпоксидных смол конструкционного назначения в агрессивных средах приведены в табл. III.42. Из этих данных следует, что литевые эпоксидные смолы имеют более высокую химическую стойкость и лучше сохраняют свои прочностные свойства, чем стеклопластики. В органических средах это различие уменьшается.

При повышении температуры действие агрессивных сред заметно усиливается, что подтверждается показателями коэффициентов стойкости эпоксидных стеклопластиков (см. табл. III.42).

На рис. III.8 приведены кривые изменения прочности при растяжении эпоксидных стеклопластиков после выдерживания в течение различного времени (до 1 года) в агрессивных средах [111]. Наиболее значительное уменьшение прочности происходит за первые 2 мес. В последующем эти изменения невелики. В толуоле эпоксидные смолы обладают высокой стойкостью и изменения прочности практически не происходит. Наобо-

Таблица III.42. Механические свойства эпоксидных литевых смол (числитель) и стеклопластиков (знаменатель) в агрессивных средах [64, III, 113]

128

Среда	Температура, °C	Время действия среды, сут	σ_n , МПа	K_H	K_p , K_{a_k} , K_E , K_{T_B}
Неорганические среды					
Азотная кислота					
7%-ная	20	60	100 (350)	29	—
33%-ная	20	60	10 (350)	3	—
Серная кислота					
10%-ная	20	60	100 (350)	29	—
10%-ная	100	180	—	—	—
			103 (105)	98	—
25%-ная	20	168	—	102	$K_E=102$, $K_{T_B}=183$
25%-ная	80—100	30	—	0	$K_p=0-5$
50%-ная	20	60	250 (350)	71	—
Соляная кислота					
10%-ная	20—80	90—108	—	85—113	$K_a=70-100^*$
15- и 30%-ная	100; 50	180; 44	—	—	$K_p^*=30$ и 65
конц.	20	168	—	63	$K_E=62$; $K_{T_B}=86$
Фтористоводородная 48%-ная	20	180	—	—	—
			110 (110)	100	—

9—1785

Масляная кислота	20	180	—	—	$K_{T_B}=94$
Молочная кислота, 10%-ная	20	180	81 (95)	85	—
Уксусная кислота			65 (95)	72	$K_{T_B}=129$
5%-ная	20	180	—	—	—
30%-ная	20	180	87 (95)	91	$K_{T_B}=128$
98%-ная	20	180	77 (95)	81	$K_{T_B}=124$
Шавелевая кислота, 10%-ная	20	180	103 (105)	98	$K_{a_k}=100$
			75 (95)	78	$K_{T_B}=120$
Основания, соли и другие неорганические среды					
Гидроксид аммония, 10—28%-ный	20	90 180	150 (350) 75 (95)	44 78	$K_{T_B}=53$
Едкий натр					—
4—5%-ный	20—100	90 180	90 (350)	(26—43)	—
10%-ный	20	168	—	82	$K_E=89$, $K_{T_B}=95$
20- и 40%-ный	20	90 180	140 (350) 67 (95)	40 70	—

129

Среда	Температура, °С	Время действия среды, сут	σ_H , МПа	K_H	K_P , K_{ak} , K_E , K_{TB}
Карбонат натрия, насыщ.	20	180	— 82 (95)	— 86	—
Перманганат калия	20	180	— 74 (95)	— 77	$K_{TB} = 116$
Вода	20	168 360	— 85 (95)	— 80—90	$K_E = 92$, $K_{TB} = 97$ $K_{ak} = 100$
	80	170 360	— 69 (96)	— 70—72	$K_E = 78$, $K_{TB} = 75$ $K_{ak} = 65$
Пероксид водорода 10%-ный	20	180	— 78 (95)	— 86	— $K_{TB} = 61$
50%-ный	20	104	52 (403)	13	$K_E = 26$
Хлор-газ, сухой	20	180	— 85 (95)	— 89	$K_{TB} = 135$
Органические среды					
Ацетон	20	90	230 (390)	59	—
Бензин	20	104 180	420 (230) 69 (95)	104 72	$K_E = 76$, $K_{TB} = 100$ $K_{TB} = 128$

9.

Глицерин	20	— 180	— 80 (95)	— 84	— $K_{TB} = 100$
Жиры животные и растительные	20	180	— 90 (95)	— 94	— $K_{TB} = 137$
Минеральные масла	20	180	440 (440) 81 (95)	100 85	— $K_{TB} = 136$
Спирт этиловый*	20	104 180	80 (402) 59 (95)	20 62	$K_E = 89$, $K_{TB} = 76$
Толуол	20	180	342 (350) 95 (95)	98 100	$K_P = 100$ $K_{TB} = 134$
Триэтанолмин	20	90 180	290 (350) 74 (95)	98 78	— $K_{TB} = 128$
Формальдегид, 10%-ный	20	180	— 78 (95)	— 82	— $K_{TB} = 130$

* По данным [113] $K_H = 90$, $K_{TB} = 88$.

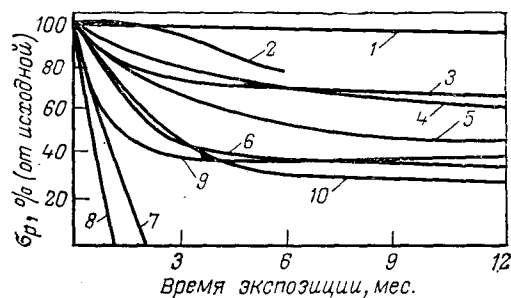


Рис. III.8. Изменение прочности эпоксидных стеклопластиков в различных средах:

1 — толуол; 2 — бензол (при 20—27 °С); 3 — хлорид натрия, 10%-ный; 4 — дистиллированная вода; 5 — едкий натр, 5%-ный; 6 — гидроксид аммония, 5%-ный; 7 — серная кислота, 25%-ная; 8 — азотная кислота, 5%-ная (при 80 °С); 9 — уксусная кислота, 25%-ная; 10 — соляная кислота, 15%-ная (при 100 °С).

рот, в 10%-ной азотной и 25%-ной серной кислотах, в которых они при повышенных температурах нестойки, прочность уменьшается и смолы разрушаются уже через 1—2 мес.

При приложении нагрузки процесс разрушения эпоксидного материала в агрессивной среде ускоряется, сокращается его долговечность, увеличивается ползучесть. Например, при нагружении (84,5 МПа) разрушающее напряжение при растяжении эпоксифенольного стеклотекстолита ЭФ-32-301 снижается в 2 раза по сравнению с этим же показателем в ненапряженном состоянии [102].

Например, при нагружении (84,5 МПа) разрушающее напряжение при растяжении эпоксифенольного стеклотекстолита ЭФ-32-301 снижается в 2 раза по сравнению с этим же показателем в ненапряженном состоянии [102]. Очевидно при нагружении возрастает роль адсорбционных процессов, которые в концентрированной кислоте протекают медленнее.

Ползучесть эпоксидных стеклопластиков невелика: за несколько часов скорость ее устанавливается постоянной. Однако с увеличением агрессивности среды и в зависимости от приложенного напряжения скорость ползучести эпоксидных стеклопластиков несколько возрастает.

III.2.3. ТЕРМОСТОЙКИЕ ПОЛИМЕРЫ

К термостойким полимерам обычно относят полимеры, физические свойства которых начинают заметно изменяться лишь при температурах 300—320 °С. Эта верхняя граница температур эксплуатации в одних случаях может определяться потерей термостойкости полимера, в других — потерей его теплостойкости.

К числу термостойких полимеров относятся главным образом гетероцепные и гетероциклоцепные ароматические полимеры — полиарилаты, полиамиды, полиимиды, полифениленоксиды, полисульфоны, элементоорганические полимеры и др. [25, 29, 31, 89, 114—127].

Большинство термостойких полимеров отличается высокой химической стойкостью: в кислотах и щелочах (полифениленоксид, полисульфон), в органических рас-

Таблица III.43. Химическая стойкость термостойких полимеров [44, 65]

Условные обозначения: В — вполне стойкие, С — стойкие, О — относительно стойкие, Н — нестойкие.

Среда	Полифениленоксид	Полисульфон	Полифениленсульфид	Полиимиды	Полиамиды	Полибензоксиазолы
Сильные кислоты	В/В	В/В	—	О—Н/Н	—	В/С*
Азотная кислота,	—	О	О	—	В	—
10%-ная	С	С	О	—	В	—
Серная кислота,	С	С	О	—	В	—
10%-ная	В/В	С/О	В	—	С	—
Соляная кислота,	В/В	С/О	В	—	С	—
10%-ная	С	С	В	—	В	—
Уксусная кислота,	С	С	В	—	В	—
10%-ная	С	С	В	—	В	—
Сильные основания	В/В—С	В/В	В	Н/Н	—	В/С
Слабые основания,	В/В	В/В	В	С—О/О	—	В/В
соли	В/В	В/В	В	—	Н	—
Гидроксид аммония, 10%-ный	В/С	О/О	В	—	Н	—
Растворители	О	О/Н	В	В/В	—	В/В
кетоны и эфиры	С—О/О	В/В	В	В/С	—	В/В
углеводороды	Н/Н	Н/Н	В—С	В/В	В	В/В
алифатические	Н/Н	Н/Н	В—С	В/В	В	В/В
углеводороды	Н/Н	Н/Н	В—С	В/В	В	В/В
ароматические	Н/Н	Н/Н	В—С	В/В	В	В/В

* За исключением концентрированной серной кислоты.

Таблица III.44. Коэффициенты стойкости термостойких полимеров в некоторых агрессивных средах при комнатных температурах

Среда	Время действия, сут	Полиарилаты K_p/K_e^*	Фенилон K_p [89]	Полибензоксазолы K_p [30]	Полиамидоимиды K_p/K_e [31]*
Азотная кислота, 10%-ная	7—8	—	70**	70	97/74
Серная кислота, 10%-ная	7—8	—	50**	79*	95/56
Соляная кислота 10%-ная	7—10	100/88 (ДВ-203)	—	—	96/28
конц.	7—8	—	95	78	—
Муравьиная кислота, 88%-ная	8	—	—	48	—
Уксусная кислота 10%-ная	7	—	—	—	99/65
конц.	7	—	95	—	—
Едкое кали, 10—40-ный	7	—	100	—	—
Едкий натр, 10%-ный	4—10	90/88 (ДВ-203)	—	88*	—
Гидроксид аммония, 10%-ный	7	—	—	—	74/растворяется
Вода	10—30	92/100 (Д-4п)	91	—*	97/95
Бензин	7	—	100	—	—
Масло минеральное	90	—	85—87	—	—
Толуол	7	—	—	—	100/100
Трихлорэтилен	7	—	—	—	99/81
Фреон	7	—	—	—	100/95
Этиленгликоль	7	—	—	—	100/96

* В знаменателе при 149 °С за 1 сут.

** В 5%-ной азотной и 70%-ной серной кислотах.

** При температурах кипения.

творителях (полиимиды, фенилон), а также и в тех, и в других (полибензимидазолы). Химическая стойкость иллюстрируется данными табл. III.43. Полиарилаты устойчивы в минеральных и органических кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты [108, с. 172], в разбавленных щелочах, некоторых окислителях, в маслах и топливе, не набухают и не растворяются в спиртах и алифатических углеводородах.

Полифениленоксиды отличаются высокой стойкостью в кипящей воде, перегретом паре, разбавленных

Таблица III.45. Влияние агрессивных сред и напряжений на прочность стеклонаполненного полиимида [31]

Среда	Температура, °С	Время действия среды, сут	σ_p , МПа		K_p	
			без нагрузки (исходное $\sigma_p=91$ МПа)	под нагрузкой	без нагрузки	под нагрузкой
Азотная кислота 10%-ная	20	7	67	65	74	72
10%-ная	149	1	57	55	63	60
Серная кислота 10%-ная	20	7	70	67	77	74
10%-ная	149	1	53	46	58	51
Соляная кислота 10%-ная	20	7	79	79	87	87
10%-ная	149	1	58	30	64	33
Уксусная кислота 10%-ная	20	7	82	82	90	90
10%-ная	120	1	58	58	64	64
Вода	20	7	82	82	90	90
Гидроксид аммония 10%-ный	149	1	37	28	41	31
10%-ный	20	7	75	72	83	79
Масло неочищенное	20	7	87	85	96	93
	149	1	57	56	63	62
Толуол	20	7	75	73	83	80
	149	1	46	46	51	51
Трихлорэтилен	20	7	71	68	78	75
	149	1	46	43	51	47
Фреон	20	7	88	87	97	96
	149	1	43	39	47	43
Этиленгликоль	20	7	91	89	100	98
	149	1	55	40	60	44

и концентрированных кислотах и щелочах, в пероксидах и водных растворах солей, но растворимы во многих органических растворителях.

Полисульфон стоек в щелочах, растворах солей, сильных минеральных кислотах, но растворяется в концентрированной серной кислоте. Набухает в кетонах и ароматических углеводородах, растворяется в галогенсодержащих соединениях. Полифениленсульфид обладает отличной стойкостью в органических растворителях до температур ниже 190 °С, на него не действуют сильные щелочи и водные растворы неорганических солей.

Фенилон достаточно устойчив в разбавленных кислотах и щелочах, но разрушается в концентрированных,

Таблица III.46. Механические свойства стеклонаполненных (30—40%) термостойких полимеров без нагрузки (числитель) и под нагрузкой (знаменатель) при действии агрессивных сред [31, 44, 64]

Среда	Темпе- ратура, °С	Время дейст- вия среды, сут	Полифениленоксид (исходное σ _p =148 МПа)		Полифениленсульфид (исходное σ _p =163 МПа)		Полисульфон* (исходное σ _p =126 МПа)		Полиэфирсульфон (исходное σ _p =160 МПа)	
			σ _p , МПа	K _p	σ _p , МПа	K _p	σ _p , МПа	K _p	σ _p , МПа	K _p
Азотная кислота 10%-ная 10%-ная Кремнефтористо- водородная кис- лота 41,5%-ная 41,5%-ная Серная кислота 10%-ная 10%-ная Соляная кислота 10%-ная 10%-ная 10%-ная Уксусная кислота 10%-ная 10%-ная Вода	20	7	—	—	141/138	86/85	120/114	84/80	141/124	88/78
	149	1	—	—	90/88	55/54	91/77	64/54	120/105	75/66
	20	30	—	—	—	—	75/(77)	97	—	—
	50	30	—	—	—	—	78/(88)	89	—	—
	100	10	—	—	—	—	77/(76)	102	—	—
	20	7	143/139	97/94	142/136	87/83	111/96	88/76	143/128	90/80
	149	1	—	—	71/68	44/42	64/40	45/28	82/43	51/27
	20	7	142/139	96/94	160/158	99/97	112/82	88/84	152/143	95/89
	82	3	148/—	100/—	—	—	104/—	82/—	—	—
	149	1	—	—	121/127	74/78	97/96	68/67	113/104	71/65
Гидроксид аммо- ния 10%-ный 10%-ный 10%-ный Едкое кали 40%-ный 40%-ный 40%-ный Бензин Гептан Масло льняное моторное неочищенное неочищенное Спирт метиловый Толуол Трихлорэтилен Фреон Этиленгликоль	20	7	152/149	102/101	163/163	100/100	98/97	77/76	146/142	91/89
	82	3	135/—	91/—	—	83/65	84/61	59/43	—	—
	149	1	—	—	136/106	—	—	—	118/108	74/68
	20	30	—	—	—	—	79 (77)	103	—	—
	50	30	—	—	—	—	76 (88)	81	—	—
	100	30	—	—	—	—	79 (76)	104	—	—
	20	7	Разрушается	Разрушается	—	—	57/56	45/45	—	—
	82	3	—	—	—	—	90/—	71/—	—	—
	20	7	124/138	84/92	—	—	123/116	98/92	—	—
	82	3	147/120	99/82	—	—	117/114	93/90	—	—
Масло льняное моторное неочищенное неочищенное Спирт метиловый Толуол Трихлорэтилен Фреон Этиленгликоль	20	7	153/—	103/—	—	—	108/—	86/—	—	—
	82	3	149/155	101/104	—	—	123/126	97/100	—	—
	20	7	—	—	163/162	100/99	137/132	97/92	160/160	100/100
	149	1	—	—	136/116	83/68	64**	45/—	77**	47/—
	20	7	146/148	99/100	—	—	115/117	91/93	—	—
	65	3	134/—	97/—	—	—	106/—	84/—	—	—
	20	7	—	—	148, 136	91/83	Разрушается	Разрушается	136/70	85/4
	149	1	—	—	121/117	74/72	Разрушается	Разрушается	Разрушается	Разрушается
	20	7	—	—	127/108	78/67	Разрушается	Разрушается	136/136	85/8
	149	7	—	—	106/96	65/59	Разрушается	Разрушается	113**	71/—
	20	7	—	—	143/140	88/86	136/126	95/98	152/142	95/8
	20	7	—	—	118/112	73/68	Разрушается	Разрушается	Разрушается	Разрушается
	149	1	153/149	104/101	155/150	95/92	128/125	93/99	160/160	100/100
	82	3	153/—	104/—	—	—	126/—	100/—	—	—
	149	1	—	—	121/121	76/74	98/82	68/67	122/108	76/6

* Для незаполненного и ненагруженного полисульфона; в скобках указана исходная прочность [12, с. 215—217].

** Под нагрузкой разрушается.

особенно при повышенных температурах, стоек в большинстве органических растворителей.

Полиимиды устойчивы в разбавленных кислотах и основаниях, но растворяются в сильных концентрированных (азотная, серная) кислотах и гидролизуются в сильных щелочах. Не набухают и не растворяются в органических растворителях как полярных, так и неполярных.

Полибензимидазолы устойчивы в разбавленных кислотах и щелочах, но растворимы в концентрированной (выше 70%-ной) серной кислоте. Не растворяются в большинстве органических растворителей.

Химические свойства термостабильных пластмасс в конкретных агрессивных средах изучены пока мало, и о влиянии их на механические свойства имеются лишь разрозненные сведения. Коэффициенты стойкости ненаполненных полиарилатов, фенилона, полибензоксазолов и полиамидоимидов приведены в табл. III.44.

Несколько подробнее изучено влияние агрессивных сред на прочность стеклонеполненных ненапряженных и напряженных (25% исходной прочности) термостойких полимеров: полиимидов (табл. III.45) и полифениленоксида, полифениленсульфида, полисульфона и полиэфирсульфона (табл. III.46).

Приведенные данные подтверждают высокую химическую стойкость термостойких пластмасс как в ненапряженном, так и в напряженном состоянии. Нагружение не влияет на изменение прочности этих полимеров в агрессивных средах при комнатных температурах.

При нагревании до 100°C механические свойства термостойких полимеров в средах практически не изменяются или изменяются очень мало. Дальнейшее повышение температуры до 150°C вызывает уже значительное понижение прочности (на 20—30%), усиливающееся под нагрузкой. При этой температуре становится заметным влияние напряжения, способствующего снижению прочности вплоть до разрушения (в некоторых органических средах).

Высокие диэлектрические показатели полиарилатов, полиимидов и фенилона хорошо сохраняются в воде и во влажной атмосфере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1952. 432 с.
2. Алфрей Т. Механические свойства высокополимеров. Пер. с англ. М., Издательлит, 1952. 620 с.
3. Бартенев Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.—Л., Химия, 1964. 387 с.
4. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. 2-е изд., перераб. и доп., М., Высшая школа, 1972. 320 с.; 3-е изд., перераб. и доп. 1979. 352 с.
5. Каргин В. Л., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. 2-е изд. М., Химия, 1967. 231 с.
6. Ferry J. D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York, J. Wiley & Sons, Inc. 1970. 672 p.
7. Тобольский А. В. Свойства и структура полимеров/Под ред. Г. Л. Слонимского. М., Химия, 1964. 322 с.
8. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М., Химия, 1973. 448 с.
9. Бугаков И. И. Ползучесть полимерных материалов. М., Наука, 1973. 287 с.
10. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томошевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., Наука, 1974. 560 с.
11. Уорд И. Механические свойства твердых полимеров. Пер. с англ./Под ред. А. Я. Малкина. М., Химия, 1975. 356 с.
12. Разрушение/Под ред. Ю. Н. Работнова. М., Мир, 1976. Т. 7, ч. II. 470 с.
13. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., Химия, 1972. 230 с.
14. Тыньный А. И. Прочность и разрушение полимеров при действии жидких сред. Киев, Наукова думка, 1975. 206 с.
15. Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers/Ed. by H. Jellinek. Amsterdam—New York, Elsevier Sci. Publ. Co., 1978. 670 p.
16. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М., Химия, 1979. 288 с.
17. Степанов Р. Д., Шленский О. Ф. Расчет на прочность конструкций из пластмасс, работающих в жидких средах. М., Машиностроение, 1981. 136 с.
18. Пластики конструкционного назначения (реактопласты)/Под ред. Е. Б. Тростянской. М., Химия, 1974. 304 с.
19. Козлов П. М. Применение полимерных материалов в конструкциях, работающих под нагрузкой. М., Химия, 1966. 360 с.
20. Термопласты конструкционного назначения/Под ред. Е. Б. Тростянской. М., Химия, 1975. 238 с.
21. Бартенев Г. М., Разумовская И. В.—ФТТ, 1964, т. 6, с. 657.
22. Берштейн В. А., Егорова Л. М., Соловьев В. В.—Мех. полимер., 1977, № 5, с. 854.
23. Wool R. P., Statton W. O.—J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 1974, vol. 12, N 8, p. 1284—1290.
24. Оудиан Дж. Основы химии полимеров. Пер. с англ. М., Мир, 1974. 614 с.
25. Lucke H.—Kunststoff-Rundschau, 1971, Bd 18, N 9, S. 434—443.
26. Липатов Ю. С. и др. Справочник по химии полимеров. Киев, Наукова думка, 1971. 535 с.

27. Гордеева А. М.—Труды Лен. ин-та текст. и легк. пром., 1975, вып. 16, с. 138—141.
28. Состояние и перспективы использования стеклопластиков для химической аппаратуры и трубопроводов. Материалы Всесоюз. науч.-техн. совещ. М., ВНИИСПВ, 1973. 90 с.
29. Коршак В. В. Термостойкие полимеры. М., Наука, 1969. 411 с.
30. Кардаш И. Е., Телешов Э. Н. Синтез, свойства и применение термостабильных гетероциклических полимеров. Итоги науки. Сер. хим. М., ВИНТИ, 1971, 168 с.
31. Plast. World, 1975, vol. 33, N 6, p. 23—31.
32. Весенин Р. М. и др.—Пласт. массы, 1977, № 4, с. 20—29.
33. Diffusion in Polymers/Ed. by J. Crank, S. Park. London—New York, Academic Press, 1968. 452 с.
34. Калинин В. А.—Пласт. массы, 1972, № 1, с. 68—69.
35. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., Химия, 1974. 269 с.
36. Тираньян А. С.—В кн.: Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. М., НИИТЭнефтехим, 1975, № 5, с. 21—25.
37. Hopfenberg H. B. e. a.—J. Appl. Polymer Sci., 1971, vol. 15, N 2, p. 231—245.
38. Савин А. Г., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л.—Пласт. массы, 1972, № 2, с. 3—5.
39. Применение пластмасс в народном хозяйстве. Тезисы докл. на респ. науч.-техн. совещ. Кишинев, 1971, с. 52—60.
40. Davis E. G.—J. Appl. Polymer Sci., 1975, vol. 19, N 7, p. 1829—1835.
41. Физико-хим. мех. материалов, 1971, т. 7, № 2, с. 116—118; № 4, с. 84—91.
42. Kovačič L., Bina J., Komdrek Z. Plasty a korózia. Bratislava, 1969. 460 p.
43. Rudorfer D., Pesta O.—Mitteilungen des Chemisches Forschungsinstituts der Wirtschaft Österreichs., 1974, Hf. 3, S. 119—122.
44. Theberge J. E. e. a.—Mater. Protect. Perform., 1972, vol. 11, N 4, p. 23—28, 33—36; Machine Design, 1971, vol. 43, N 3, p. 68—73.
45. Сметов Ф. М.—Лакокрас. материалы и их примен., 1976, № 6, с. 37—40, 47.
46. Тризно В. Л. и др.—Пласт. массы, 1974, № 8, с. 35—36.
47. Широкихина З. В. и др.—Оптико-мех. пром., 1970, № 1, с. 48—52.
48. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е.—Пласт. массы, 1972, № 11, с. 43—46; 1976; № 2, с. 61—64.
49. Кайзер М. Ф., Сухов С. И.—В кн.: Оборудование, его эксплуатация, ремонт и защита от коррозии в химической промышленности. М., НИИТЭхим, 1975, вып. 5, с. 46—52.
50. Штерензон И. Л., Гемусова И. Б., Лобанов Ю. Е.—В кн.: Свойства, переработка и применение пентапласта. Сб. науч. трудов. Л., ОНПО «Пластполимер», 1975, с. 96—99.
51. Йорданский А. Л. и др.—Усп. хим., 1979, т. 48, № 8, с. 1461—1491.
52. Долежел Б. Коррозия пластических материалов и резин. Пер. с чешск. М., Химия, 1964. 248 с.
53. Конструкционные свойства пластмасс. Пер. с англ./Под ред. Г. В. Виноградова. М., Химия, 1967. 463 с.
54. Laine R., Osburn J.—J. Appl. Polymer Sci., 1971, vol. 15, N 2, p. 327—329.
55. Механические свойства конструкционных полимерных материалов при эксплуатации в различных средах. Тезисы докл. на респ. науч.-техн. совещ. Львов, 1972. 292 с.
56. Коршунов И. А., Новоторов Н. Ф., Лукутцов Л. А.—В кн.: Труды по химии и химической технологии. Горький, 1970, вып. 1, с. 3—6.
57. Хохлов А. А., Павлов Н. Н., Садэ В. А.—Пласт. массы, 1976, № 10, с. 26—27.
58. Scirrow G., Joung R. R.—Polymer, 1974, vol. 15, N 12, p. 771—776.
59. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. Пер. с англ. М., Химия, 1976. 414 с.
60. Химические реакции полимеров. Пер. с англ. М., Мир, 1967, т. I, 503 с., т. II, 536 с.
61. Маллинстон Дж. Применение изделий из стеклопластиков в химических производствах. Пер. с англ. М., Химия, 1973. 240 с.
62. McDonald K. R.—Plast. South. Air., 1975, vol. 5, N 1, p. 33, 37—39.
63. Материалы в машиностроении. Справочник. М., Машиностроение, 1969. Т. 5, 544 с.
64. Reichherzer R.—Mitteilungen des Chemisches Forschungsinstituts der Wirtschaft Österreichs, 1959, Hf. 3—5; 1960, Hf. 1—5.
65. Teberge J. E. e. a.—Machine Design, 1975, vol. 47, N 4, p. 103—107.
66. Рекнер Ф. В. и др.—В кн.: Научные труды ВНИИ по применению полимерных материалов в мелнорации и водном хозяйстве. Елгава, 1975, вып. 2, с. 17—20.
67. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов. Справочник. Л., Химия, 1975. 408 с.
68. Рустамова Ж. О., Мамедов Р. И.—Пласт. массы, 1975, № 1, с. 64—65.
69. Васильева Н. В. и др.—В кн.: Труды Всесоюз. науч.-исслед. проектно-конструк. и технол. ин-та кабельной пром. М., Энергия, 1974, с. 127—140.
70. Шукин В. М. и др.—Физико-хим. мех. материалов, 1971, т. 7, № 2, с. 33—39.
71. Ремизов В. Н., Кестельман В. Н.—Труды Алтайск. политехн. ин-та, Барнаул, 1975, вып. 43, с. 51—59.
72. Физико-хим. мех. материалов, 1971, т. 7, № 2, с. 116—118; № 4, с. 84—87, 89—91.
73. Луцки В. В.—Физико-хим. мех. материалов, 1973, т. 9, № 5, с. 34—44.
74. Конструкционные полимеры/Огибалов П. М., Малинин Н. И., Нетребко В. П., Кишкин Б. П. М., Изд-во МГУ, 1972. Т. I, с. 270—289.
75. Кестельман В. Н. и др.—В кн.: О природе твердых тел. Минск, 1971, с. 224—232.
76. Миров В. Л. и др.—Коррозия химической аппаратуры. Труды МИХМ, 1975, вып. 67, с. 116—133.
77. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. 3-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1978. 384 с.

78. Полипропилен. Пер. со словац. В. А. Егорова. Л., Химия, 1967. 316 с.
79. Гордеева А. М.—Труды Лен. ин-та текст. и легк. пром., 1975, вып. 16, с. 138—141.
80. Левштейн В. А. и др.—Пласт. массы, 1975, № 7, с. 67—68.
81. Клинов И. Я. и др.—Коррозия химической аппаратуры. Труды МИХМ, 1971, вып. 37, с. 124—137.
82. Долинкин В. Н.—В кн.: Эксплуатация, модернизация и ремонт оборудования. Науч.-техн. сб., М. ЦНИИТЭнефтехим, 1971, № 1, с. 15—18.
83. Брагина А. С. и др.—В кн.: Электробытовые машины и приборы. Киев, 1970, с. 60—66.
84. Thinius K. Stabilisierung und Alterung von Plastwerkstoffen. Berlin, 1970. Bd 2, 498 S.
85. Свойства, переработка и применение пентапласта. Сб. науч. трудов. Л., ОНПО «Пластполимер», 1975. 139 с.
86. Мулин Ю. А., Ярцев И. К. Пентапласт. Л., Химия, 1975. 120 с.
87. Зотилов В. С. и др.—Хим. и нефт. машиностр., 1975, № 6, с. 29.
88. Сухов С. И., Кайзер М. Ф.—В кн.: Защита от коррозии в химической промышленности. Черкассы, Отд. НИИТЭХИМ, 1975, с. 41—50.
89. Справочник по пластическим массам. 2-е изд. М., Химия, 1975, т. 1, 447 с., т. 2, 567 с.
90. Негматов С. С., Садыков Х. У.—Сб. материалов по итогам науч.-исслед. работ Ташкент. политехн. ин-та, химико-технол. факультета за 1968 г. Ташкент, 1970, вып. 64, с. 175—178.
91. Горяинова А. В.—Труды НИИХИММАШ, 1975, вып. 69, с. 74—79; Пирогова В. А.—Там же, с. 140—145.
92. Пром. СК, 1974, № 8, с. 6—10, 13—14.
93. Кайзер М. Ф., Тарасевич Б. Н.—В кн.: Защита от коррозии в химической промышленности. М., НИИТЭХИМ, 1975, вып. 3, с. 121—125.
94. Ениколопан Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., Химия, 1968, 379 с.
95. Хохлов Л. А. и др.—Пласт. массы, 1976, № 10, с. 26—27.
96. Етинская Е. В. и др.—Физико-хим. мех. материалов, 1971, т. 7, № 4, с. 89—91.
97. Кацлах Б. Я. и др.—Пласт. массы, 1969, № 4, с. 52—54.
98. Физико-хим. мех. материалов, 1971, т. 7, с. 34—37, 98—99.
99. Салов Ю. В. и др.—В кн.: Повышение экономичности и надежности тепловых электростанций. Иваново, 1975, вып. 4, с. 124—130.
100. Красовицкий В. С.—Энергомашиностроение, 1976, № 2, с. 32—35.
101. Химически стойкие мастики, замазки и бетоны на основе терморезистивных смол/Под ред. Н. А. Мощанского. М., Стройиздат, 1968. 184 с.
102. Шевченко А. А., Власов П. В. Слоистые пластики в химических аппаратах и трубопроводах. М., Машиностроение, 1971. 208 с.
103. Романенков И. Г., Абашидзе Г. С.—Пласт. массы, 1965, № 3, с. 39—41.
104. Артеменко С. Е. и др.—В кн.: Прикладная электрохимия. Межвуз. сб. Казань, 1974, вып. 3—4, с. 89—93.
105. Махорт В. Н., Мясников А. А.—В кн.: Химическая технология. Респ. науч.-техн. сб., 1971, вып. 22, с. 112—114.
106. Макаров В. Г., Зулин В. В., Ярцев М. Г.—Пласт. массы, 1971, № 8, с. 49—51.
107. Sohnell W. R.—Plast. World, 1976, vol. 34, N 4, p. 40—42.
108. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1975. 816 с.
109. Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэферы. Пер. с англ./Под ред. Л. Н. Седова. М., Химия, 1968. 254 с.
110. Миронов Ю. В. и др.—Пласт. массы, 1972, № 2, с. 52—54.
111. Evans T. R.—Can. Chem. Process., 1970, vol. 54, N 2, p. 40—44; N 3, p. 62—64, 66.
112. Фрегер Е. Е., Цой Н. Г.—Физико-хим. мех. материалов, 1974, т. 10, № 5, с. 77—78.
113. Niemezewski B., Ruminski A.—Polimery-tworzywa wielkozastr., 1974, vol. 19, N 2, p. 90—97.
114. РЖХим, 1976, реф. 2С376.
115. Итинская Г. П. и др.—Пласт. массы, 1975, № 11, с. 50—51.
116. РЖХим, 1975, реф. 24Т217.
117. Austral. Plast. a. Rubb., 1975, vol. 26, N 8, p. 15—17.
118. Miller W. G.—Brit. Plast., 1970, vol. 43, N 6, p. 95—98.
119. Термостойкие ароматические полиамиды. М., Химия, 1975. 256 с.
120. Краснов Е. П. и др.—В кн.: Производство синтетических волокон/Под ред. В. Д. Фридмана. М., Химия, 1971. 328 с.
121. Фомичев И. А. и др.—В кн.: Технология и организация производства. Науч.-произв. сб. Киев, 1975, № 8, с. 53—56.
122. Адрова Н. А. и др.—Высокомол. соед., 1974, сер. Б, т. 16, № 9, с. 710—712.
123. Кудрявцев Г. И. и др.—Высокомол. соед., 1970, сер. А, т. 12, № 10, с. 2205—2210.
124. Fabian R. Y.—Mater. Eng., 1971, vol. 74, N 2, p. 26—31.
125. Chem. Age., 1975, vol. 111, N 2927—2928, p. 9.
126. Пласт. массы, 1971, № 7, с. 8; 1973, № 2, с. 39—42.
127. Chem-Industr.-Techn., 1975, Bd 47, N 19, S. 783—787.

ВЛИЯНИЕ АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

Эластомеры — каучуки и резины состоят из гибких макромолекул, связанных между собой поперечными связями и образующих жесткую молекулярную сетку. От пластмасс, рассмотренных в гл. III, их отличает высокоэластическое состояние, сохраняющееся во всем интервале температур эксплуатации.

Наибольшее применение нашли следующие каучуки:

Изопреновые (СКИ)	Хлоропреновые — наирит (ХП)
Бутадиеновые СКБ и СКД (стереорегулярные)	Бутилкаучук (БК)
Бутадиен - стирольные (СКС) и бутадиен-метилстирольные (СКМС)	Сульфидные — тиокولات (Т)
Этилен - пропиленовые (СКЭП и СКЭПТ)	Фторкаучуки (СКФ)
Бутадиен - нитрильные (СКН)	Кремнийорганические (СКТ, СКТВ, СКТФВ, СКТФТ)
	Уретановые (СКУ)
	Хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ)

IV.1. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

Свойства эластомеров определяются химическим строением каучука и составом резиновых смесей. В табл. IV.1 сопоставлены важнейшие свойства каучуков различного строения.

Практический интерес представляют собой эластомеры пространственного строения, которое они приобретают в процессе вулканизации под влиянием специальных

веществ — агентов вулканизации (серы, органических пероксидов, оксидов металлов).

Процесс вулканизации проводится в присутствии ускорителей и активаторов.

Вулканизацию можно осуществлять горячим или холодным способом, под давлением или при нагревании горячим воздухом, насыщенным паром или кипящей водой. При наличии функциональных групп в макромолекуле каучука вулканизация происходит только за счет высокотемпературного нагрева или радиационного облучения, без введения вулканизующих агентов. От способа вулканизации во многом зависят прочностные свойства и химическая стойкость вулканизатов. Так, термовулканизация наиритовых резин в прессе обеспечивает минимальное набухание в минеральных и органических кислотах и наименьшее изменение прочностных свойств [66].

После образования пространственной сетки в результате вулканизации каучук теряет способность растворяться в физически активных средах, он способен лишь к ограниченному набуханию. Изменяются также и такие свойства вулканизатов, как влаго- и газопроницаемость, диэлектрические показатели и другие.

Влияние вулканизационных систем и образующихся структур вулканизатов на их химическую стойкость связано с типом связей и плотностью пространственной сетки, оказывающей положительное влияние на химическую стойкость вулканизатов.

Наибольшей химической стойкостью обладают вулканизаты с поперечными углеродными связями $C-C$, несколько меньшей со связями $-C-S-C-$. По данным [1, с. 47] вулканизаты с углеродными поперечными связями набухают в 20%-ной соляной кислоте при 90°C на 8%, а с сероуглеродными на 10% и в олеиновой кислоте при 20°C на 13,5 и 16% соответственно.

Меньшей химической стойкостью обладают вулканизаты с полисульфидными $-C-S_x-C-$ и эфирными $(-C-O-C-)$ поперечными связями. Применение в качестве вулканизующих агентов оксидов металлов, образующих солевые связи, например при вулканизации наиритов, также заметно снижает их химическую стойкость. Так, в органических кислотах ненаполненные наиритовые резины, вулканизованные оксидами металлов

Таблица IV.1. Структура каучуков и характеристика свойств

Условные обозначения: 5 — отличная (высокая), 4 — хорошая, 3 — удовлетворительно

Каучук	Структурная единица	Механическая прочность*
НК	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	4/4
СКИ	$\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)=CH—CH}_2\text{—}$	4/4
СКД	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH=CH} \\ / \quad \diagdown \quad / \quad \diagdown \\ \text{CH=CH} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	3—4/2
СКЭП	$\text{—CH}_2\text{—CH(CH}_3\text{)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	3—4/2
СКС	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH(C}_6\text{H}_5\text{)—CH}_2\text{—}$	3—4/2
СКН	$\text{—CH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH(CN)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	3/2
ХП	$\text{—CH}_2\text{—CCl=CH—CH}_2\text{—}$	4/4
ПС	(Т) $\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—S—S—CH}_2\text{—} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{S} \end{array}$	2/2
БК	$\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)}_2\text{—CH}_2\text{—C(CH}_3\text{)=CH—CH}_2\text{—}$	3/3
СКУ	$\begin{array}{c} \text{—NH—C—O—(CH}_2\text{)}_n\text{—O—C—} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \end{array}$	5/5
СКТ	$\text{—Si(R)}_2\text{—O—}$	2/2
СКФ	$\text{—CF}_2\text{—CH}_2\text{—CF(CF}_3\text{)—CF}_2\text{—}$	3/3
СКТФ	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—CF}_3 \\ / \quad \diagdown \\ \text{—Si(CH}_3\text{)}_2\text{—O—Si—O—} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4
ХСПЭ	$\text{—CH}_2\text{—CHCl—CH}_2\text{—CH(SO}_2\text{Cl)—CH}_2\text{—CH}_2\text{—}$	3/3

* Числитель — наполненные, знаменатель — неаполненные вулканизаты.

Вулканизаторы

Эластичность, 2 — плохая (низкая)

Эластичность	Температура эксплуатации, °C	Озоностойкость	Маслостойкость	Химическая стойкость					
				кислоты	щелочи	растворители			спирты
						алифатические	ароматические	спирты	
5	От —60 до 70	3	2	3—4	4—5	2	2	4	
5	От —60 до 70	3	2	3—4	4—5	2	2	4	
5	От —60 до 70	3	2		4—5				
4	От —35 до 100	5	3	4—5	4—5	2	3	4	
3	От —40 до 70	3	2	3—4	4—5	2	2	4	
3	От —40 до 90	3	5	4	4—5	5	4	4	
3	От —35 до 100	4	4	4—5	4—5	4	3	5	
2	От —45 до 100	4	5	4	3	5	5	5	
3	От —30 до 110	5	2	5	5	2	2	5	
3	От —15 до 100	4	5	3—2	3—2	5	5	2	
3	От —150 до 250	4	3	2	2	3	2	5	
2	От —45 до 300	5	4	4—5	4—2	5	5	2	
3	От —60 до 150	5	5	5	5	5	5	—	
2	От —20 до 100	5	2—3	5	5	3	2—3	5	

через 5—10 сут набухают на 300—400% и теряют при этом 90% своей прочности, в то время как набухание наирита, вулканизованного тиомочевинной, не превышает 20—50%, а прочность сохраняется на 50—70% [1, с. 48]. Это, однако, справедливо только в случае действия физически, а не химически активных сред.

Высокая химическая стойкость фторкаучуков в какой-то мере также объясняется образованием при вулканизации поперечных углеродных связей. Для их структурирования используются пероксиды бензоила, дикумила и гидропероксиды, которые при нагревании разлагаются с образованием свободных радикалов. Последние, взаимодействуя с макромолекулами каучука, способствуют их сшиванию по месту двойных связей с образованием углеродных поперечных связей.

Обязательным ингредиентом резиновых смесей, за исключением специальных случаев, являются наполнители, в основном технического углерода.

Очень часто от вида наполнителя зависит химическая стойкость резин [1, с. 38—49]. Введение наполнителя в 1,5—2 раза увеличивает густоту пространственной сетки, что снижает степень набухания резины. Например, введение 30 масс. ч. технического углерода в каучук СКС на 37—40% уменьшает его набухание в бензоле и хлороформе.

Введение наполнителя улучшает химическую стойкость резины в том случае, если он не взаимодействует со средой и смачивается ею хуже, чем каучук. Гидрофильные хорошо смачиваемые наполнители типа белой сажи снижают химическую стойкость резин по отношению к полярным средам, способствуя их разрушению в тех средах, с которыми каучук вступает в химическое взаимодействие. Поэтому для эксплуатации резин в условиях контакта с минеральными кислотами рекомендуется их наполнение техническим углеродом.

При контакте с физически активными средами, даже в случае набухания в них резин, введение любого наполнителя повышает химическую стойкость, способствуя сохранению прочности резины в среде. В органических кислотах, например, можно использовать резины, наполненные белой гидрофильной сажой.

IV.2. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

Механические свойства эластомеров подробно описаны в монографиях и обзорах [1, 3—7]. Ниже рассмотрены основные механические свойства эластомеров.

IV.2.1. ВЫСОКОЭЛАСТИЧНОСТЬ

Высокоэластичность — физическое состояние высокомолекулярных соединений, характеризующееся высокой подвижностью сегментов макромолекул, стремящихся принять самые разнообразные конформации. Именно поэтому полимеры в высокоэластическом состоянии можно деформировать до огромных значений относительного удлинения, а после снятия нагрузки наблюдать значительное сокращение образца [8, с. 132—148; 9, с. 40—52; 10, с. 302].

Изменение температуры влияет на напряженное состояние полимеров. На рис. IV.1 приведена зависимость напряжения от температуры при растяжении. На этой зависимости можно выделить три области, ограниченные упругими (I), высокоэластическими (II) и необратимыми (III) деформациями и соответствующими им пределами хрупкости $\sigma_{хр}$, вынужденной эластичности $\sigma_{в}$, высокой эластичности $\sigma_{эл}$ и пластичности (текучести) $\sigma_{п}$.

IV.2.2. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

Для эластомеров характерна способность к обратимым деформациям, развивающимся медленно, с малой ско-

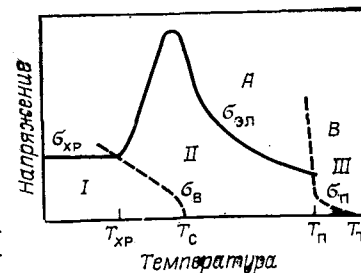


Рис. IV.1. Зависимость напряжения от температуры при растяжении.

ростью. Поэтому механические свойства эластомеров сильно зависят от времени приложения нагрузки, а при циклических деформациях — от частоты периодов. Релаксационные процессы обуславливают такие явления в резинах как ползучесть, релаксацию напряжений, механический гистерезис (различие в напряжении при постоянной деформации в периоды нагружения и разгружения, а также отставание во времени деформации от нагружения при периодическом деформировании) [4, 10—12].

Скорость ползучести при постоянном растягивающем напряжении в условиях воздействия агрессивных сред (масла, воды и др.) характеризует стойкость резин в этих средах (ГОСТ 9.065—76). Агрессивные среды влияют на релаксационные свойства эластомеров. В жидких агрессивных средах, например масле, релаксация напряжения в уплотнительном резиновом изделии является одной из причин потери им работоспособности. Деформационные свойства резин характеризуются модулем эластичности (E_σ) при растяжении (ГОСТ 210—75) или сжатии. E_σ является коэффициентом пропорциональности между напряжением и деформацией и определяется по изменению размеров (длины, ширины и толщины образца) при растяжении.

IV.2.3. ПРОЧНОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ

Прочность при растяжении σ_p (сопротивление разрыву) соответствует значению напряжения, вызывающего разрушение материала при растяжении с заданной скоростью при постоянной температуре испытания. На величину σ_p оказывают влияние природа поперечных связей, химический состав резины, густота пространственной сетки, температура и способ переработки, например шприцевание или вальцевание (от которого зависят упрочняющий эффект ориентации) и другие факторы [13, 14].

При разрыве обычно определяют относительное удлинение ϵ_p , т. е. увеличение длины образца при разрыве по отношению к исходной длине, и относительное остаточное удлинение или остаточную деформацию после разрыва, характеризующую необратимую часть общей деформации резины при растяжении, ее восстанавли-

Таблица IV.2. Механические свойства наполненных вулканизатов [9, 15, 16]

Каучук	σ_p , МПа	ϵ_p , %	$\epsilon_{ост}$, %
НК	32—40	600—850	25—35
СКИ	30—39	720—1050	25—35
СКД	20—25	400—700	4—15
СКС	23—40	560—850	12—40
СКН	25—34	450—700	10—28
СКЭП, СКЭПТ	18—28	400—700	6—25
ХП	15—22	450—550	10—20
БК	18—23,5	600—850	50—65
Тиоколы твердые	5—10	190—420	—
Тиоколы жидкие	4—6,1	460—470	—
СКФ-26	10—20	250—450	—
СКФ-32	20—30	200—300	—
СКТ, СКТФТ	4—11	200—550	4—10
Ненаполненные СКУ			
литьевые	30—60	300—650	2
вальцовые	20—40	300—650	4—28
БАК	9—11	260—350	10—16
ХСПЭ	18—24	200—320	6

ливаемость. Она может быть определена не только при растяжении, но и при сжатии (ГОСТ 265—77).

Усталостная динамическая прочность или выносливость резин при многократных сжатии (ГОСТ 266—67) или растяжении (ГОСТ 261—74), характеризуется числом циклов до разрушения образца.

Кроме перечисленных показателей существует целый ряд специфических характеристик резин: истираемость, износостойкость, сопротивление раздиру, эластичность по отскоку и другие, имеющие большое значение в зависимости от назначения резин (например, в шинах). В табл. IV.2 приведены пределы показателей прочности и деформационных свойств наполненных вулканизатов важнейших каучуков.

IV.3. СОРБЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ

В гл. I рассмотрены особенности сорбционно-диффузионных процессов в полимерах. Сорбционно-диффузионные процессы в эластомерах имеют ряд особенностей.

В эластомерах газы и пары органических жидкостей диффундируют гораздо быстрее, чем в стеклообразных полимерах. Высокие коэффициенты диффузии обусловлены большой гибкостью макромолекул в эластомерах.

Диффузия и проницаемость газов в эластомерах. Коэффициенты диффузии и проницаемости газов в эластомерах зависят от химического строения главных цепей макромолекулы, боковых групп и их взаимодействия. Эта зависимость может быть выражена количественно через температуру стеклования каучуков [18, с. 377, 19]. Ее уменьшение соответствует понижению газопроницаемости.

В эластомерах с основными цепями одинакового строения, но с различными заместителями, диффузия и проницаемость газов будет зависеть от межмолекулярного взаимодействия, которое характеризуется значениями энергии когезии. Влияние температуры стеклования и плотности энергии когезии на проницаемость каучуков по отношению к кислороду приведено в табл. IV.3.

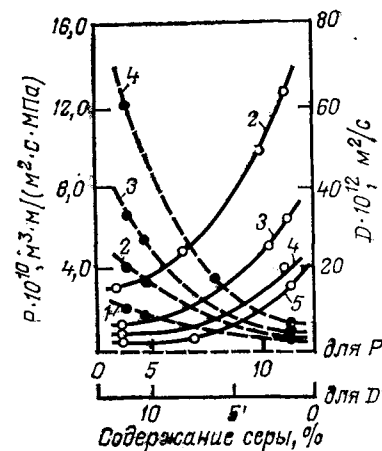
При введении в молекулы полярных заместителей ($-\text{CN}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.) наблюдается уменьшение газопроницаемости, вызываемое увеличением межмолекулярного взаимодействия в эластомерах [19].

Наличие поперечных связей уменьшает проницаемость, прежде всего за счет уменьшения коэффициента диффузии. Зависимость эта, однако, нелинейна, о чем свидетельствуют кривые рис. IV.2, характеризующие влияние содержания связанной серы в натуральном каучуке на коэффициенты диффузии и проницаемости газов.

Таблица IV.3. Влияние температуры стеклования и плотности энергии когезии каучуков на кислородопроницаемость [17, 18]

Каучук	$T_c, ^\circ\text{C}$	Плотность энергии когезии $\cdot 10^4, (\text{кДж} \cdot \text{м}^3)^{1/2}$	Кислородопроницаемость $\cdot 10^{17}, \text{м}^2/(\text{сПа})$
НК	-71	1,64	17,7
СКБ	-66	1,67	11,5—14,5
СКС-30	-61	1,70	10,3—13,0
ХП	-39	1,80	2,4—3,0
СКН	-32	1,97	1,2—4,6
БК	—	—	0,26

Рис. IV.2. Влияние содержания связанной серы в НК на коэффициенты проницаемости P и диффузии D газов:
1 — азот; 2 — метан; 3 — этан; 4 — пропан; 5 — бутан при 80°C [17, с. 93].



Наполнение резиновых смесей влияет на их проницаемость. Эффективность действия наполнителей определяется их природой и количеством. Более эффективна по сравнению с сажами, каолином и мелом молотая слюда, снижающая коэффициенты диффузии и проницаемости в 4—6 раз. В ряду сажевых наполнителей проницаемость резин БК убывает в зависимости от марки сажи в следующем порядке: ПМ-50 > ПМ-100 > ДГ-100. Она очень мало возрастает при увеличении их дозировки от 40 до 80%. Замена сажи минеральным наполнителем несколько уменьшает проницаемость этих резин [20]. Оптимальным для газопроницаемости считается введение 15—20% наполнителя (рис. IV.3) [10, 17, 21]. При увеличении его содержания до 40% проницаемость увеличивается.

Введение пластификаторов уменьшает межмолекулярное взаимодействие, повышает гибкость цепей макромолекулы, что способствует увеличению газопроницаемости. Так, проницаемость резин БК увеличивается при введении вазелинового масла [20, 22]. Коэффициенты проницаемости резин на основе различных каучуков в кислороде и диоксиде углерода приведены в табл. IV.4, а коэффициенты диффузии — в табл. IV.5.

Проникновение газов, особенно кислорода, в резины может влиять на их механические свойства. В отличие от диоксида углерода кислород вызывает резкое падение прочности резин, в частности резин на основе натурального каучука (рис. IV.4). При увеличении давления кислорода (воздуха) на резину уменьшается ее относительное удлинение при разрыве, и изменяется скорость накопления остаточной деформации.

Таблица IV.4. Коэффициенты проницаемости агрессивных газов в эластомерах на основе различных каучуков при 20—25 °С

Каучук	Р·10 ¹⁷ , м ² /(с·Па)		Литература
	O ₂	CO ₂	
НК	14,3—18	82—102	[9, 10, 15]
СКБ	11,5—11,6	97—100	[17, 21]
СКИ	15,4—15,9	95—98	[17, 21]
СКС	10,3—13,8	95—116	[10, 15, 17, 23]
СКН-18	2,6—3,1	30,5—31,5	[17, 24]
СКН-18*	1,76	0,73	[24, 25]
СКН-26	1,8—2,9	23—23,5	[10, 21, 23]
СКН-40	0,7—0,73	5,6	[10, 23]
ХП	2,4—3,0	14,8—19,5	[9, 15, 17, 24]
БК	0,34—1,3	3,9—5,2	[9, 15, 17, 24]
ПС (Т)	1,1—1,15	0,52	[23, 24]
СКТ	368—380	1582—1635	[17—21]
СКУ	0,73	9,0	[17, 25]
СКФ	1,1	5,9—6,0	[25]
СКЭП	32,2—32,8 (30 °С)	—	[25]
СКЭПТ	19,0 (30 °С)*	82*	[25]
ХСПЭ	1,6	12,0	[26]
ПСГ	0,9—0,97	3,9	[17]

* Ненаполненные вулканизаты.

Вопросам теплового старения резин и их стойкости к окислению кислородом и озоном посвящена обширная литература [9, 32—37].

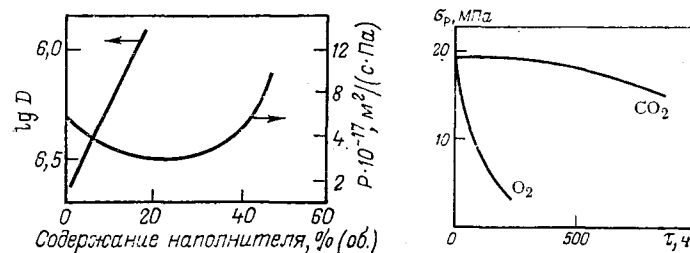


Рис. IV.3. Зависимость коэффициента диффузии и проницаемости от содержания наполнителя в системе эластомер — сажа [23].

Рис. IV.4. Влияние продолжительности выдержки в CO₂ и O₂ на прочность резины на основе НК [2, с. 41].

Таблица IV.5. Коэффициенты диффузии агрессивных газов в эластомерах на основе различных каучуков при 20—25 °С

Каучук	D·10 ¹⁰ , м ² /с		Литература
	O ₂	CO ₂	
НК	1,4—1,6	1,1—1,3	[23, 27, 28]
НК	1,94	3,7	[107]
СКБ	1,5	1,05—1,1	[21, 27]
СКИ	1,73	1,3	[21]
СКС	1,4	0,05	[21, 27]
СКН-18 и СКН-26	0,3—0,4	0,19—0,43	[21, 27]
СКН-40	0,1	—	[23]
ХП	0,43	0,27	[27, 29, 30]
БК	0,08—0,11	0,058—0,081	[9, 27, 28, 30]
ПС (Т)	0,9	—	[23]
СКТ	17—30	—	[17, 21, 27]
СКУ	0,24	0,094	[27]
СКФ	0,082	0,033	[31]
СКЭПТ*	1,5 (30°)	1,1 (30°)	[39]
ПСГ	0,081	0,055	[27]

* Ненаполненный вулканизат.

Следует отметить, что для наименее проницаемого при комнатной температуре бутилкаучука, увеличение газопроницаемости с температурой происходит значительно более интенсивно, чем для таких проницаемых каучуков как натуральный, нитрильный и др. Меньше других увеличивается проницаемость каучука ХСПЭ, стойкого к окислению, а также термостойких силокса-

Таблица IV.6. Влияние температуры на кислородопроницаемость каучуков

Каучук	Р·10 ¹⁷ , м ² /(с·Па)					Литература
	20—25 °С	50 °С	60 °С	80 °С	90 °С	
НК	14,3	—	163	214	—	[9, 31]
ХП	2,4	—	3,0—5,7	7,2	—	[9]
БК	0,99	—	13	29,6	—	[9]
СКТ	388	—	969	1530	—	[9, 35]
СКЭП (ненаполненный)	32,2 (30°)	81,9	—	151 (70°)	242	[39]
СКЭП (наполненный)	—	21,3	—	48,1	93,8	[39]

Таблица IV.7. Растворимость газов в эластомерах при 20—25 °С

Каучук	S · 10 ⁶ , м ³ /(м ³ · Па)			Литература
	O ₂	CO ₂	SO ₂	
НК	1,02—1,12	8,2—9,0	23,6	[17, 31]
СКБ	0,97	10,0	—	[21]
СКИ	1,12	9,0	—	[21]
СКС	0,91	9,2	—	[17]
СКН	0,54—0,68	12,4—14,9	—	[21, 40]
ХП	0,75	8,3	181	[17, 29]
СКС	1,26	4,3	—	[17, 21]
СКЭПТ*	1,3 (30°)	7,1 (30°)	—	[39]
СКФ	1,33—1,37	18,2	—	[31]
БК	1,2	—	—	[9, 31]

* Ненаполненный.

новых каучуков, хотя абсолютные значения их газопроницаемости остаются максимальными (табл. IV.6).

Давление газа также оказывает влияние на проницаемость резин, уменьшая или увеличивая ее, в зависимости от природы газа и каучука.

Растворимость газов в эластомерах. Коэффициенты растворимости S зависят от полярности газа и каучука [32]. Например, неполярный кислород лучше растворяется в неполярных каучуках (НК, СКЭПТ), чем в полярных (СКН, ХП) (табл. IV.7).

Значительно лучше других газов в каучуках растворяется диоксид углерода. На 1,5—2 порядка выше других газов растворимость диоксида серы в резинах на основе натурального и хлоропренового каучуков.

IV.4. ДЕЙСТВИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД НА ЭЛАСТОМЕРЫ

Величина сорбции органических сред эластомерами определяется параметрами растворимости и величинами энергии когезии. Последняя связана с параметром растворимости δ соотношением: $\delta = C^{1/2}$, где C — плотность энергии когезии.

Практически важными параметрами являются проницаемость эластомеров по отношению к органическим средам и степень набухания в них. Например, фреоно-

проницаемость резин иллюстрируется данными табл. IV.8. Проницаемость одних и тех же каучуков по отношению к разным фреонам резко различна. Объясняется это различной полярностью фреонов. Так, неполярный бутилкаучук менее проницаем для полярных фреонов-22 и -142, чем для неполярного фреона-12. Скорость сорбции органических сред эластомерами (набухание) в начальной стадии достигает максимума, затем становится постоянной или несколько снижается, если одновременно протекают релаксационные процессы. Исключение составляет полиизобутилен [41], степень сорбции которого в бензине, гептане и бензоле после максимума с течением времени понижается до нуля. В табл. IV.9 и IV.10 представлены величины набухания и изменения механических свойств резин на основе различных каучуков в органических соединениях разных классов, характеризующие коэффициентами стойкости.

Процессы набухания эластомеров в растворителях зависят, в первую очередь, от соответствия их параметров растворимости, и, связанной с ней, плотностью энергии когезии.

Процесс набухания может вызывать необратимые изменения механических свойств эластомеров за счет ослабления межмолекулярных связей [45]. По мнению Ю. С. Зуева между степенью набухания и прочностью резин существует следующая зависимость. При малой степени набухания преобладает положительное влияние гибкости цепей, способствующее ориентации, и прочность повышается. Если же эффект повышения гибкости цепей — незначителен, то превалирует понижение прочности [1, с. 91].

В какой-то мере подобная зависимость подтверждается данными табл. IV.9 и IV.10.

Долговечность ненапряженных резин уменьшается тем значительнее, чем больше они набухают. При набухании резин в водных средах в напряженном состоянии (НК, ХП), оказалось, что, наоборот, долговечность их при набухании возрастает. Ю. С. Зуев объясняет это явление облегчением накопления остаточной деформации при увеличении степени набухания, что приводит к уменьшению действующего напряжения (в режиме постоянной деформации), и, следовательно, к повышению долговечности [1, с. 171].

Таблица IV.8. Фреонпроницаемость резин на основе различных каучуков (в скобках данные для паров)

Каучук	Показатели*	Фреон-12	Фреон-22	Фреон-113	Фреон-142	Литература
СКБМ	$P \cdot 10^{14}$	0,82	1,2	—	0,86	[34, 42]
СКД	$P \cdot 10^{14}$	1,2	1,4	—	0,57—1,8	[26, 34]
СКИ	$P \cdot 10^{14}$	1,0	0,78—0,85	—	0,3—0,35	[34, 42]
СКМС-10	$P \cdot 10^{14**}$	0,28	0,4—0,56	22	0,23	[42, 43]
СКМС-10	$D \cdot 10^{12}$	2,0 (30)	17,5 (77)	13,7	—	[43, 44]
СКМС-10	$S \cdot 10^4$	(8,6)	(4,0)	160	—	[43]
СКМС-30	$P \cdot 10^{14**}$	1,8	1,2	11,5	—	[43]
СКМС-30	$D \cdot 10^{12}$	(23)	(32)	12,1	—	[43]
СКМС-30	$S \cdot 10^4$	(7,7)	(3,8)	100	—	[43]
СКМС-50	$P \cdot 10^{15}$	0,43	2,6	—	0,76	[34, 42]
СКС-30	$P \cdot 10^{15}$	0,9—2,9	(3,0)	—	2,3	То же
СКН-18	$P \cdot 10^{14**}$	0,08—0,088	3,0 (15,8)	1,8	0,73	[34, 42, 43]
		(0,46)				
СКН-18	$D \cdot 10^{12}$	0,63 (7,9)	6,6 (88)	2,8	—	[43, 44]
СКН-18	$S \cdot 10^4$	(5,8)	(17,7)	60	—	[43]
СКН-26	$P \cdot 10^{14**}$	0,02 (0,13)	3,3 (16,5)	0,4	0,4—0,47	[1, 34]
СКН-26	$D \cdot 10^{12}$	0,21 (2,8)	2,3 (48)	1,0	—	[43, 44]

СКН-26	$S \cdot 10^4$	(4,5)	(34,5)	40	—	[43]
СКН-40	$P \cdot 10^{15**}$	0,01 (0,08)	38 (125)	1,0	0,6	[1, 34, 43]
СКН-40	$D \cdot 10^{12}$	(0,2)	(32)	0,8	—	[43]
СКН-40	$S \cdot 10^4$	(3,7)	(38,8)	10	—	[43]
Наирит	$P \cdot 10^{15}$	0,21	1,1	—	0,72	[26, 34]
	$D \cdot 10^{12}$	0,4 (2,8)	4,7 (17)	1,4	—	[43, 44]
БК	$P \cdot 10^{15}$	2,1	0,22	—	0,23	[1, 26, 34]
СКЭП	$P \cdot 10^{15}$	10	2,1	—	2,0—3,2	[26, 34]
СКЭП	$D \cdot 10^{12}$	1,2	12,4	—	—	[44]
СКФ	$P \cdot 10^{14}$	0,063	1,1—1,6	—	2,2	[26, 34]
	$D \cdot 10^{12}$	(3,3)	(30)	1,2	—	[43]
СКТФТ	$P \cdot 10^{14}$	8,4	12	—	14—21	[34, 42]
ХСПЭ	$P \cdot 10^{16}$	1,0	10	—	2,4—8,0	[26, 34]
	$D \cdot 10^{12}$	(1,8)	(9,0)	1,3	—	[43]

* Коэффициент диффузии D измеряется в $\text{м}^2/\text{с}$; коэффициент газопроницаемости P — в $\text{м}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$; коэффициент растворимости S — в $\text{м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{Па})$.

** Коэффициент проницаемости P измеряется в $\text{кг}/(\text{с} \cdot \text{м} \cdot \text{Па})$.

Таблица IV.9. Степень набухания и коэффициенты стойкости резин на основе различных каучуков в углеводородах и нефтепродуктах

Каучук	Показатель	Изо-октан	Бензин	Бензол	Сти-рол	Толуол	Нитро-бензол	Дихлор-этан	Три-хлор-этилен
СКИ+СКД	Степень набухания, % K_p/K_e , %	—	52 29/42	79 28/50	—	108 15/45	—	52 62/55	190 28/45
СКМС	Степень набухания, % K_p/K_e , %	17 23/47	53 12/26	92—136 10/28	—	180 3,3	—	60—110 14/28	170 38/57
СКН-18	Степень набухания, % K_p/K_e , %	—	5,2—24 80/75	62 42/56	—	93 30/54	—	67—88 38/62	—
СКН-40	Степень набухания, %** K_p/K_e , %	0,9 97/110	0,5—1,0 97/100	40/0,5 57/59	58 46/55	40/0,04 81/80	—	72—90 36/32	58 78/72
ХП (наирит)	Степень набухания, % K_p/K_e , %	29* 57/46	7,5 81/74	74—310 39/59	—	107—300 0,0/24	—	103—106 83/74	115 51/88
БК	Степень набухания, % K_p/K_e , %	—	98—120 10/25	57—136 15/35	—	123 5/29	6 14/90	29 34/67	215 35/43
СКЭП	Степень набухания, % K_p/K_e , %	54	83	38—110	51—62	84—125 28—33 25—47	5—11 61—100 71—100	13 84/100	67 82/79
СКЭПТ	Степень набухания, % K_p/K_e , %	42/60 50—63 54/110	31/55 82—68 21/64	62/79 41—115 26/57	41/66 63—70 45/98	98 20/45	6 100/140	15—16 89 48—100	65 79/100

Продолжение табл. IV.9

Каучук	Показатель	Хлоро-форм	Мети-лен-хлорид	Хлор-бен-зол	Тетра-хлорид углерода	Тетра-хлор-эти-лен	Масла		Литература
							АМГ-10	вазели-новое	
СКИ+СКД	Степень набухания, % K_p/K_e , %	—	90 80/88	128 7/26	103—130 18/41	320 20/34	64,5 30/50	62,3 49/56	56 40/68
СКМС	Степень набухания, % K_p/K_e , %	—	146 61/52	236 3/15	211—290 3/14	365 2/15	55 16/20	44,6 36/41	34 71/43
СКН-18	Степень набухания, % K_p/K_e , %	—	99 83/83	110 31/34	112 51/60	101 45/64	0,5 90/123*	8,0 97/110	0,8 96/77
СКН-40	Степень набухания, %** K_p/K_e , %	—	72 74/60	92 22/38	30—34 86/75	23 86/72	—1,0 93/95	0,9 98/94*	0,9 100/74
ХП (наирит)	Степень набухания, % K_p/K_e , %	380	120	138	101—111 33/40	250 1/43	3,8 97/74	11—43 108—77*	3,0 95/92
БК	Степень набухания, % K_p/K_e , %	—	69 81/85	153 15/22	240 7/20	230 4/21	130 11/26	32,4 51/68	— [51] [46]
СКЭП	Степень набухания, % K_p/K_e , %	135	43	97	118—420	192	83	72—97 45—58	73 [39]
СКЭПТ	Степень набухания, % K_p/K_e , %	72/80 300	73/83 42	25/47 116	39/46 166—400 18/45	28/43 210 1/33	33/43 71 26/48	40/53 79 41/110	[46, 49] [39, 51] [46, 49]

Каучук	Показатель	Изо-октан	Бензин	Бензол	Стирол	Толу-ол	Нитро-бензол	Дихлор-этан	Трихлор-этилен
СКФ	Степень набухания, %	0,1—1,1**	9—21	6—20	1,5—9	3—20	15	10—11	2—15
	K_p/K_e , %	42/76	80—91 60—118	59—85 113—125	73—78 107—130	96/133	53—61 100—124	61—88 96—113	61—88 96—113
СКУ	Степень набухания, %	0,65*	0,1—1,4	38—80	16,8**	26	—	—	74—75
	K_p/K_e , %	935*	107—125	75—93	716*	78	—	—	54—90
ПС (тиокол)	Степень набухания, %	—	0,1—0,7	30—114	—	24—79	—	175—230	—
СКТ	Степень набухания, %	150—200	98—147	12—152	—	169—200	—	201	—
СКТФТ	Степень набухания, %	10—15	—	15	—	26	—	—	—

Продолжение табл. IV.9

Каучук	Показатель	Хлоро-форм	Метилен-хлорид	Хлор-бензол	Тетра-хлорид углерода	Тетра-хлор-этилен	Масла			Лите-ратура
							АМГ-10	вазелиновое	веретенное	
СКФ	Степень набухания, %	11—31	14—29	1,5; 18—30	1—10	0,5—0,6	0,0	0,0	0,1	[39, 46]
	K_p/K_e , %	—	31—39 67—100	83 110—136	61—100 100—130	69—93 82—102	76—97 51—130	74—98 75—120	76—97 1,3—1,4	[31, 49]
СКУ	Степень набухания, %	249	—	—	32	—	—	—	—	[39, 52]
	K_p/K_e , %	25	—	—	90	—	—	—	—	[39, 52]
ПС (тиокол)	Степень набухания, %	—	—	—	20—48	—	—	—	—	[39]
СКТ	Степень набухания, %	—	—	58	215—276	—	—	27—667*	—	[39, 50—53]
СКТФТ	Степень набухания, %	—	—	—	21—31	—	—	97*	—	[39, 53]

* Для уплотнительной резины $K_{сж}$ 40% в АМГ-10, 53% в вазелиновом масле для СКН-40 и 28% для нафита [47].
 ** В знаменателе значения коэффициента диффузии D в $\text{м}^2/\text{с} \cdot 10^{-10}$, по данным [48], в ксилоле $D=0,16-0,3 \cdot 10^{-10}$, в кумоле $0,01 \cdot 10^{-10}$.

* По данным [2], степень набухания 17%.

** Степень набухания в гексане 2—5% [39], в бутadiене 15% и $K_p=49\%$ [31].

* В бутане [52].

** В ксилоле [52].

* Турбинное и дизельное масла.

Таблица IV.10. Степень набухания и коэффициенты стойкости резин на основе различных каучуков в органических средах

Каучук	Показатель	Амины		Кетоны			Спирты		
		анилин	диэтил- ноламин*	ацетон	метил этилкетон	цикло- гекса- нон	бутил- ловый	этиловый	этилен- гликоль
СКИ+ +СКД	Степень набухания, %	7	0,6	4,6	18,9	—	8,3	1,75	—0,21
	K_p/K_e , %	100/96	99/82	82/89	59/69	—	52/65	63/54	50/60
СКМС	Степень набухания, %	12—15	1,3—2,3	—0,6	17,4	—	2,4	—1,3	—1,3
	K_p/K_e , %	66/72	114/110	78/83	29/17	—	77/50	86/59	84/50
СКН-18	Степень набухания, %	69—71	7,3	23	44	—	8,7	5,0	—1,9
	K_p/K_e , %	40/37	124/73	73/72	57/63	—	98/106	106/74	119/98
СКН-40	Степень набухания, %	121*	5,8	31***	47***	—	5,1; 0,3	—1,2	—0,3
	K_p/K_e , %	24/72*	137/70	50/44	35/41	—	108— 74/93	100/75	115/120
ХП (наирит)	Степень набухания, %	65	5,2— 7,3**	6,5—29	30—76	—	0,8—6,0	4—9	2,0—4,6
	K_p/K_e , %	29/92*	122/82	86/89	56/66	—	66—93/97	82—92/ 85; 82	96/112
БК	Степень набухания, %	10*	0,9	—	6,7	8—23	1,0—4,2	1,0	—0,3
	K_p/K_e , %	80/110*	123/101	—	64/78	—	44— 100/103	89/83	130/88
СКЭП	Степень набухания, %	5,5	0,3	0,5—3,0	4,7—6	12,6	3,0	0,5—1,8	—0,5; 1
	K_p/K_e , %	89/96	127/50**	84— 96/75— 120	66—92 70—91	87/79	94/50	102/98	85/132

Продолжение табл. IV.10

Каучук	Показатель	Спирты		Простые эфиры		Сложные эфиры			Лите- ратура
		глицерин	фенол	диоксан	диэтил- ловый	амид- ацетат	диоктил- фталат	этил- ацетат	
СКИ+СКД	Степень набухания, % K_p/K_e , %	0,05 87/72	—	42 45/55	56	40	23	28	[46]
СКМС	Степень набухания, % K_p/K_e , %	0,19 110/51	—	110 110/25	58	29/44	66/70	54/60	[46]
СКН-18	Степень набухания, % K_p/K_e , %	—0,6 50—130/ 105; 84	—	85 44/70	26	20/15	12/29	11/25	[46]
СКН-40	Степень набухания, % K_p/K_e , %	0,3 163/93	—	63 39/55	5	55/63	43/35	48/68	[46]
ХП (наирит)	Степень набухания, % K_p/K_e , %	1,0—2,7 126/105	—	83 26/56	26—64	22—110	82—120	30—75	[1, 46]
БК	Степень набухания, % K_p/K_e , %	—0,6 125/98	—	11 66/76	—	110/57	34/47	61/37	[46]
СКЭП	Степень набухания, % K_p/K_e , %	0,2 105/150	0,0 86/78	11 92/107	—	28	0,9	10	[46]
						9/43	105/94	54/66	[46]
						13	3,5—11	7	[46]
						26/81	101/93— —89/95	96/86	[39]

Каучук	Показатель	Амины		Кетоны			Спирты		
		анилин	диэтанол-амин*	ацетон	метил-этил-кетон	цикло-гексанон	бутил-ловый	этиловый	этилен-гликоль
СКЭПТ	Степень набухания, %	7,5*	1—3	3	4,6	12,6	2,6	1—5	0,12—1
	K_p/K_e , %	91/78*	89/98	—	78/85	82/86	81/82	106/91	66/44
СКФ	Степень набухания, %	0,9—3	11—17	57—74	67—79	—	2,2—3	1—2,4	0,15—5
	K_p/K_e , %	100—117	60—103	10—16	—	—	81—97	70—97	84—1,2
СКУ	Степень набухания, %	86	47—96	26—38	—	—	78—97	106—150	83—114
	K_p/K_e , %	—	—	39—85	—	53	—	8,4	—
ПС (тиокол)	Степень набухания, %	—	—	43—60/—	—	35/—	—	46/—	—
	K_p/K_e , %	—	—	12—20	—	40—130	—	0—5	—
СКТ	Степень набухания, %	6,5	—	15—17	—	38	26,3	2—10,3	1,0
СКТФТ	Степень набухания, %	—	—	≥150	—	—	—	5,0	1,0

Продолжение табл. IV.10

Каучук	Показатель	Спирты		Простые эфиры		Сложные эфиры			Литера-тура
		глицерин	фенол	диоксан	диэтил-ловый	амил-ацетат	диоктил-фталат	этил-ацетат	
СКЭПТ	Степень набухания, %	0,1	—	11	45	17	4,5—5	8	[46]
	K_p/K_e , %	95/50	—	81/85	—	24/36	103/88	66/52	[39]
СКФ	Степень набухания, %	0,02—1,6	24—50	58—98	27—118	50—84	11—20	88—110	[46]
	K_p/K_e , %	100—115	57—89	5—12	—	8—16	55/65—86	10/3—2	[31, 39]
СКУ	Степень набухания, %	80—104	—	11—46	—	14—44	—	—	[39]
	K_p/K_e , %	—	Раство-ряется	—	—	14,5	—	30—38	[39]
ПС (тиокол)	Степень набухания, %	—	—	—	—	61/—	—	61/—	[41]
	K_p/K_e , %	—	—	100—150	—	—	6—8	15—25	[39]
СКТ	Степень набухания, %	0,6	2,8	38	—	—	40	110	[39, 50, 53]
СКТФТ	Степень набухания, %	—	—	—	—	—	39	—	[39, 53]

* Для диэтианоламина и спиртов при 70 °С. для глицерина при 100 °С [46].

** В триэтианоламинне степень набухания наирита 65% [2], изменение механических свойств СКЭП: $K_p=78$, $K_e=80$ [39].*** Коэффициент диффузии $D=0,3 \cdot 10^{-10}$ м²/с [48].

При исследовании работоспособности уплотнительных резин СКТФТ-50 в условиях воздействия на них силоксановых жидкостей [54] было установлено, что при степени набухания резины 25—30% возникают дополнительные напряжения, которые активируют процесс деградации макромолекул и химическую релаксацию резины. Снижение степени набухания до 8—10% увеличивает продолжительность герметизирующей способности резины, которая даже несколько возрастает в результате повышения контактного давления при малом набухании.

IV.5. ДЕЙСТВИЕ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ЭЛАСТОМЕРЫ

IV.5.1. ВОДОСТОЙКОСТЬ

Способность эластомеров сохранять свои свойства при длительном действии воды или влажного воздуха (паров воды) характеризуется влагостойкостью.

Эластомеры сорбируют воду, как правило, в меньшей степени, чем пластмассы. Так, при определении двумя разными методами, значения коэффициентов влагопроницаемости хлоропренового каучука оказались равными $0,37 \cdot 10^{-15}$ и $0,38 \cdot 10^{-16}$, а для резин на основе смеси натурального и бутадиенового каучуков $0,52 \cdot 10^{-16}$ и $0,14 \cdot 10^{-15}$ кг/(с·м·Па), им соответствовали коэффициенты диффузии $5,5 \cdot 10^{-12}$ и $2,5 \cdot 10^{-10}$ и $2 \cdot 10^{-10}$ и $11,6 \cdot 10^{-11}$ м²/с [55]. Для резины СКМС проницаемость воды при 50 °С составила $2,5 \cdot 10^{-15}$ кг/(с·м·Па) [34, с. 193].

В табл. IV.11 представлены величины сорбции и показатели изменения механических свойств резин на основе различных каучуков в воде при комнатной и повышенной температурах. Они показывают, что кроме натурального и хлоропренового каучуков повышение температуры в пределах термостойкости резин не влияет или очень мало влияет на показатели их влагостойкости.

Кинетика сорбции воды характеризуется наиболее резким увеличением сорбции в начальный период, после чего она или плавно возрастает или не изменяется совсем. Исключение составляют натуральный и хлоропреновый каучуки (рис. IV.5).

Таблица IV.11. Влагостойкость резин на основе различных каучуков

Каучук	Водопоглощение, %		К _р	К _з	К _р		К _з	Литература	
	70—75 °С				20—25 °С				70—75 °С
	20—25 °С	70—75 °С			20—25 °С	70—75 °С			
НК	0,03—4,4	10—12	88	—	—	89 (при 60°)	—	[1, 56, 57]	
СКИ	0,5—1,0	1,0—1,1*	—	—	—	—	—	[57, 58]	
СКД	0,05	0,4	—	—	—	100	84	[1]	
СКИ + СКД	—	1,0	—	—	—	—	—	[46]	
СКС	0,02—1,0	0,3—1,9	—	—	—	—	—	[1, 56, 57]	
СКМС	—	1,7	—	—	—	82	62	[46]	
СКН-18	0,05—6,0	0,9—13	—	—	—	94	86	[1, 46, 57]	
СКН-26	2—6	7**	—	—	—	90**	—	[59, 60]	
СКН-40	2,8—4,0	1,8—9,0	—	—	—	102	76	[46, 56, 57]	
ХП	0,6—10	11—49	84—88	—	—	97	70**	[46, 57, 61]	
БК	0,4—0,6	1,1—1,3;	—	—	—	100;	90;	[46, 57, 60]	
		5**	—	—	—	100**	100**		
СКЭП	0,5—3,0	1—1,3;	—	—	—	100;	100;	[46, 57, 60]	
		0,0**	—	—	—	100**	100**		
СКЭПТ	3,0	1,3	—	—	—	106	121	[46]	
СКФ	—	1,1—2,1	—	—	—	62—75	67—145	[34, 46]	
			90	—	—	51 (при 175°)	—		
СКУ	0,9—2,1	—	—	—	—	—	—		
СКТ	7,1*	4**	—	—	—	42**	60**	[52]	
СКТФТ	—	3	—	—	—	—	—	[56, 60]	

* При 100 °С сорбция 3%.

** В перегретой воде при 160 °С. [60].

*** Для уплотнительной резины А_{сж} = 30% [61].

** Время экспозиции 1 год [56].

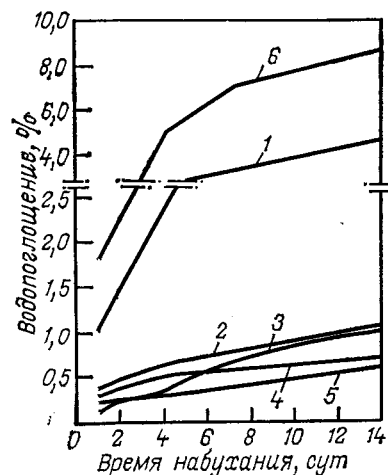


Рис. IV.5. Кинетика водопоглощения:
1 — НК; 2 — СКС; 3 — СКИ; 4 — СКЭП; 5 — БК; 6 — ХП (наирит) при 20 °С.

Такая же закономерность была установлена и Кусовым с сотр. [56] при многолетних испытаниях резин на влагостойкость. За 4 года (по сравнению с данными за 1 год) сорбция воды резинами СКН-18, СКН-26, СКН-40, СКТ и СКС-30-1 возросла менее чем в 1,5

раза, а резинами на натуральном и хлоропреновом каучуках более чем в 2 раза. При наполнении последних сажей ДГ-100 показатели их влагостойкости за этот срок оказались в значительной мере стабильнее. Последнее обстоятельство доказывает насколько велико влияние ингредиентов резиновых смесей на их влагостойкость.

При использовании резин для уплотнений следует учитывать влияние воды на релаксацию напряжений в них. Вода ускоряет релаксационные процессы, как это было показано на примере нитрильных резин [55]. Влияние это осложняется окислительными процессами, обусловленными растворенным в воде кислородом.

IV.5.2. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ ЭЛАСТОМЕРОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Водные растворы неорганических кислот, щелочей, солей и органических кислот могут вызывать процессы деструкции и структурирования эластомеров. Химическое взаимодействие эластомера с агрессивной средой обязательно приводит к изменению его свойств: прочностных и деформационных свойств, твердости, ползучести и др. Показатели этих изменений имеют большое значение при использовании эластомеров для антикоррозионной защиты. Определяя сопротивление разрыву и удлинение

после воздействия на эластомер агрессивной среды (ГОСТ 9030—74), а также скорость ползучести и долговечность (ГОСТ 9.065—76), можно оценить химическую стойкость эластомеров.

На практике не всегда наблюдается корреляция между величиной сорбции агрессивной среды и степенью изменения механических свойств. Так, по данным работы [46] сильные минеральные кислоты (10%-ная азотная, 60%-ная серная при 70 °С) вызывают значительные — до 50% изменения прочности резин на основе СКН при сравнительно небольшой (1,6—13%) сорбции. При действии борной и уксусной кислот многие резины (ХП, СКМС, СКЭП), наоборот, сильно набухают (на 32—81%), но их прочность сохраняется на 71—84%.

В менее агрессивных средах, например 10%-ном бихромате калия, наблюдается совпадение; незначительная сорбция (до 2%) резин соответствует умеренным изменениям их механических свойств, сохраняющихся на 75—80% [46]. Подобную взаимосвязь отмечает Зувев [3, с. 54] для некоторых эластомеров в органических кислотах. В табл. IV.12 приводятся коэффициенты стойкости резин в агрессивных средах по изменению сопротивления разрыву и относительного удлинения (величины сорбции в этих средах не приводятся).

Данные табл. IV.12 позволяют сделать некоторые обобщения в отношении химической стойкости резин в агрессивных средах.

Максимальной химической стойкостью во всех средах, за исключением олеиновой кислоты, обладают резины на основе БК и СКЭП. Несколько больше изменяются свойства резин СКФ, особенно относительное удлинение при разрыве. В щелочных растворах и сильных кислотах средних концентраций (60%-ная серная, 20%-ные соляная и уксусная кислоты), а также в слабых кислотах (борная, кремнефтористоводородная кислоты) изменения механических свойств резин незначительны. Последнее обстоятельство очень важно при их антикоррозионном использовании, так как именно растворы кислот средней концентрации наиболее опасны для оборудования из углеродистой стали.

Большинство резин не стойки к окислению. Поэтому по мере увеличения концентрации кислот (азотная, сер-

Таблица IV.12. Влияние агрессивных сред на механические свойства

Среда	Темпе- ратура, °С	Время экспо- зиции, сут	Коэффициенты	
			НК и СИ	
			К _р	К _е
Кислоты				
Азотная кислота				
5%-ная	20	7	95	86
10%-ная	70	7	71*	75*
30%-ная	20	7	—	—
56—96%-ная	20	7÷10	—	—
Борная кислота, 10%-ная	70	7	—	—
Кремнефтористоводородная кислота, 27%-ная	70	7	—	—
Серная кислота				
30—40%-ная	20	22÷42	77—97	79—92
60%-ная	20	7÷42	89	95
80—98%-ная	20	7÷28	—	—
Соляная кислота				
10—20%-ная	20	7÷33	86—99	94—101
35—37%-ная	20	7÷10	—	—
Фосфорная кислота, экстр- рактионная	85—100	7÷42	35	60—68
Фтористоводородная кисло- та, 34%-ная	20	7	—	—
Хромовая кислота, 10%-ная	20	7	—	—
Муравьиная кислота, 85%- ная	60	10	—	—
Олеиновая кислота, 100%- ная	20	7	—	—
Уксусная кислота				
20%-ная	20	7—10	79	79
ледяная	20	7—10	—	—
Щавелевая кислота, 10%-ная	20	7	40— 100 ^{10*}	42— 75 ^{10*}
Основания, соли и другие среды				
Едкий натр (едкое кали), 40—50%-ный	90—100	7÷≥10	—	—
Калия бихромат, 10%-ный	70	7	—	—
Меди сульфат, насыщ.	60—70	7	—	—
Аммония хлорид, 30%-ный	70	7	—	—
Натрия хлорид, 30%-ный	90	21	—	—
Пероксид водорода, 30%-ный	20	7	—	—

резин на основе различных каучуков

стойкости		СКМС (СКС)		СКН-18		СКН-40	
СИ+СКД							
K _p	K _e	K _p	K _e	K _p	K _e	K _p	K _e
95	87	102	93	98	79	—	—
Разруша- ются	52	63	60	45	49	67	
77	65	—	—	63	76	—	—
100	71	76	79	87	94	75	87
81	63	99—110	57—90	100	110	100	77
—	—	93	96	100— 125 ^{9*}	40—43 ^{9*}	104	93
100	100	98	92	100	110	89—101	72—150
—	—	—	—	—	—	Разрушаются	
57	66	105	83	98	125	102	70—83
48	41	155	27	103	78	92—110	41
—	—	—	—	89	100	108	63
44	47	110	83	81	94	93	79
—	—	—	—	—	—	—	—
42	34	75	88	100	67	102	54
25	48	13	25	87	70	100	90
27	57	94	101	84	109	88	98
—	—	72	61	90	86	79	130
68	69	115	41	100	78	109	82
95—96	79—93	100	83	100	78	125	59
95	86	115	80	107	125	117	90
77—86	70—95	113	83	92	58	86	72
67	77	107	76	98	75	102	93
50	24	52	28	103	82	81	67
82	85	119	95	85	119	98	91

Среда	Коэффициенты			
	ХП		БК	
	K_p	K_e	K_p	K_e
Кислоты				
Азотная кислота				
5%-ная	114	90	—	—
10%-ная	Разрушаются			
30%-ная	113**	85**	92	117
56—96%-ная	—	—	105**	94**
Борная кислота, 10%-ная	100	73	92—100	94—102
Кремнефтористоводородная кислота, 27%-ная	—	—	110	100
Серная кислота			100	86
30—40%-ная	100 ^{3*}	75 ^{3*}	103	102
60%-ная	—	—	101 ^{4*}	88 ^{4*}
80—98%-ная	—	—	108 ^{5*}	86 ^{5*}
Соляная кислота				
10—20%-ная	—	—	95—	96 ^{4*}
35—37%-ная	80—	90—	101—104	91—98
Фосфорная кислота, экстремальная	103 ^{6*}	102 ^{6*}	100 ^{4*}	—
Фтористоводородная кислота, 34%-ная	74—	80—84 ^{4*}	—	—
Хромовая кислота, 10%-ная	108 ^{4*}	—	94	85
Муравьиная кислота, 85%-ная	100	115	100	100
Олеиновая кислота, 100%-ная	28 ^{8*}	48 ^{8*}	9	19
Уксусная кислота	100	64	95—100	92—96
20%-ная	73	37	—	—
ледяная	62 ^{8*}	57 ^{8*}	98 ^{4*}	99 ^{4*}
Щавелевая кислота, 10%-ная	89—100	86—104	100	90
Основания, соли и другие среды				
Едкий натр (едкое кали), 40—50%-ный	87—105	60—67	96	87
Калия бихромат, 10%-ный	101	84	100	102
Меди сульфат, насыщ.	106	85	98	96

стойкости		СКЭПТ		СКФ		Литература
СКЭП		K _p	K _ε	K _p	K _ε	
K _p	K _ε					
—	—	—	—	—	—	[46, 58]
Разрушаются	—	7	44	72—85	85—122	[46]
100	114	92	76	70—100	53—100	[1, 46]
50—80	120—130	77—100	90—95	73—92	41—118	[31, 46]
100	100	93	70	57—74	74—150	[46]
100	110	100	100	65—100	110—170	[46]
98	89	—	—	—	—	[39, 58, 62]
99—100	100—103	—	—	80—85	62—120	[46, 62]
97	49	98 ^{5*}	70 ^{5*}	61—88	54—100	[31, 46, 62, 63]
112	122	97—102	86—96	76—78	55—150	[46, 58, 62]
85—104	110—118	88—97	71—94	74—86 ^{7*}	107—110	[31, 46, 62, 64]
—	—	95	97	77—120	100—117	[31, 39, 46, 63]
98	97	104	122	35—98	70—150	[31, 46]
112	88	76	56	75—83	83—105	[46]
80	114	96	93	12—67	43—120	[46]
28	44	19	62	60—100	41—120	[46]
100	119	89—92	88—112	52—72	70—120	[46, 58, 62]
71—75	84—110	44—97	87—98	0—10	0—30	[46]
109	120	100	81	66—100 ^{10*}	54—144	[46, 60]
92—110	94—105	92—100	78—94	75—105	104	[46, 64, 65]
100	102	90	125	60—83	23—135	[46]
96	105	106	125	40—102	70—185	[46, 58]

Среда	Коэффициенты			
	ХП		БК	
	K_p	K_e	K_p	K_e
Аммония хлорид, 30%-ный	102	103	83	100
Натрия хлорид, 30%-ный	103	57	92	70
Пероксид водорода, 30%-ный	102	83	83	104

* При 20 °С за 42 сут [58]; за 25 сут $K_p=39\%$ [1].

** При 50 °С для резин ХП и БК коэффициенты $K_p=43$ и 89%, $K_e=58$ и

34 При 110 °С за 8 сут.

*** При 75 °С в 70%-ной серной, 20%-ной соляной, 75%-ной фосфорной и

ветственно.

5* Только в 80%-ной кислоте, в более концентрированной — нестойки [46,

6* За 60 сут [64] и при 50 °С за 33 сут [39].

7* При 43 °С за 365 сут и при 70 °С за 7 сут [3].

8* Для ненаполненных наиритов в зависимости от их марки и режима вул

K_p колеблется от 24—58 до 90% [66].

9* Данные для полутвердых резин на основе каучука СКН-26М при 80—

фиценты $K_p=75$, $K_e=43\%$, а в гидроксиде аммония при 50 °С они равны 78

10* Резины с разными наполнителями.

ная) усиливаются процессы термоокислительной деструкции, приводящие в конечном итоге к разрушению резин. Наиболее устойчивыми в этих кислотах являются эластомеры, не имеющие двойных связей в макромолекулах (например, БК, СКЭП, СКФ).

Вулканизаты ХСПЭ стойки в концентрированных окислительных кислотах: азотной, хромовой и серной, в гипохлорите натрия, диоксиде хлора (до 70 °С), в 30%-ном пероксиде водорода при 100 °С. В 68%-ной азотной кислоте, например, относительное удлинение резин ХСПЭ не изменяется совсем, а прочность сохраняется на 73% [65].

Для резин СКУ в табл. IV.12 данные не приводятся, так как они более устойчивы в растворителях, чем в водных средах, в которых они подвергаются гидролизу.

Химическая стойкость твердых резин несколько выше, чем мягких. Это обусловлено большей степенью сшивания при вулканизации и более густой пространственной сеткой. В то же время повышенное содержание серы в твердых резинах способствует протеканию про-

Стойкости		СКЭПТ		СКФ		Литература
СКЭП						
K_p	K_e	K_p	K_e	K_p	K_e	
103	123	140	148	45—97	74—186	[46]
108	115	102	91	64—104	63—145	[46]
95	111	94	175	50—80	45—115	[46]

100% соответственно [39].

10%-ной уксусной кислотах $K_p=102$; 82; 108 и 70%, $K_e=85$; 77; 80 и 90% соот-

ветственно.

Вулканизации в концентрированных муравьиной (90%-ной) и уксусной кислотах

100 °С за 30 сут. За это же время в 10%-ной соляной кислоте при 80 °С коэффициенты 55% соответственно [67].

цессов структурирования при действии на них агрессивных сред, что приводит к значительному увеличению прочности. Данные табл. IV.13 характеризуют сравнительные изменения коэффициентов стойкости полиизопреновых эластомеров по сопротивлению разрыву резин различной твердости в химически активных средах.

Таблица IV.13. Коэффициенты стойкости ($\sigma_k/\sigma_{исх}$) резин разной твердости на основе СКН-3 при 20 °С за 1000 ч [59]

Среда	Мягкая резина	Полутвердая резина	Твердая резина
Азотная кислота			
5%-ная	0,95	0,77	1,3
10%-ная	0,71	0,82	1,4
Серная кислота			
20%-ная	0,88	0,95	1,4
40%-ная	0,77	0,88	1,4
Соляная кислота			
10%-ная	0,77	0,93	1,4
20%-ная	0,90	0,86	1,4
Едкий натр, 40%-ный	0,95	0,94	1,5
Вода	0,88	0,96	1,4
Сульфат меди, насыщ.	0,86	0,97	0,9

IV.6. ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ЭЛАСТОМЕРОВ С ТЕРМОПЛАСТИЧНЫМИ СВОЙСТВАМИ — ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ

Термоэластопласты — группа полимеров, обладающих одновременно и свойствами эластомеров и термопластичностью [68, 69].

Наряду с повышенной прочностью и способностью эластомеров к большим обратимым деформациям, термоэластопласты способны при нагревании течь, что дает возможность перерабатывать их в изделия не только методами, характерными для эластомеров (вальцеванием, каландрованием), но и методами, обычными для термопластов: литьем под давлением, экструзией, шприцеванием.

Особенности термоэластопластов обусловлены их строением — это блоксополимеры, сочетающие жесткие блоки термопластов (А) с гибкими блоками эластомеров (Б). При этом жесткие блоки должны располагаться на концах цепи, т. е. А—Б—А. Блоксополимеры строения Б—А—Б не являются термоэластопластами. В настоящее время вырабатываются бутадиенстирольные (ДСТ), изопренстирольные (ИСТ) и уретановые (ТЭП-У) термоэластопласты.

Таблица IV.14. Изменения механических свойств прессованных (числитель) и литевых (знаменатель) образцов ТЭП-У-80 в агрессивных средах [68]

Показатель	На воздухе (исходные значения)	Вода морская	Едкий натр, 20%-ный*	Серная кислота, 20%-ная	Бензин
σ_p , МПа	52,8/12,1	56,6/34,5	50,5/36,5	59/38,4	49,8/36,5
K_p , %	—	107/84	96/97	112/94	94/87
ϵ , %	515/635	470/545	440/540	540/555	475/530
K_ϵ , %	—	91/86	86/85	105/87	92/83
Остаточное удлинение, %	15/30	10/32	16/30	17/23	14/24
$K_{ост}$, %	—	67/107	107/100	113/77	93/80
K_p^{**} , %	7,2 МПа	118	81	139	28

* Поверхностный слой ТЭП разрушается и набухает на 5—7%.

** Для полиуретанового эластомера [71].

Таблица IV.15. Коэффициенты стойкости пленок термоэластопластов в агрессивных средах при 20 °С (время воздействия 1000 ч)

Среда	Пленка ИСТ-16		Пленка ДСТ-30	
	K_p , %	K_ϵ , %	K_p , %	K_ϵ , %
Азотная кислота, 5%-ная	21	66	43	77
Серная кислота				
3%-ная	106	107	144	112
40%-ная	109	108	110	104
60%-ная	110	105	154	113
Соляная кислота				
10%-ная	112	117	147	111
20%-ная	111	111	147	112
Фосфорная кислота				
20%-ная	79	81	210	165
85%-ная	110	105	154	113
Муравьиная кислота				
10%-ная	106	109	133	113
Уксусная кислота				
10%-ная	99	119	157	115
Вода морская	108	109	133	108
Едкий натр, 10%-ный	114	105	—	—
Сульфат меди 10%-ный	116	116	159	113
Хлорид натрия, 10%-ный	111	112	119	105

Химические свойства термоэластопластов еще очень мало изучены, но надо полагать, что они будут определяться свойствами составляющих их компонентов (блоков).

Химическая стойкость уретановых термоэластопластов должна быть выше вследствие большей плотности упаковки и большего межмолекулярного взаимодействия, чем химическая стойкость эластомеров СКУ.

Полученные для ТЭП-У-80 данные [68] свидетельствуют об их достаточно высокой химической стойкости как в бензине, так и в водных растворах, превосходящей стойкость уретановых эластомеров (табл. IV.14).

Термопласты ИСТ-16 и ДСТ-30 применяются для приготовления лаков для нанесения защитных покрытий.

Химическая стойкость пленок из ИСТ-16 оказалась выше, чем ДСТ-30 (табл. IV.15), так же как и коррозионная стойкость [70].

ЛИТЕРАТУРА

1. Зуев Ю. С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред М., Химия, 1972. 230 с.
2. Ангерт Л. Г. Дубок Н. Н.— Каучук и резина, 1971, № 6, с. 21—22.
3. Трелоар Л. Физика упругости каучука. М., Издательство, 1953. 240 с.
4. Баргенов Г. М., Зуев Ю. С. Прочность и разрушение высокоэластических материалов. М.—Л., Химия, 1964. 387 с.
5. Джайт А. Н.— В кн.: Разрушение. Пер. с англ. М., Мир, 1976. Т. 2, с. 204—235.
6. Эйрих Э. Р., Смит Т. Л.— В кн.: Разрушение. Пер. с англ. М., Мир, 1976. Т. 2, с. 104.
7. Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М., Химия, 1980. 288 с.
8. Дак Э. У. Пластмассы и резины. Пер. с англ./Под ред. С. Б. Ратнера. М., Мир, 1976. 148 с.
9. Синтетический каучук/Под ред. И. В. Гармонова. Л., Химия, 1976. 752 с.
10. Кузьминский А. С., Кавун С. М., Кирпичев В. П. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М., Химия, 1976. 368 с.
11. Гуль В. Е. Структура и прочность полимеров. 3-е изд. М., Химия, 1978. 327 с.
12. Переходы и релаксационные явления в полимерах/Сост. Р. Бойер. Пер. с англ. Под ред. А. Я. Малкина. М., Мир, 1968. 384 с.
13. Отчаянный Н. Н. Физика и механика резины. Конспект лекций. Л., ЛТИ, 1977. 50 с.
14. Каучук и резина, 1977, № 10, с. 13—16, 39—42.
15. Дозадкин Б. А. Химия эластомеров. М., Химия, 1972. 390 с.
16. Соболев В. М., Бородин И. В. Промышленные синтетические каучуки. М., Химия, 1977. 392 с.
17. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., Химия, 1974. 269 с.
18. Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М. Общая технология резины. М., Химия, 1978. 527 с.
19. Рустамова Ж. С., Мамедов Р. И.— Пласт. массы, 1975, № 1, с. 64—65.
20. Широкова Н. В. и др.— Каучук и резина, 1972, № 6, с. 22—24.
21. Весенин Р. М. и др.— Пласт. массы, 1977, № 4, с. 20—29.
22. Иванов Б. А. и др.— Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1972, № 9, с. 49—50.
23. Калинин В. А.— Каучук и резина, 1971, № 4, с. 30—31.
24. Калинин В. А.— Пласт. массы, 1972, № 1, с. 68—69.
25. Гойхман Ц. М., Антонов Б. Н.— Каучук и резина, 1976, № 7, с. 36—37.
26. Ронкин Г. М. Хлорсульфированный полиэтилен. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 101 с.
27. Diffusion in Polymers/Ed. by J. Crank, S. Park, London — New York, Academic Press, 1968. 452 с.
28. Nakagawa T. S. e. a. — J. Appl. Polymer Sci., 1971, vol. 15, p. 169—182.
29. Рапчинская С. Е. и др.— Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1972, № 6, с. 40—42.
30. Широкова Н. В. и др.— Каучук и резина, 1973, № 11, с. 30—32.
31. Галил-Оглы Ф. А. и др. Фторкаучуки и резины на их основе. М., Химия, 1966. 235 с.
32. Ребизова В. Г. и др. Изменение свойств резин при длительном воздействии газообразных сред под повышенным давлением. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 38 с.
33. Утленко Е. В., Федорова В. Г.— Каучук и резина, 1977, № 9, с. 26—28.
34. Достижения науки и технологии в области резины/Под ред. Ю. С. Зуева. М., Химия, 1969. 404 с.
35. Smith F. M. — Rubb. World, 1959, vol. 139, N 5, p. 699—701.
36. Кузнецова И. Р. и др.— Каучук и резина, 1977, № 12, с. 31—32.
37. Хромов Н. К., Лазарева К. М.— Каучук и резина, 1977, № 5, с. 36—38.
38. Сарсер Г. И. и др.— Физико-хим. мех. материалов, 1975, № 1, с. 89—92.
39. Справочник резинщика. М., Химия, 1971. 608 с.
40. Механические свойства конструкционных полимерных материалов при эксплуатации в различных средах. Тезисы докл. на респ. науч.-техн. совещ., Львов, 1972. 292 с.
41. Горбоконов В. П. и др.— В кн.: Фазовые равновесия. Калинин, 1974, с. 123—130.
42. Колядина Н. Г. и др.— Холодильная техника, 1966, № 9, с. 33—34.
43. Ротенбург С. И. и др.— Пром. СК, 1976, № 4, с. 14—17.
44. Баргенов Г. М. и др.— Каучук и резина, 1970, № 9, с. 26—30.
45. Devereux B. — Europ. Rubb. J., 1975, vol. 157, N 2, p. 18—23, 69—70.
46. Грожан Е. М. и др. Резины и эбониты в антикоррозионной технике. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 68 с.
47. Зуев Ю. С., Полякова Л. М.— Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1975, № 10, с. 26—29.
48. Синтет. высокомолекулярные материалы. Экспр.-информ., 1977, № 13, реф. 195.
49. Грожан Е. М. и др.— Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1975, № 2, с. 5—7.
50. Kovačič L., Bina J., Komdrek Z. Plasty a korózia. Bratislava, 1969. 460 p.
51. Ситников В. Н. и др.— Кожев.-обувн. пром., 1975, № 10, с. 57—58.
52. Райт П., Камминг А. Полиуретановые эластомеры. Пер. с англ./Под ред. Н. П. Алухтиной. Л., Химия, 1973. 304 с.
53. Синтет. высокомолекулярные материалы. Экспр.-информ., 1961, № 2, реф. 25.
54. Киршенштейн Н. И. и др.— Каучук и резина, 1976, № 10, с. 38—40.
55. Банковская Т. П. и др.— Каучук и резина, 1976, № 5, с. 26—28.
56. Кусов А. Б. и др.— Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1972, № 4, с. 32—33.
57. Устинова Т. А. Испытание резин в физически агрессивных средах. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1978. 90 с.
58. Лабутин А. Л., Смирнова О. А.— Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1972, № 4, с. 6—7.

59. Банковская Т. П. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1975, № 4, с. 34—36.
60. Горелик Б. М.—Каучук и резина, 1972, № 8, с. 32—34.
61. Шубин В. В., Коган. Е. Г.—Хим. и нефт. машиностр., 1976, № 10, с. 28.
62. Копылов В. Т. и др.—Хим. и нефт. машиностр., 1973, № 7, с. 21.
63. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов. Л., Химия, 1975. 408 с.
64. Носников А. Ф., Лещенко В. И.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1973, № 4, с. 7—9.
65. Корнев А. Е. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1972, № 8, с. 41—44.
66. Бюрат С. В. и др.—Пром. Армении, 1974, № 12, с. 48—50.
67. Шелудько Г. П. и др.—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1974, № 2, с. 3—4.
68. Свойства, модификация и применение термоэластопластов. М., ЦНИИТЭ легкой промышленности, 1975. 58 с.
69. Синтез и свойства уретановых эластомеров/Под ред. Н. И. Алухтиной. Л., Химия, 1976. 176 с.
70. Лабутин А. Л. и др.—Пром. СК, 1974, № 5, с. 18—20.
71. Гудев Н., Тодорова Р.—Строительство, 1975, № 7—8, с. 40—43.

Глава V

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Химически стойкие полимерные материалы широко применяются для защиты от коррозии. Они используются в основном в качестве конструкционных материалов и защитных покрытий.

V.1. ВЫБОР ХИМИЧЕСКИ СТОЙКИХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ

Выбор полимерных материалов, предназначенных для защиты от коррозии, определяется условиями их эксплуатации и агрессивностью сред. При этом должны

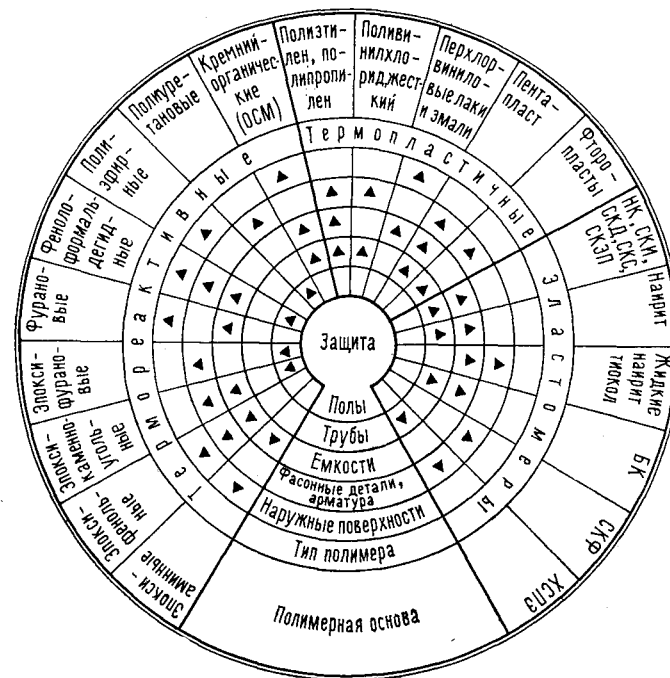


Рис. V.1. Диаграмма для выбора полимерных покрытий для защиты различных объектов.

учитываться следующие факторы: химическая стойкость материала в агрессивной среде, термостабильность полимера при температурах эксплуатации, природа защищаемой поверхности, адгезия покрытия к этой поверхности и другие.

Агрессивность химической среды оценивается по скорости коррозии в ней металла: в слабо агрессивных до 0,1 мм/год, в средне агрессивных от 0,1 до 0,5 мм/год и в сильно агрессивных — более 0,5 мм/год [1, с. 145; 2, с. 9]. Для ориентировочного выбора можно использовать данные о химической стойкости полимеров в средах определенного химического класса, приведенных в табл. V.1, а затем по таблицам Приложения выбрать материал, наиболее химически стойкий в данной конкретной среде при требуемых температурных условиях. Можно воспользоваться также диаграммами стойкости

Таблица V.1. Химическая стойкость полимерных материалов в

Полимер	Вода и растворы солей	Основания		Кислоты	
		слабые	сильные	слабые	сильные**
Термопласты					
Полиэтилен (ВД/НД)	В/В	В/В	В/В	В/В	С/С
Полипропилен	В	В	В	В	С
Полиизобутилен	В	В	В	В	С
Полистирол	В	В	В	В	О—С
Полиметилметакрилат	В	В	О	В	О
Поливинилхлорид (жесткий/пластикат)	В/В	В/В	В/О	В/В	В/Н
Поливинилиденхлорид	В	В	—	В	—
Политетрафторэтилен	В	В	В	В	В
Политрифторхлорэтилен	В	В	В	В	В
Поливинилиденфторид	В	В	В	В	В
Полиамиды	В—С	С	О	Н	Н
Поликарбонат	В	Н	Н	В	С—О
Полиформальдегид	В	В	В—С	Н	Н
Пентапласт	В	В	В—Н	В	В
Реактопласты					
Фенолоформальдегидные	В	С	Н	С	Н
Фаолит	В	С	Н	В	В
Фурановые	В	В	В	В	В
Кремнийорганические	В	Н	Н	В	Н
Полиэфирные	В—С	Н	Н	О	О
Полиуретановые	В	В	Н	О	Н
Эпоксидные	В	В	О—В	В	С—С

различных средах*

Окислители (исключая кислоты)	Бензин, масла, жидкое топливо	Углеводороды		Галоген-углеводороды	Кетоны	Эфиры		Спирты
		алифатические	ароматические			простые	сложные	
С/С	Н/О—С	О/О	О/О	Н/Н	О/Н	О/С	О/Н—В	О/Н
В/С	О—Н	В/О	Н	Н	В	О	О	О
О	Н	Н	Н	Н	В	Н	С	В
С	О—Н	О	Н	Н	Н	Н	Н	В
Н	В	В	Н	Н	Н	Н	Н	Н
С/Н	В—Н/Н	В/Н	Н/Н	Н/Н	Н/Н	В/О	Н/Н	О/В
—	В	В	В	—	Н	—	В	В
В	В	В	В	В	В	В	В	В
В	С	В—С	С	О	В	Н	Н	В
В	—	В	В	В	С	С	С	—
Н	В	В	В	С	В	В	В	В
С	В	В	Н	Н	Н	Н	Н	С
С	В	В	С	В—С	О	В	Н	
Н	В	В	В	В—О	В	В	В	
О	В—С	В	С	С	В	С	С	
Н	В	В	В	В	—	—	—	
С—Н	В	В	В	В	В	В	В	
О	О	Н	Н	Н	В	Н	Н	
О—Н	В	В	Н	С—О	Н	О	О	
О—Н	В	В	В	О	Н	В	С	
Н	В	В	В	О—С	О	В	О	

* Оценка стойкости проводилась по четырехбалльной шкале (см. с. 28).
 ** Стойкость в сильных окислительных кислотах — ниже.

полимерных материалов в наиболее широко распространенных агрессивных средах: сильных окислителях, серной, соляной, фосфорной и уксусной кислотах разных концентраций при температурах от 20 °С до кипения и в растворителях. Для выбора полимерного покрытия для защиты различных объектов рекомендуется диаграмма, приведенная на рис. V.1.

Необходимо учитывать, что справочные сведения о химической стойкости полимерных материалов основываются, большей частью, на лабораторных, относительно кратковременных, испытаниях в чистых индивидуальных средах, тогда как на практике полимеры подвергаются действию сложных сред, в которых их поведение может значительно меняться. Поэтому рекомендуется проводить проверочные испытания выбранного полимерного материала в производственных или моделирующих их условиях.

При выборе полимерного материала для работы в агрессивных средах необходимо знать его температуру эксплуатации и химическую стойкость при заданной температуре.

Максимальные температуры эксплуатации пластмасс и резин приведены ниже:

Пластмассы	Температура, °С
Полиэтилен низкой плотности	80—100
Полиэтилен высокой плотности	100—110
Полипропилен	120—140
Полистирол	60—70
АБС-пластики	80—90
Полиметилметакрилат	80
Поливинилхлорид	60
Политрифторхлорэтилен	130—150
Политетрафторэтилен	250—260
Поливинилиденфторид	145—150
Поликарбонаты	135—140
Полиформальдегид	100—120
Пентапласт	120—135
Фенолоформальдегидные пластмассы	120—160
Фурановые пластмассы	140—200
Эпоксидные смолы	120
Кремнийорганические смолы	200—300
Полиарилаты	До 200
Полиимиды	300—400
Полисульфон	170
Фенилон	До 260

Резины на основе каучуков

Натурального (НК)	130—140
Изопренового (СКИ)	150
Бутадиенового (СКД)	150
Бутадиен-стирольного (СКС)	140
Бутадиен-нитрильного (СКН)	До 170
Бутилкаучука (БК)	До 190
Сульфидного (тиокол)	120—130
Хлоропренового (наирит)	150—180
Уретанового (СКУ)	100—110
Силоксанового (СКТ)	200—300
Фторкаучуков (СКФ)	До 300
Этилен-пропиленовых (СКЭП)	200
Полиизобутилена (ПСГ)	80
Хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ)	160

Материал защищаемой поверхности, его природа (металл, бетон, дерево и т. д.) и адгезия покрытия к этому материалу также имеют очень большое значение при выборе полимерного материала. При этом важную роль играют тип конструкции (его размеры, сложность профиля), подготовка поверхности изделия, условия эксплуатации (температура, давление, механическое воздействие, продолжительность контакта со средой и т. п.).

V.2. ПРИМЕНЕНИЕ ПЛАСТМАСС В КАЧЕСТВЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для замены традиционных металлов в химической промышленности, в которой металлическое оборудование работает в контакте с агрессивными средами и подвергается сильной коррозии, широко используются как термопластичные, так и термореактивные пластмассы. Эти пластмассы помимо химической стойкости должны иметь высокую механическую прочность, достаточную долговечность в конкретных условиях эксплуатации (для химической аппаратуры не менее трех — пяти лет).

Из конструкционных пластмасс наибольшее распространение получили реактопласты (стеклопластики и другие армированные пластмассы), которые по прочности не уступают металлам.

Термопласты применяются для изготовления оборудования, узлов и деталей, не несущих больших нагрузок.

зок, — трубопроводов и арматуры, а также для вкладышей подшипников, шестерен, втулок и других крепежных и антифрикционных деталей (полиамиды и др.). Армированные термопласты могут использоваться для изготовления крупногабаритной аппаратуры. Особенно перспективны химически стойкие многослойные пластмассы на основе пентапласта и фторопластов. Ниже перечислено типичное химическое оборудование, выполняемое из химически стойких полимерных материалов [3—8]:

Оборудование	Полимерный материал
Трубы, трубопроводы, арматура	Все виды пластмасс
Запорная арматура	ПВХ, ФП, ПА, ПеП, ФеП
Гибкие шланги, рукава, сильфоны	ПЭ и ПП, ФП (Ф4Д и Ф400), ПВХ
Теплообменники и трубы к ним	ФП (Ф4ДМ)
Емкостная аппаратура (резервуары, мерники, сборники, монжусы, отстойники, малогабаритные сосуды и т. п.)	ПВХ, ПЭ и ПП, ФП, ПеП, СП
Реакторы (малогабаритные)	ФП
Конструкционные элементы (кожухи, крышки, днища, штуцера и т. п.)	Все виды пластмасс
Колонные аппараты	ПВХ, ФП, ПеП
Адсорберы, скрубберы, абсорберы	ПВХ, ФеП
Фильтры, фильтр-прессы и детали к ним	ФеП, СП, ФФМ
Насосы и детали насосов	ПВХ, ФП (Ф4, Ф400), ПеП, ФеП, ФФМ
Антифрикционные и износостойкие детали машин и аппаратов	ФП, ПА ФФМ, ПК, ПФА
Газоходы и вентиляционные устройства	ПВХ, ПЭ и ПП, ФеП, СП
Смотровые, уровне- и водомерные устройства	ФП (ФЗ, Ф400), ПММА
Уплотнения, прокладки	ПВХ (пластикат), ФП

Примечание. ПВХ — поливинилхлорид, ПЭ и ПП — полиэтилен и полипропилен, ПС — полистирол, ФП — фторопласты, ПА — полиамиды, ПеП — пентапласт, ФеП — фенопласты, СП — стеклопластики, ФФМ — фенолиты (фураново-фуриловые материалы), ПК — поликарбонаты, ПФА — полиформальдегид, ПММА — полиметилметакрилат.

Как видно из приведенных выше данных наибольшее распространение получили фторопласты, что обусловлено их высокой химической и термической стойкостью. Они с успехом используются в различных приборах, расходомерах, регулирующих и исполнительных устройствах [9]. Накоплен богатый опыт применения фторопластов как конструкционного материала для экс-

плуатации в условиях воздействия сильно агрессивных сред [7, 10—13].

Весьма перспективен в качестве коррозионностойкого конструкционного материала другой химически стойкий полимер — пентапласт [8, 14, 15].

В условиях одновременного воздействия агрессивных сред и высоких температур в качестве конструкционных химически стойких материалов могут применяться новые виды термостойких пластмасс: полиамидные пресс-материалы, полисульфон, поликарбонат, фенилон, полибензимидазолы и др. [16—20].

Наиболее прочными конструкционными полимерными материалами являются стеклопластики, которые применяются для изготовления почти всех видов химического оборудования.

Цилиндрическая емкостная аппаратура, мерники, скрубберы, трубопроводы, фильтр-прессы и пр., эксплуатируемые в условиях воздействия сильно агрессивных сред, целесообразно изготавливать из стеклопластиков на фенолоформальдегидных и эпоксидных связующих [4, 5, 20, 21] или из стеклонеполненных термопластов: фторопластов, полипропилена и др.

В.3. ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Для защиты от коррозии полимерные материалы применяются в основном в виде защитных покрытий. Особенно важное значение имеет защита от коррозии оборудования, работающего в контакте с агрессивными средами в различных химических производствах [5, 23—30].

Защитная способность полимерных покрытий, их эффективность зависит от ряда факторов, и, в первую очередь, от их изолирующей способности. Изолирующая способность покрытий определяется их проницаемостью, химической стойкостью и адгезией к подложке — защищаемому материалу (металлу, бетону и др.). Если под воздействием агрессивной среды уменьшается химическая стойкость покрытия, но при этом увеличивается адгезия, то защитная способность покрытия может сохраняться.

Адгезия обуславливается механическим закреплении защитной пленки в порах подложки за счет неровно-

стей ее поверхности, а также взаимодействием адгезива и субстрата (подложки) за счет вандерваальсовых сил и электростатического взаимодействия пленки и подложки.

Функциональные группы, входящие в состав макромолекулы, могут усиливать это взаимодействие. Кроме того они могут образовывать химическую связь с металлом. В этом случае адгезия обусловлена химическим взаимодействием пленки покрытия и подложки.

Адгезия улучшается при увеличении полярности адгезива (при нагревании, облучении и т. п.), использовании грунтовок и клеев, улучшающих смачиваемость поверхности подложки и снижающих внутренние напряжения в покрытиях, при создании шероховатой поверхности подложки или ее химической обработки перед нанесением покрытия.

Химическая стойкость и проницаемость материала покрытия в данной агрессивной среде определяют его надежность и долговечность в условиях эксплуатации. Во многих случаях знание коэффициента диффузии среды в материале позволяет выбрать подходящий для конкретных агрессивных сред материал и определить возможные сроки службы покрытия [31]. Наличие дефектов в покрытии неизбежно приводит к преждевременному выходу его из строя, к отслоению от защищаемого металла.

Большое значение для установления сроков службы покрытия имеют конкретные условия эксплуатации: температура, продолжительность контакта со средой, напряжения и другие факторы. Так, при циклических нагрузках в агрессивной среде долговечность покрытия будет зависеть от его жесткости и эластичности: при малых амплитудах деформации надежнее и долговечнее оказываются жесткие покрытия с высокими прочностными и адгезионными характеристиками (например, эпоксидные). При больших амплитудах целесообразнее, наоборот, менее прочные, но эластичные покрытия типа полиэтиленовых [30, 32].

В.3.1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Защитные полимерные покрытия целесообразно классифицировать по трем признакам, определяющим выбор метода нанесения покрытия [33—36].

По химической природе материала покрытия: термoplastичные, терморепактивные и эластомерные (резиновые).

По виду материала: растворы в органических растворителях; порошковые материалы и композиции; суспензии и эмульсии водные или органические; листовые и пленочные материалы для обкладки.

По толщине покрытия: тонкослойные (лакокрасочные) и толстослойные (вязкие наполненные составы, мастики, замазки и др.).

Для защиты от действия агрессивных сред необходимы именно толстослойные покрытия на основе достаточно вязких или пастообразных полимерных композиций, так как тонкослойные покрытия, как правило, проницаемы. Минимальная толщина покрытия должна обеспечивать достаточную его долговечность.

Толстослойные покрытия получают из высоковязких или пастообразных композиций. Первые могут быть приготовлены практически на основе любых полимерных и олигомерных связующих, главным образом терморепактивных. В их состав могут входить наполнители, отвердители и другие ингредиенты.

К пастообразным относятся мастики, замазки, полимербетоны преимущественно на терморепактивных связующих и герметизирующие составы на основе каучуков. В зависимости от природы связующего и отвердителя они могут быть холодного или горячего отверждения. Тонкослойные покрытия обычно получают из лакокрасочных материалов (ГОСТ 9825—73). Водоразбавляемые и водоэмульсионные лакокрасочные материалы до недавнего времени имели только декоративное назначение, но создание химически стойких водорастворимых смол, таких как алкидноэпоксидные, полиэфируретановые и др. [37, 38], сделало возможным их применение для антикоррозионной защиты. При использовании в качестве исходных материалов мономеров и олигомеров лакокрасочное покрытие можно получать непосредственно на подложке. Оно образуется в результате полимеризации мономеров или олигомеров под действием электронного излучения или тлеющего разряда, иногда при ультрафиолетовом воздействии. Это новый и весьма прогрессивный метод получения лакокрасочных покрытий [107, т. 2, с. 21].

Лакокрасочные материалы, предназначенные для создания защитных покрытий, наносят различными способами. Покрытия из растворов и суспензий наносят воздушным, безвоздушным под высоким давлением или пневматическим распылением, а также в электрическом поле (электро- и пневмоэлектростатическое распыление) или аэрозольным распылением под давлением сжигенных газов, кистью, шпателем, окунанием, поливом.

Покрытия из порошков получают напылением их на защищаемую поверхность: газопламенным, вихревым, струйным, вибрационным, центробежным и электростатическим напылением [34, 35, 39, с. 5—41; 40, 41].

Полимерные листы и пленки служат для обкладки (резины — для гуммирования) и футеровки (облицовки) металлического и бетонного оборудования, а также для лакирования (металлопласты).

При любом способе нанесения покрытия необходима предварительная подготовка поверхности. Способы подготовки поверхности подразделяются на механические и химические.

К механическим способам относятся шлифование, полирование, струйная обработка (песко-, гидро- и дробеструйная). Мягкие металлы — алюминий и его сплавы, латуни подвергают гидropескоструйной обработке, более твердые стальные поверхности — песко- или дробеструйной.

Химическая обработка включает обезжиривание поверхности растворителями или щелочными растворами, травление кислотами с последующей нейтрализацией и промывкой и специальную обработку, например фосфатирование или оксидирование (наиболее распространенные способы). В результате такой обработки на металлической поверхности создается рыхлый пористый слой оксидов или нерастворимых фосфатов, который увеличивает адгезию покрытия к подложке.

В.3.2. ПОКРЫТИЯ ИЗ ТЕРМОПЛАСТОВ

Высокая химическая стойкость и хорошие электроизоляционные свойства термопластов обуславливают их широкое применение в качестве коррозионностойких, электроизоляционных, износостойких и других видов покрытий.

Покрытие поверхности листами, пленкой и плитками из термопластичных полимеров производится методами обкладки, оклейки, лакирования и футеровки.

Облицовка (обкладка) поверхности листами и пленками термопластов (поливинилхлорид жесткий и пластикат, полиэтилен, полиизобутилен, пентапласт, фторопласты) осуществляется приклеиванием их к металлической поверхности с последующей термической обработкой или без нее, а также впрессовыванием размягченных листов термопласта в приваренную к защищаемой поверхности и нагретую горячим воздухом металлическую сетку, при помощи которой лист термопласта прочно удерживается на поверхности изделия [7, с. 168]. Крепление листов термопластов к поверхности аппаратов может проводиться и механическим путем — заклепками и болтами. Некоторые листовые термопласты (полиэтилен, полипропилен) плохо приклеиваются к металлической поверхности, поэтому их дублируют тканью или резиной и в таком виде с помощью клеев крепят к ней [43, т. 1, с. 178].

Для соединения обкладочных листов термопластов друг с другом применяют синтетические клеи [42]. Наибольшее распространение получили фенолоформальдегидные клеи (ВИАМ Б-3, ВК-32-200, ФФ-2, БФ-4 и др.) и эпоксидные клеи холодного (Л-4, ВК-9 и др.) и горячего (ВК-32 ЭМ, ВК-1, «П» и др.) отверждения. Широко используются также полиуретановые (ПУ-2, ПУ-2Б и др.), метиллолполиамидные (МПФ-1, ПФЭ—2/10 и др.), кремнийорганические (ВК-2, ВК-8, КГ-15 и др.) клеи. Для склеивания термопластов применяют перхлорвиниловые и каучуковые (88-Н, ГЭН-15 и др.) клеи. В табл. V.2 приведены рекомендуемые клеи и способы подготовки поверхности для склеивания некоторых термопластов.

Накопленный в литературе опыт по облицовке химической аппаратуры листовым полиэтиленом обобщен в работах [44, 45], полипропиленом — в [46, 47, с. 91], поливинилхлоридными пластикатом и липкими лентами — в [44, 48], по оклейке листовым пентапластом — в [15, с. 49—51; 49, с. 121—123]. Можно использовать для облицовки аппаратуры и фторопласты специальных марок, выпускаемых в виде листов: Ф-2, Ф-2М, Ф-3М, Ф-4МБ, Ф-40 и др. [6, с. 38; 50].

Таблица V.2. Способы склеивания термопластов

Термопласт	Химическая обработка поверхности перед склеиванием*	Используемые клеи
Полиолефины	При склеивании резиновыми клеями поверхность обрабатывается раствором синтетического каучука в бензоле или тетрахлориде углерода при 60 °С При склеивании обычными клеями поверхность обрабатывается смесью бихромата натрия, серной кислоты и воды при 65—71 °С или пламенем кислородно-ацетиленовой горелки	Резиновый клей № 88 и др. Универсальные клеи: ПУ-2, ВК-32-200, эпоксидные
Поливинилхлорид (винипласт)	Поверхность обрабатывается парами ацетона и других органических растворителей или хромовой смесью в течение 5 мин при 70 °С	Раствор перхлорвиниловой смолы в органических растворителях (20%-ный)
Полистирол	Поверхность обрабатывается смесью бихромата натрия и серной кислоты или не подвергается обработке вообще	Раствор полистирола в бензоле
Полиметилметакрилат	Обработка не требуется	Раствор метилметакрилата
Политетрафторэтилен	Поверхность обрабатывается 1%-ным аммиачным раствором металлического натрия или нафталино-тетрагидрофурановым раствором с последующей нейтрализацией этого раствора изопропиловым спиртом	Универсальные клеи: эпоксидные, полиуретановые и др.
Пентапласт	Обработка не требуется; при склеивании необходимо нагревание до 120—130 °С	88Н, эпоксидные и др.

* До и после химической обработки обязательно обезжиривание.

При обкладке полиэтиленом и фторопластами их поверхность предварительно обрабатывают: полиэтилен смесью бихромата калия и концентрированной серной кислоты (1:2) при 120 °С, а фторопласт Ф-4 нагреванием в расплавленном ацетате натрия (калия) или обработкой раствором металлического натрия в смеси нафалина и тетрагидрофурана [7, с. 168].

За рубежом для облицовки крупногабаритных емкостей и других видов аппаратуры применяют поливинилиденфторид [51] и различные фторсодержащие пластики [50, 52—54].

Для защиты аппаратов от коррозии можно использовать футерование пластинами или плитками (например из ударопрочного полистирола или фторопласта-4) и вкладышами. Листы нагревают и из них формуют поверхности требуемой формы, которые затем сваривают или монтируют в металлических кожухах.

Для внутренней футеровки стальных труб применяют бесшовные винипластовые, полиэтиленовые, фторопластовые и другие трубы, которые вводят в стальные трубы и нагревают (плакируют), а концы разбортывают.

Производство труб и арматуры, футерованных химически стойкими термопластами, в частности пентапластом и фторопластом, получило широкое распространение [15, с. 12—14; 47—49; 33, 55, 56]. Отечественная промышленность выпускает трубы, футерованные винипластом и полиэтиленом низкой и высокой плотности.

Трубы снабжают футерованной арматурой: переходами, тройниками и коленами разных диаметров. Соединение выполняется на резьбе или осуществляется посредством накидных фланцев.

Для защиты трубопроводов от коррозии термопласты могут использоваться в виде липких лент. Наибольшее распространение получили поливинилхлоридные липкие ленты, имеющие высокую адгезию к металлу.

Листовые термопласты применяются для получения металлопластов — металлических листов, плакированных с одной или двух сторон пластмассой. Металлопласты применяются для изготовления коррозионностойкого оборудования; они могут использоваться как в химическом машиностроении, так и в других отраслях промышленности [57, 58].

Покрытие поверхности порошковыми термопластами — полиолефинами, полиамидами, пентапластом, фторопластами и другими полимерами [27, 35, 39, с. 1—40; 40, 41, 56, 59] проводится газопламенным, вихревым, струйным, вибрационным или электростатическим напылением. Из порошковых фторопластов для защитных покрытий используются специальные марки плавких фторопластов: Ф-30П, Ф-2М, Ф-40ДП, Ф-4МБП [6, с. 9—10; 60, с. 4—6].

Порошки термопластов, предназначенные для напыления, обязательно должны быть сыпучими. Сыпучесть порошка зависит от формы и размера частиц, трения между ними и фазового и физического состояния полимера. Основными операциями при подготовке порошков термопластов для нанесения на поверхность является получение порошка требуемой дисперсности [61, с. 63—68], его сушка и просеивание.

Подготовленный порошок термопласта обычно наносится на предварительно нагретую до определенных температур металлическую поверхность (изделие). При теплоточном способе напыления струя порошка термопласта подается в мощный поток тепловых лучей, плавится в нем и с большой скоростью устремляется к покрываемой поверхности. При ударе с поверхностью порошок сцепляется с ней, образуя покрытие. При электрофоретическом и электростатическом напылении нагрев изделия производится после покрытия его порошком термопласта. В результате нагрева напыленные частицы термопласта переходят в вязкотекучее состояние, образуя сплошную пленку.

Температура нагрева стальных изделий перед напылением на них термопластичных порошков зависит от способа напыления, вида термопласта, его температуры плавления, толщины стенки изделия и других факторов. Так, например, при газопламенном и вихревом способах напыления рекомендуются следующие температуры нагрева стальных деталей:

	Газопламенное напыление	Вихревое напыление
Полиэтилен НП . . .	200	240—320
Полиэтилен ВП . . .	—	320—380
Полипропилен . . .	160	210—260
Полиамид П-68 . . .	200—210	300—400
Полистирол . . .	—	340—380
Пентапласт . . .	—	240—300

При вихревом напылении создается взвешенное (псевдооживленное, кипящее) состояние порошка полимера и в этот порошок помещается предварительно нагретая деталь. При соприкосновении частиц полимера с поверхностью они прилипают к ней и после сплавления образуют беспористое плотное покрытие, прочно соединенное с изделием. При вихревом напылении температура нагрева для деталей с толщиной стенки до 3 мм должна быть на 100—150°C, а для больших толщин стенок на 50—100°C выше температуры плавления полимера.

При вибрационном методе напыления взвешенное состояние порошкообразного полимера создается посредством вибрационных колебаний эластичного дна или всего сосуда. Преимущество этого метода перед вихревым заключается в более низкой температуре нагрева покрываемых изделий.

Хорошие результаты получаются при совмещении этих двух способов напыления. При вибро-вихревом методе покрытие получается большей толщины, которая не зависит от высоты псевдооживленного слоя, однако аппаратное оформление этого метода значительно сложнее.

Струйное и газопламенное напыление порошков термопластов заключается в нанесении струи распыляемого порошка на предварительно нагретое изделие с помощью пистолета (струйный метод) или горелкой автогенного типа, проходя которую частицы полимера нагреваются, размягчаются и попадая на металлическую поверхность расплавляются на ней, образуя при остывании сплошное полимерное покрытие (газопламенный метод). Предварительный нагрев изделий при этом не обязателен, но желателен, а для массивных аппаратов и конструкций — необходим.

Разновидностью струйного напыления можно считать центробежный метод, применяемый для получения тонкослойных покрытий. Он заключается в нанесении порошка полимера распылителем на нагретую поверхность вращающегося изделия. При этом получается равномерное покрытие, практически не требующее дополнительной обработки. Метод применяется для покрытия внутренней поверхности труб, втулок, вкладышей и других деталей, имеющих форму тел вращения. Центро-

бежный метод рекомендуется, в частности, для защиты труб пентапластом [61, с. 34—37].

Нанесение полимерных порошкообразных материалов в электростатическом поле является наиболее прогрессивным способом получения защитных покрытий. Заряженные частицы полимера направляются к покрываемому изделию — электроду противоположного заряда, оседают на нем, образуя равномерное тонкослойное покрытие. Если напыление производится на холодные детали, то частицы удерживаются на поверхности до последующего спекания, если на горячие, то полимер оплавляется сразу, образуя сплошное покрытие.

Метод нанесения порошкообразных полимеров в электростатическом поле широко применяется для напыления порошкового пентапласта. Этот метод обеспечивает наибольшую адгезию покрытия к подложке [62, 63, с. 74—77]. Иногда для нанесения пентапласта применяется электрофоретический способ [60, с. 13—14]. Пентапласт наносят не только на стали, но и на цветные металлы, в частности на алюминиевые сплавы [63, с. 81—82].

Долговечность пентапластовых покрытий увеличивается при обработке металлической поверхности адгезионно-активными веществами, а порошковый пентапласт — окислителями; это усиливает адгезию покрытия к металлу. Пентапластовые покрытия рекомендуются не только для защиты от сильно агрессивных сред (кислот), но и для защиты от фреттинг-коррозии [49, с. 46—53 и 109—113].

Высокие результаты при антикоррозионной защите дает напыление порошковых фторопластов. Технология и режимы нанесения их достаточно хорошо изучены [7, с. 152—163; 54, 64].

Нанесение покрытий из суспензий термопластов применяется для тех полимеров, температура плавления которых близка к температуре деструкции, например для фторопластов. Частицы полимера в суспензии имеют размеры около 0,5 мкм.

Для предотвращения слипания частиц в суспензии вводят стабилизаторы — поверхностно-активные вещества. Суспензии наносят из водных (Ф-4, Ф-40Д, Ф-4ДВ, Ф-4МД), спиртовых или спиртоксильных (Ф-3, Ф-3М, Ф-2СД, пентапласт) растворов.

Таблица V.3. Режимы получения и свойства покрытий из суспензий фторопластов и пентапласта
[7, с. 66, 100; 15, с. 63—66]

Марка термопласта	Температура сплавления, °С	Охлаждение после сплавления	Толщина слоя покрытия, мкм	Свойства покрытий			Температура применения, °С
				σ_p , МПа	ϵ , %	твердость, МПа	
Ф-4	360—370	Воздушное	10—20	30	350	—	250
Ф-4ДВ	360—380	»	10—20	не 25	не 250	30—40	200
Ф-4МД	250—280	»	10—20	не 20	не 250	30—40	200
Ф-40Д	260—280	»	10—20	не 25	90—150	50—63	200
Ф-3	200—280	Закалка в воде	5—10	» 30	не 15	До 130	150
Ф-3М	260—280	Воздушное	5—10	» 30	не 60	70—80	150
Ф-2СД	200—250	»	10—25	30—35	До 100	До 130	160
Пентапласт	195—205	Закалка в воде	10—150	39—50	0—20	До 120	135

Для нанесения суспензий используются традиционные способы нанесения лакокрасочных покрытий с последующим их нагреванием до температуры спекания полимера. Одни термопласты после сплавления требуют закалки — быстрого охлаждения в воде, другие медленного — на воздухе.

В табл. V.3 приведены режимы нанесения и свойства покрытий, полученных из суспензий фторопластов разных марок и пентапласта. Кроме этих полимеров применяют органодисперсии хлорсульфированного полиэтилена и поливинилхлорида, водные дисперсии хлорсульфированного полиэтилена [65], поливинилацетатные и др. Сообщается о комбинированных суспензиях, в которых частицы фторсодержащих полимеров диспергированы в других термопластичных или термореактивных полимерах [66, 67].

V.3.3. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Для защиты от коррозии широко используются лакокрасочные материалы на основе перхлорвиниловых смол и сополимеров винилхлорида. Согласно ГОСТ 9825—73,

они являются водостойкими (В) и химически стойкими (Х), устойчивыми в кислотах (ХК) и в щелочах (ХЩ).

К водостойким и химически стойким материалам относятся эмали: ХВ-124, ХВ-785, ХВ-1100, ХВ-1120, ХСЭ, ХС-710 и лаки ХСЛ и ХС-76 [1]. За исключением марок ХВ-124, ХВ-1100, ХВ-1120, все они являются атмосферостойкими, устойчивыми к действию кислот и щелочей.

Эмали ХС-75, ХС-754 и ХС-759 являются химически стойкими, эмаль ХВ-774 — водостойкой, устойчивой в щелочах, эмаль ХС-748, лак и краска ХС-717 и краска ХС-720 — водо- и маслостойкими.

Эффективными поливинилхлоридными лакокрасочными покрытиями для защиты оборудования в химической промышленности при длительном воздействии агрессивных сред (кислот, щелочей и др.) являются поливинилхлоридные покрытия с коррозионностойкими пигментами, срок службы которых достигает 8 лет [68]. Для защиты от паров уксусной кислоты и кратковременного воздействия 30—100%-ной кислоты рекомендуются, например [69], грунт ХС-068 с эмалями ХВ-774 или ХС-710 или эмалью ХВ-775 и лаком ХВ-784.

Применяются также сухие поливинилхлоридные краски СХВ-71 разных цветов. По химической стойкости они близки к винилпласту — непластифицированному ПВХ. Их обязательно наносят по грунту, в основном в «кипящем» слое и применяют для защиты труб, деталей насосов и другого оборудования [41].

Поливинилхлорид в лакокрасочных покрытиях может использоваться также в виде его дисперсий в пластификаторе (пластизоли), в смеси с органическим разбавителем (органозоли), а также в виде органических дисперсий (например, в производстве химических волокон) [70, с. 97—98].

Из поливинилацетальных лакокрасочных материалов для защиты от коррозии широко используется эмаль ВЛ-515 на основе поливинилбутирала, которая является водо-, масло- и бензиностойкой (в воде при 100°C и в маслах при 150°C). Она устойчива также к действию бензола и других растворителей. Сочетание поливинилбутирала с меламино- и фенолоформальдегидными смолами позволило получить масло- и паростойкие лак и эмаль ВЛ-725.

Поливинилацетальные лаки и эмали можно наносить непосредственно на металл или поверх фосфатирующих грунтов ВЛ-02, ВЛ-08, ВЛ-023. После нанесения эмаль ВЛ-515 подвергается горячей сушке при 110—120°C в течение 1 ч. Она находит широкое применение для защиты от коррозии в нефтепромышленности (трубопроводы, емкости и пр.). Применяется также порошкообразная композиция поливинилбутирала и портландцемента [71].

Освоены и выпускаются промышленностью сухие поливинилбутиральные защитно-декоративные краски ПВЛ-212 и ПВЛ-212с (со структурирующей добавкой). Температура их пленкообразования 220°C. Они являются маслобензостойкими, а в растворах кислот и щелочей ограниченно стойкими [41; 1, с. 375].

Лакокрасочные материалы на основе фторопластов (ФП) до недавнего времени использовались для покрытий только в виде порошков и дисперсий, а также обкладочных и футеровочных материалов. Разработка и освоение растворимых марок фторопластов (Ф-26Л, Ф-32Л, Ф-42Л) позволили получить на их основе соответствующие лаки, а сочетание фторопластов с эпоксидными смолами фторопластоэпоксидные лаки марок ЛФЭ-231, ЛФЭ-23Х, ЛФЭ-26Х, ЛФЭ-321, ЛФЭ-421, ЛФЭ-42Х и др. [2, с. 81—83, 184].

Фторопластовый лак Ф-32Л выпускают двух марок Н и В, в зависимости от молекулярной массы и вязкости раствора. При этом применяют смешанный растворитель, состоящий из амил- и этилацетатов, ацетона, толуола и циклогексанона [6, с. 189—190].

На этой же основе выпускают лаки ФП-525, ФП-526, СП-ФЛ-1 и эмали ФП-566 и ФП-5105, лак ФП-112 и эмали ФП-734 и ФП-739 [72, с. 37]. Все они требуют горячей сушки при температуре около 120°C.

Фторопластовые лаки и эмали образуют химически стойкие защитные покрытия с малой проницаемостью (их проницаемость для влаги в 50—100 раз меньше, чем обычных лаков). Эмаль ФП-739 является химически- и бензо-маслостойкой, выдерживающей воздействие бензола и других растворителей.

Лак Ф-42Л представляет собой 6—8%-ный раствор порошка фторопласта Ф-42Л в смеси растворителей. Он требует горячей сушки с постепенным нагреванием до

150°C. Для увеличения адгезии лака Ф-42Л к металлу в грунтовочные слои вводят до 15% оксида хрома.

Покрытие лаком Ф-42Л наносится в несколько слоев, его оптимальная толщина 200—250 мкм.

подавляющее большинство остальных термопластичных материалов, таких как полиакрилаты и их сополимеры, полиамиды и др. имеют специальное назначение (электроизоляционные, термостойкие и т. п.), но не являются химически стойкими материалами. В основном они относятся к атмосферостойким и некоторые их марки могут использоваться для защиты от коррозии.

В.3.4. ПОКРЫТИЯ ИЗ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Термореактивные полимеры применяются в виде облицовочных и лакокрасочных материалов, высоковязких и пастообразных композиций, мастик, замазок, полимербетонов, напыляемых порошков. Выбор покрытия зависит от защищаемого объекта и химической стойкости полимера.

Фенолоформальдегидные смолы используются для защитных покрытий в виде облицовочных материалов, замазок, мастик, лакокрасочных материалов.

Для облицовки (обкладки) химической аппаратуры с последующей термической обработкой используется фаолит в виде сырых листов.

Фаолитирование включает следующие основные операции: покрытие металлической поверхности 10—15%-ным раствором бакелитового лака и сушка его до «отлипа» (4—5 ч); нанесение бакелитового лака на одну из поверхностей, предварительно раскроенного фаолита и нагревание до 60°C; наложение заготовки лаковой стороной на металлическую поверхность и выравнивание ее (места стыков заливают бакелитовым лаком, а зазоры заделывают фаолитовой замазкой); отверждение открытым способом (без давления) в течение 30 ч при постепенном нагреве до 145°C; вторичное покрытие готового фаолитированного изделия бакелитовым лаком и отверждение его по режиму сушки лаковой пленки.

Из фенолоформальдегидных замазок применяются фаолитовая (при фаолитировании) и «Арзамит» (при защите от коррозии). Арзамиты представляют собой замазки на основе резольной фенолоформальдегидной

смолы, твердеющие на холоду, водонепроницаемые и химически стойкие. В их состав, кроме смолы, входит наполнитель (кварцевая мука, кремнезем, графит) и катализатор отверждения (*n*-толуолсульфохлорид). Компоненты поставляются и хранятся отдельно и смешиваются за 1 ч до применения. Через 2—2,5 ч замазки «схватываются», а через 5—6 ч отверждаются при комнатной температуре. Однако для увеличения прочности готовых замазок их желательно прогреть при 100°C.

Промышленность выпускает четыре марки арзамитов: Арзамит-1, -4, -5 и Арзамит-универсальный [73, т. 2, с. 37]. Все они кислотостойкие, а Арзамиты-5 и универсальные и щелочестойкие. Арзамит-5 и Арзамит-универсальный могут применяться для сред переменного характера.

Арзамиты по химической стойкости превосходят фаолит и бакелитовый лак. Правильно выбирая марку Арзамита, можно использовать эти замазки в кислых и щелочных средах, в окислителях и в растворителях. Так, для растворов неорганических кислот (кроме азотной и плавиковой) и растворов солей и органических кислот (муравьиной, бензойной), для хлорбензола, бензина, воды и водяного пара (до 180°C) рекомендуются арзамиты-1, -4 и -5. Арзамит-5 стоек и к действию слабых щелочей.

Рабочие температуры отвержденных замазок Арзамит составляют 120—125°C. Арзамиты всех марок теплопроводны, кроме Арзамита-1.

Лакокрасочные материалы [1, с. 46—50; 2, с. 32—34; 74, с. 145—147] на основе фенолоформальдегидных смол по растворимости подразделяются на спирто-, масло- и водорастворимые. Спиртовые растворы бакелитовых лаков являются основой паро-, водо-, бензо- и маслостойких красок ФЛ-724, ФЛ-723 и эмалей ФЛ-557 и ФЛ-787. В защитных покрытиях бакелитовые лаки используются как таковые.

При совмещении фенолоформальдегидных смол с другими смолами, в частности с эпоксидными, получают лаки ФЛ-559 и ФЛ-777, а при введении наполнителей — многочисленные коррозионностойкие композиции для покрытий.

Фенолоформальдегидные лакокрасочные покрытия требуют горячей сушки (140—180°C). Они могут нано-

ситься на металлическую поверхность как без грунта, так и по грунтам ФЛ-03-К, -КК, -Ж или ГФ-020 и др. Для повышения адгезии к алюминиевым сплавам разработана фенольно-каучуковая грунтовка ФЛ-0113 [35] с высокими защитными характеристиками.

Для эффективного защитного действия фенолоформальдегидные покрытия должны иметь определенную толщину в зависимости от природы агрессивной среды и температуры эксплуатации. Так, при толщине до 0,2 мм фенолоформальдегидные покрытия могут эксплуатироваться при температурах от -80 до $+200^{\circ}\text{C}$ [76].

Водорастворимые фенолоальдегидные эмали и грунтовки наносятся методами окунания и электроосаждения. Они изготавливаются, в частности на основе бутилфенолосалицилформальдегидной смолы ВБФС-4.

Фурановые смолы представляют собой продукты конденсации ряда фурана — фурфурола, фурилового спирта. В зависимости от применяемых мономеров фурановые смолы подразделяются на фурфуrolьные, фуриловые, фурфуrolацетоновые.

Все эти смолы выпускаются как в немодифицированном виде, так и совмещенными с другими смолами, например с эпоксидными, фенолоформальдегидными, кремнийорганическими.

Входящие в состав этих смол производные фурана оказывают ингибирующее действие и в целом антикоррозионный эффект усиливается [77].

Наиболее широкое распространение для защиты оборудования от коррозии получила жидкая термореактивная смола — продукт конденсации фурфурола и ацетона в щелочной среде, так называемый мономер «ФА». Мономер ФА применяют для получения химически стойких пропиточных и изоляционных составов, мастик, замазок и полимербетонов. Он нерастворим в воде и органических растворителях. После отверждения (на холоду) составы на его основе образуют нерастворимые, химически стойкие, водо- и газонепроницаемые покрытия с термостойкостью до 150 — 160°C .

На мономере ФА приготавливаются химически стойкие мастики, т. е. изоляционные составы для покрытий («Фаизол» и «Ферганит»). Их рецептуры различаются соотношением компонентов, видом используемого отвердителя и наполнителя. В качестве наполнителя обычно

используют для Фаизола углеродистый порошок, а для Ферганита — андезитовую муку. От типа применяемых наполнителей и природы отвердителя зависят физико-механические и химические свойства мастик и замазок [78]. Например, наилучшая химическая стойкость обеспечивается при использовании гравия или коксового наполнителя.

Смешение мономера ФА с фуриловой смолой ФЛ-2 и подбор оптимального наполнителя позволили получить мастику улучшенного состава для сильно агрессивных (включая плавиковую кислоту) химических сред [24, с. 68—69].

Пластобетоны и полимеррастворы на основе мономера ФА используются для защиты полов в химических цехах [78, 79] и металлической аппаратуры, а также для изготовления оборудования, работающего в контакте с агрессивными средами (емкости, трубы, ванны, башни и пр.). Различаются эти составы по типу наполнителя и количеству отвердителя. Перед использованием все компоненты хорошо перемешиваются в бетономешалке. Отверждение состоит из двух стадий — схватывания и полного отверждения. Продолжительность обеих стадий зависит от температурных условий. Так, при комнатной температуре пластобетон приобретает 82 — 90% твердости через 28 сут. При 80 — 100°C полное отверждение заканчивается через 30 — 40 мин [78].

Использование мономера ФА для совмещения с фенолоформальдегидными (смола ФАФФ-31) и эпоксидными (смолы ФАЭД) смолами позволило получить ряд составов, отличающихся более высокими, по сравнению с несовмещенными фурановыми смолами, химической и термической стойкостью (до 300°C ФАФФ-31 и 160 — 180°C ФАЭД).

Высокая химическая стойкость смолы ФАФФ-31 реализована в коррозионностойких, теплостойких и теплопроводных замазках Ферганит-2 и -3 и мастиках [78].

Замазки Ферганит-2 и Ферганит-3 представляют собой двухкомпонентные составы: первый состав — ферганит-раствор (смола ФАФФ-31 в фурфуроле), второй состав — ферганит-порошок: смесь наполнителя (кварцевой муки в Ферганите-2 и графитового порошка в Ферганите-3) и отвердителя (бензолсульфокислоты). Соотношение компонентов в Ферганите-2 составляет $0,34$ —

0,36 : 1, в Ферганите-3 — 0,36—0,56 : 1. Отверждение происходит на холоду или при нагревании.

Мастика представляет собой композицию смолы ФАФФ-31 с большим количеством (300 масс. ч. на 100 смолы) наполнителя (андезитовой муки с добавкой графита) и отвердителя. Жизнеспособность мастики после приготовления 30 мин.

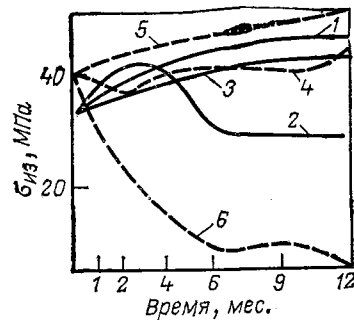
Большее значение для защиты от коррозии приобрели эпоксифурановые смолы ФАЭД — продукты совмещения мономера ФА с эпоксидными смолами (ЭД-16, ЭД-20). Они отличаются хорошими диэлектрическими свойствами, высокой химической стойкостью и адгезией к дереву и металлам. Эти смолы могут использоваться при температурах от 100—120 до 160—180 °С.

В качестве защитных покрытий смолы ФАЭД применяются в виде высоковязких композиций, состоящих из смолы, отвердителя и наполнителя (алюминиевая пудра, графит и др.), наносятся они в три слоя: 1-й краскораспылителем, 2- и 3-й — кистью. Режим отверждения такого покрытия составляет 10—12 сут при 18—20 °С или 10—12 ч при 80—100 °С. Они используются, например, для защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования [80, 81], в частности насосов [82]. Иногда в эпоксифурановые сополимеры вводят каучук — тиокол (для улучшения эластичности). Срок службы такого тройного полимерного материала (ЭД=16+ФА+тиокол) в щелочных растворах достигает 4 лет, во влажной атмосфере с повышенным содержанием сернистых газов — 3 года [83].

Фуриловые смолы выпускаются отечественной промышленностью в виде терморезактивной смолы ФЛ-2 — вязкой, малоподвижной жидкости, растворимой в органических растворителях. При нагревании смола переходит в резит — нерастворимую и неплавкую форму, т. е. отверждается (в присутствии катализатора — малеиновой кислоты). При добавлении ускорителей кислотного характера (*n*-хлорбензолсульфокислота, солянокислый анилин и др.) смолы ФЛ-2 и материалы на ее основе отверждаются при комнатной температуре.

Фуриловые лакокрасочные материалы [73, т. 2; 2, с. 88, 78] по своим химическим свойствам близки к фенолоальдегидным, но в отличие от них устойчивы к воздействию щелочей.

Рис. V.2. Кинетика изменения прочности смолы ФЛ-2 (сплошные линии) на воздухе (1), в 15%-ном NaOH (2), 30%-ном NaOH (3) и Фаизола (пунктирные линии) в 70%-ной H₂SO₄ (4), 30%-ной HCl (5) и 10%-ной HNO₃ (6) при 20 °С.



Из фуриловых лакокрасочных материалов для защиты от коррозии применяются лаки ФЛ-1 (фурилофенольный), ФЛ-4 (фурилофенольноацетальный) и Ф-10 (фурилофенолоформальдегидный). Эти лаки требуют горячей сушки с постепенным повышением температуры до 150 °С, что обеспечивает им повышенную термостойкость при эксплуатации до 120—150 °С. Общая характеристика этих материалов представлена в табл. V.4.

Растворы фуриловых смол других типов, таких как ФКМ (продукт конденсации фурилового спирта и ксилита) или ЭФ-1 (фуранофенолоформальдегидная) выпускаются под названием «Фурит-1» и «Фурит-2».

Аналогичные лаки холодного отверждения были получены на основе модифицированных смол этого типа — фурилофурфурольной (ЭФ-1 и ФФС-2) и эпоксидной смолы ЭД-16 с полиэтиленполиамином в качестве отвердителя [84].

Фуриловые лаковые покрытия обладают высокой адгезией, могут наноситься без грунтов и применяться для защиты от коррозии как металлов, так и бетона.

Механические свойства покрытий на основе фурановых смол при воздействии на них агрессивных сред в основном изменяются очень мало. Степень изменения зависит от условий эксплуатации: агрессивности среды и длительности ее воздействия, от температуры. На рис. V.2 показана кинетика изменения разрушающего напряжения при изгибе Фаизола и смолы ФЛ-2 в кислотах и щелочах.

Полиэфирные и алкидные смолы. В зависимости от исходных соединений можно получить как термопластич-

Таблица V.4. Характеристика материалов на основе модифицированных фуриловых смол

Смола	Марка материала	Условия отверждения	Температура применения	Области применения
Фурилофенольная, модифицированная ацетальдегидом (поливинилбутиралем)	ФЛ-1 ФЛ-4	Постепенное повышение температуры от 80 до 150—160 °C	От —50 до 100—120 °C	1. Лаковые покрытия металлов и бетона 2. Химически стойкие мастики (ФЛГ и ФЛМ) 3. Полимеррастворы для покрытия полов 4. Склеивание металлов и неметаллических материалов
Фурилофенолоформальдегидная	Ф-10	То же	До 150—160 °C	1. Антикоррозионные лаковые покрытия 2. Футеровочные мастики, химстойкая штукатурка и растворы для бесшовных полов 3. Склеивание различных материалов
Фурилофенолоформальдегидная, совмещенная с эпоксидной смолой	ФЛ-4С	При комнатных температурах после введения отвердителя	От —60 до 60	1. Герметики в клеесварных соединениях стали 2. Склеивание металлов и неметаллических материалов

ные, так и термореактивные полиэфирные смолы, широко применяемые в различного типа покрытиях.

Процесс отверждения полиэфирных смол протекает в растворе мономера в присутствии инициаторов (пероксидов) в сочетании с ускорителями аминного типа. Под влиянием ускорителя (или при нагревании) инициатор распадается, образуя радикалы, инициирующие процесс полимеризации (структурирования), т. е. отверждения.

Процесс отверждения может протекать на холоду или при нагревании (в отсутствие ускорителя), а также под влиянием ионизирующих излучений или фотохимически.

Свойства полиэфирных смол определяются их составом и строением и зависят от исходных соединений. Варьируя исходные мономеры, можно получить полимеры с заранее заданными свойствами.

Химическая стойкость полиэфирных смол в значительной степени зависит от исходных гликоля и кислоты, а также от растворителя — мономера. Так, полиэфир на основе этиленгликоля, малеиновой и фталевой кислот имеет минимальное водопоглощение; замена фталевой кислоты на адипиновую увеличивает водопоглощение в 6 раз. Увеличение содержания мономера — стирола в отвержденных полиэфирных смолах уменьшает их степень набухания, как в воде, так и в растворителе — толуоле [84]. В целом, для полиэфирных смол характерна высокая стойкость к действию органических сред: растворителей и кислот, разбавленных и средней концентрации минеральных кислот, растворов кислых и нейтральных солей, окислителей. В щелочных средах полиэфирные смолы нестойки.

Теплостойкость также зависит от состава полиэфира, т. е. от исходных кислоты и гликоля. Чем короче цепь кислоты и чем больше степень ненасыщенности, тем теплостойкость выше. Так, для одного и того же состава полиэфира (полиэтиленгликоль + смесь фталевой и фумаровой кислот) при 50%-ном содержании ненасыщенной кислоты теплостойкость составляет 91 °C, при 60%-ном — 100 °C, при 70%-ном — 120 °C и при 80%-ном — 126 °C.

Промышленность выпускает большое число марок полиэфирных смол. Из них для защиты от коррозии в основном используются смолы общего назначения ПН-1

и ПН-2 в виде кислотоупорных и гидроизоляционных замазок, мастик и пластобетонов.

Концентрированные (до 95%) растворы ненасыщенных полиэфирных смол марок ПН-1, ПН-2, ПН-3, ПН-2ГО, ПН-2Н, ПЭ-29, ПЭ-219 и ПЭ-220 являются лаками холодной сушки с хорошей адгезией к дереву, бумаге и другим материалам. Они используются главным образом для покрытий по дереву (лаки ПЭ-246, ПЭ-265 и др.) и для пропитки электроизоляции (лак ПЭ-933) [72, с. 86—95]. Для атмосферо- и водостойких покрытий, устойчивых к действию разбавленных кислот, но не стойких в щелочах, может применяться полиэфирная порошковая краска П-ПЭ-1130 [41, 1, с. 375].

Большое распространение в качестве защитных покрытий получили лакокрасочные материалы на основе алкидных смол — продуктов поликонденсации фталевой кислоты или ее ангидрида с многоатомными спиртами (глицерином). В зависимости от исходного сырья эти смолы могут быть высыхающими, не высыхающими и водоразбавляемыми. На их основе выпускают глифталевые (ГФ) и пентафталевые (ПФ) лаки, эмали и грунты. Все они характеризуются высокой маслостойкостью: эмали ПФ-115, ПФ-837, ПФ-820 и лак ПФ-170 являются маслостойкими при 120 °С, а грунтовки ГФ-020 и ГФ-032ГС — при 100 °С.

Грунтовка ГФ-020 используется при нанесении многих лакокрасочных защитных покрытий, а лак ПФ-170 для защиты цветных металлов от воздействия минеральных масел, воды и бензина [86, с. 56].

Водоразбавляемые алкидные смолы служат для получения многих декоративных лаков и эмалей. Они наносятся окунанием и струйным обливом, а в последние годы более прогрессивным методом — электрофорезом.

Полиуретаны [2, с. 53—58; 87—90] — продукты взаимодействия гидроксилсодержащих соединений и изоцианатов (полиизоцианатов).

В зависимости от исходных компонентов и условий синтеза можно получать полиуретаны различного строения с разнообразными свойствами, что определяет их применение. По химическим свойствам полиуретаны характеризуются высокими атмосферо- и водостойкостью, удовлетворительной стойкостью в слабых щелочах и очень слабых кислотах, в растворителях (хлорирован-

ных углеводородах, низших спиртах, простых эфирах и кетонах, растительных и минеральных маслах).

Отличительной особенностью полиуретанов является их исключительная износостойкость: при трении они не разрушаются.

Полиуретановые покрытия характеризуются следующими показателями:

Толщина покрытия, мм	2,5—10,0
Твердость по Шору	95
Температура применения, °С	
минимальная	—70
максимальная	От 100 до 120
Химическая стойкость	
в кислотах	Плохая
в щелочах	Удовлетворительная
в растворителях	Достаточная
Абразивостойкость	Исключительно высокая
Удельное объемное электрическое сопротивление, Ом·см	$2 \cdot 10^{11}$
Способ нанесения	Распылением, окунанием

Полиуретаны, используемые для защиты от коррозии, получают на основе простых или сложных полиэфиров и аддуктов — промежуточных продуктов, состоящих из изоцианатов и гидроксилсодержащих соединений в эквивалентных количествах (например, аддукт на основе триметилпропана и толуилендиизоцианата или продукт взаимодействия толуилендиизоцианата с этиленгликолем — диэтиленгликольуретан).

Свойства покрытий на основе таких полиуретанов зависят от соотношения NCO- и OH-групп, которое обычно колеблется от 1:1 до 10:1. Оптимальные свойства покрытий достигаются при соотношении NCO- и OH-групп от 1,5:1 до 2:1.

Полиуретаны на основе сложных полиэфиров отличаются высокой эластичностью, адгезией, прочностью на удар и другими ценными свойствами. При использовании полиуретанов на основе простых полиэфиров по одним данным [89] стойкость покрытий к агрессивным средам повышается, по другим [91], наоборот, защитные свойства покрытий ухудшаются.

Опыт применения полиуретановых покрытий в химических производствах для защиты полов [92] и аппаратуры в установках для получения безводного аммиака

[93] показал, что в этих условиях и при 93 °С двухслойное полиуретановое покрытие толщиной 0,22 мм сохраняло свои свойства в течение 3 лет, тогда как хлоркаучуковое покрытие должно было заменяться ежегодно.

Для длительной эксплуатации в морской воде можно применять покрытия на основе полиэфируретана ПУ-Ф, содержащего метилметакрилатные и формальдегидные звенья [94]. По сравнению с обычным полиэфируретаном ПУ-2200, покрытие ПУ-Ф оказалось более стойким в воде и в растворителях: толуоле, бензоле, ацетоне, метаноле, четыреххлористом углероде.

Лакокрасочные полиуретановые материалы [1, с. 15; 87, 88, 95] могут быть одно- и двухкомпонентными. Однокомпонентные лаки обязательно подвергаются горячей сушке, поскольку уретан, находящийся в растворе (например, монофенилуретан) только после нанесения, в процессе горячей сушки разлагается, образуя пленку.

Двухкомпонентные лаки, в которых один компонент — гидроксилсодержащий полиэфир в виде лака, а второй — диизоцианат могут отверждаться на холоду или при нагревании. Вместо диизоцианатов могут применяться описанные выше аддукты (в частности, ДГУ).

Двухкомпонентные полиуретановые лакокрасочные материалы могут состоять из форполимера, содержащего свободную изоцианатную группу, и катализатора, вводимого перед применением. В результате присоединения влаги воздуха образуется прочная пленка. Такие материалы наносят в основном на дерево. Двухкомпонентные материалы выпускаются следующих марок: УР-973, УР-976-1, УР-990, УР-9130 и др., эмали УР-175, УР-176, прунтовки УР-01, УР-012 и др. [72, с. 79—86; 96], а также лак УР-19, применяемый для защиты фильтровального оборудования на химических производствах [8, с. 94—95].

Кремнийорганические полимеры [2, с. 58—63; 74, с. 170—176; 97, 98]. В зависимости от строения цепи различают три группы кремнийорганических полимеров. К первой группе относятся низкомолекулярные жидкости и масла, не смешивающиеся с водой и не растворимые в ней и в спирте, но растворимые в органических растворителях. Они термостойки и устойчивы к действию кислорода до 150—200 °С. Это позволяет применять

их в качестве смазочных масел и смазок для авиационных двигателей, пресс-форм, для смазки разнородных комбинаций материалов, в качестве теплоносителей амортизирующих и охлаждающих жидкостей и пр.

Ко второй группе относятся эластомеры, и к третьей — высокомолекулярные кремнийорганические полимеры пространственной структуры, т. е. собственно терморективные смолы, используемые в лакокрасочных покрытиях.

Для получения лакокрасочных материалов могут использоваться различные кремнийорганические смолы, главным образом фенил- и метилфенилполисилоксаны.

На их основе промышленность выпускает лаки КО-08, КО-85, КО-87, КО-814, КО-815, КО-821, КО-916, КО-940 и др., эмали КО-81, КО-83, КО-84, КО-811, КО-813, КО-828 и др. и шпатлевку КО-001 [1, 72].

Отверждение кремнийорганических лаков и эмалей проводится в основном при высоких (150—200 °С) или в присутствии катализаторов — при комнатных температурах. Однако при этом некоторые свойства покрытий, например теплостойкость, ухудшаются. К снижению теплостойкости приводит и увеличение длины цепи алкильных радикалов в макромолекуле полимера, хотя растворимость и гидрофобные свойства улучшаются. Для большинства лаковых смол отношение $R:Si$ колеблется от 1,0 до 1,5.

Все кремнийорганические лаки и эмали отличаются высокой термостойкостью (от 300 до 500 °С) при длительной эксплуатации, удовлетворительной адгезией к металлам и хорошими диэлектрическими свойствами.

Они применяются в основном для получения теплостойких в атмосферных условиях, тропикостойких и электроизоляционных покрытий. Так, например, эмаль КО-84 применяется для покрытий химической аппаратуры, calorиферов, теплообменников, в том числе из цветных металлов, работающих при температурах до 300 °С. В качестве влагозащитных и маслостойких покрытий используются лак КО-815 и эмаль КО-813. Кремнийорганические покрытия с успехом применяются для защиты от действия дымовых газов, например лак КО-08 и др. [99, 100].

При введении в растворы кремнийорганических полимеров в толуоле минеральных добавок получают

покрытия с улучшенными свойствами — органосиликатные покрытия. Они являются не только электро- и нагревостойкими, но и коррозионно-, бензо- и маслостойкими, водоотталкивающими покрытиями.

К органосиликатным материалам (ОСМ) относятся составы ВН-30, ВН-58, ВНВл-1, АС-8 и др. Их термостойкость достигает 500—600 °С при длительном нагревании и 2000—3000 °С при кратковременном; морозостойкость таких составов —60 °С.

Отверждаются ОСМ как на холоду в присутствии отвердителей, так и при нагревании до 100—300 °С.

Составы ВН-30 характеризуются высокой атмосферостойкостью, а также стойки в агрессивных газовоздушных средах и в воде. Они непригодны для использования в растворах электролитов [98, с. 184—188; 101—105]. В качестве коррозионностойких покрытий ОСМ использованы для защиты от сернокислотной коррозии газопроводов и дымовых труб [44, с. 79—82], холодильников кислородных компрессоров [60, с. 16—17] и другого оборудования.

Гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости [ГКЖ-8, -10, -11, -94 и др.] применяют для гидрофобизации силикатных материалов: цементов, бетонов, керамики и других (иногда и металлов) для придания этим материалам антиадгезионных и гидрофобных свойств [106].

Кремнийорганические клеи и герметики для защиты от коррозии имеют вспомогательное значение. Термостойкие клеи КТ-15, КТ-25, КТ-30 и другие применяются для крепления резин (силоксановых и на основе фторкаучуков) к металлам [42, с. 30—32]. Они могут использоваться при температурах от —60 до 350 °С. Клей КТ-15 используется также в качестве подслоя под кремнийорганические герметики, в частности ВИКСИНТ.

Эпоксидные полимеры [107—110] в настоящее время получили наибольшее распространение для защиты от коррозии. Это обусловлено, во-первых, их высокой химической стойкостью как в кислых, так и щелочных средах; во-вторых, способностью отверждаться и на холоду при комнатной температуре, и при нагревании; в-третьих, их отличной адгезией как к металлам, так и к неметаллическим материалам, включая стекло.

Особенности строения эпоксидных смол объясняются наличием в их макромолекулах двух видов функциональных групп: эпоксидных и гидроксильных. Свойства эпоксидных смол зависят от применяемых исходных соединений и способов получения.

Эпоксидные смолы можно разделить на две большие группы: диэпоксидные — с двумя эпоксигруппами и полиэпоксидные, — содержащие более двух эпоксидных групп. К первой группе относятся диановые эпоксидные смолы, чаще всего используемые для получения защитных покрытий. Теплостойкость этих смол не превышает 200 °С. Смолы второй группы имеют более высокую термостойкость. Однако наличие простых эфирных связей в молекуле диановых смол обеспечивает их более высокую химическую стойкость, а гидроксильные группы способствуют высокой адгезии.

Присутствие в молекуле эпоксидных смол двух типов функциональных групп позволяет отверждать их соединениями, способными взаимодействовать не только с эпоксидными, но и с гидроксильными группами. Поэтому ассортимент отвердителей эпоксидных групп весьма велик. Ими могут быть и индивидуальные — мономерные соединения и олигомеры, и полимеры. В зависимости от этого механизм процесса отверждения имеет поликонденсационный или полимеризационный характер.

Наиболее широко в качестве отвердителей эпоксидных покрытий применяются амины, полиамиды и ангидриды дикарбоновых кислот. В случае алифатических аминов отверждение может протекать при комнатной температуре, в случае полиамидов — при комнатной и повышенной температурах, в случае ангидридов кислот при нагревании.

Из алифатических аминов наибольшее распространение получил полиэтиленполиамин (ПЭПА), в меньшей степени применяются гексаметилендиамин (ГМДА), триэтилентетрамин (ТЭТА) и др.; из полиамидов применяют ПО-200, ПО-201, ПО-300 и др., из ангидридов — фталевый и др.

Природа и количество отвердителя влияют на свойства и качество покрытий. Механическая прочность и теплостойкость увеличиваются при горячем отверждении. Химическая стойкость улучшается при отвержде-

нии ароматическими аминами, например *m*-фениленди-амином (горячая сушка) по сравнению с алифатическими аминами, полиамидами и фталевым ангидридом [111, с. 191; 112].

В то же время эпоксидные покрытия с полиамидами более эластичны и качество их поверхности лучше [109, с. 227—233]. Они показали хорошие результаты при получении покрытий на основе смолы Э-33 [113], стойких к действию кислых и щелочных сред.

Каталитическое влияние на пленкообразование эпоксидных покрытий оказывает введение наполнителя — диоксида титана [114], пластифицирующие добавки повышают долговечность эпоксидных покрытий, имеющих малую эластичность [115].

Переход эпоксидных смол в отвержденное неплавкое и нерастворимое состояние не сопровождается выделением летучих продуктов, что исключает возможность образования пор и вздутий в покрытиях, а их усадка не превышает 0,5% (при 100 °С).

Для практического применения эпоксидных смол очень важна их жизнеспособность. Если без отвердителя они сохраняются 1—3 года и более, то с отвердителем их жизнеспособность сокращается до нескольких часов (это создает определенные неудобства при их использовании в покрытиях).

Модификация и совмещение эпоксидных смол с другими смолами (фенольными, кремнийорганическими, фурановыми и т. п.) позволяет целенаправленно изменять их свойства и получать составы для защитных покрытий с оптимальным комплексом показателей. При этом большинство модификаторов одновременно является отвердителями эпоксидных смол, т. е. образуют самоотверждающиеся составы.

Наибольшее распространение для получения химически стойких и коррозионностойких покрытий получило совмещение эпоксидных, главным образом диановых (ЭД-16, ЭД-20 и др.) смол с фенольными олигомерами различного типа [30, с. 101—106; 44, с. 84—86; 60, с. 17—18; 116—120].

При сочетании эпоксидной и фенолоформальдегидной смол процесс структурирования может протекать при нагревании до 100 °С и выше без введения аминов

или других отвердителей, поскольку сама фенолоформальдегидная смола является отвердителем.

Совмещенные с бакелитовым лаком эпоксидные смолы применяются для получения покрытий, обладающих более высокой стойкостью к термической деструкции, к действию воды и кислот, чем покрытия на основе, например смолы ЭД-16, отвержденной аминами.

Эпоксидноэпоксиэфирные системы (ЭНЭС) получают сополимеризацией в расплаве или растворе фенольных и эпоксидных (ЭД-16) олигомеров. Эти системы способны самоотверждаться при нагревании до 140—200 °С или на холоду в присутствии катализаторов отверждения. Покрытия на их основе имеют повышенные термостойкость (до 150 °С и выше), стойкость при температурах кипения в ароматических углеводородах, растворах щелочей, воде и других средах, стабильность растворов при хранении и другие показатели [120].

Эпоксиднокремнийорганические сополимеры (ЭКС) получают совмещением диановых эпоксидных смол с кремнийорганическими. Отверждаются они теми же отвердителями, применяемыми для эпоксидных смол. Благодаря водостойкости и хорошей адгезии к разным материалам, сохраняющейся при температурах до 200—300 °С, сополимеры ЭКС нашли применение в качестве термостойких клеев (например, ТКМ-75, ТКС-75) [42, с. 20].

Для улучшения эластичности эпоксидные смолы можно модифицировать каменноугольной смолой [109, с. 269; 121, с. 27—30; 122]. Такие составы, помимо эластичности, отличаются термостойкостью, высокой адгезией к стали и хорошей химической стойкостью.

Многие модифицирующие компоненты, в частности, фурановые [121, с. 18—20] и каменноугольные смолы [123] одновременно являются ингибирующими агентами, улучшающими защитные свойства эпоксидных покрытий.

Эпоксидные лакокрасочные материалы применяются в виде химически стойких лаков, лаковых композиций, эмалей, грунтовок и шпатлевок. Обычно эпоксидные, главным образом диановые, смолы сочетаются с другими смолами. По убыванию химической стойкости их можно расположить в следующий ряд [107]: эпоксидно-фенольные, эпоксидномеламинные, эпоксидномочевин-

ные горячего отверждения; эпоксидные, отверждаемые на холоду аминами, полиамидами и изоцианатами; эпоксиэфирные и эпоксидноалкидные горячей и холодной сушки.

В качестве коррозионностойких, водо- и химически стойких эпоксидных лакокрасочных материалов наибольшее применение находят эпоксиднофенольные (лак ЭП-96 и эмаль ФЛ-777), эпоксидномеламинный (лак ЭП-540 для металлических и бетонных конструкций и эмаль ЭП-569), эпоксидные лаки, отверждаемые аминами (ЭП-718, ЭП-773 и ЭП-755 с лаком этиноль), эпоксидно-полиамидные: (ЭП-140, ЭП-793, ЭП-1155, ЭП-586), эпоксидные, отверждаемые изоцианатами (ЭП-171 и ЭП-711) и эпоксиэфирные эмали ЭП-715, ЭП-716 и эмаль ЭФ-753 антикоррозионная [1, 2, с. 36—53; 72, 118].

Из шпатлевок наиболее широкое применение для защиты от коррозии нашли эпоксидная шпатлевка ЭП-00-10, которая используется в качестве защитного покрытия как в чистом, так и в модифицированном виде. Шпатлевка ЭП-00-20 получила меньшее распространение. Из грунтовок применяются эпоксидные (ЭП-057, ЭП-060, ЭП-076) и эпоксиэфирные (ЭФ-065, ЭФ-066 и ЭФ-083) [124—126].

Эпоксиднокаменноугольные эмали ЭП-5116 и ЭП-5120 предназначаются для получения водостойких покрытий по металлу и по бетону [118, с. 83—84; 127, 128].

Перспективным направлением является создание порошковых эпоксидных красок, обладающих значительно более высокой химической стойкостью, чем обычные лаки и эмали [1, 41, с. 375; 63, с. 119; 107, 118, с. 85—87; 121, 129, с. 81]. Промышленность выпускает следующие марки эпоксидных порошковых красок: П-ЭП-177, П-ЭП-219, П-ЭП-957, П-ЭП-967, ЭП-49А, ЭП-49Д/3 и порошковое покрытие УП-2155. Краска П-ЭП-177 может длительно эксплуатироваться при 120 °С, а краска ЭП-49А — при 150 °С. Они применяются для защиты от коррозии и абразивного износа, а также для электроизоляции.

Для порошковых эпоксидных красок в качестве пигмента обычно используются титановые белила, а также карбонат кальция, сохраняющий стойкость этих покры-

тий в кислотах и щелочах, соли хромовой кислоты и другие пигменты. Разработаны также [130, 131] эпоксидные лакокрасочные составы без растворителей: грунтовка Б-ЭП-0226, эмали Б-ЭП-421, Б-ЭП-752 и др. [38, 132, 133].

При толщине 450—550 мкм такие покрытия (эмаль Б-ЭП-752 по грунтовке Б-ЭП-0126) полностью сохранили свои свойства за 4 года эксплуатации в качестве защитных покрытий нефтеналивных судов [132].

Для другой лаковой композиции без растворителей на основе смолы ЭД-20 оптимальными оказались трехслойные покрытия горячей сушки толщиной 150—180 мкм, отвержденные полиамидами ПО-201 и ПО-300 [133].

Применяются также эпоксидные водоразбавляемые коррозионностойкие грунтовка ЭП-0117 и эмаль ЭП-2100 [37]. Они обладают химической стойкостью в атмосфере повышенной влажности и 3%-ного раствора хлорида натрия. За рубежом только с 1975 по 1977 г. запатентовано семь водоразбавляемых эпоксидных коррозионностойких составов [134].

Значительный интерес представляют новые эпоксидные материалы, содержащие имидоциклы, которые весьма перспективны для получения на их основе химически стойких защитных покрытий [135].

Эпоксидные покрытия находят обширное применение в самых различных областях техники: для шахтного оборудования [81; 83, 118, с. 83—84; 136—138], химического машиностроения, нефтяной промышленности [47, 118, с. 83—84 и 92—93; 138, 139], при производстве ядохимикатов [140], в пищевой [79, с. 9, 141] и химической [60, с. 8—11; 142—144] промышленности.

Эпоксидными составами покрывают не только металлическое, но и железобетонное оборудование [30, с. 167; 79, с. 9; 137; 141; 143; 145].

V.4. Применение резин

Применение каучуков и резин при работе в агрессивных средах определяется их химической стойкостью, стабильностью свойств при действии агрессивных сред при повышенных и низких температурах, эластичностью.

Химическая стойкость резин зависит от природы и

строения их основы — каучука. Так, резины на основе бутилкаучука (БК), наирита, фторкаучуков (СКФ), этилен-пропиленовых (СКЭП, СКЭПТ), отличаются повышенной стойкостью в неорганических средах, а на основе сульфидных (тиоколов), уретановых (СКУ), фторкаучуков (СКФ), хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) — в органических средах.

Большинство резин плохо сопротивляется окислению, в частности кислородом и озоном воздуха. Наиболее стойкими в этих условиях являются резины на основе ХСПЭ и БК. Химическая стойкость твердых резин, как правило, выше чем мягких резин.

Температуры эксплуатации резиновых покрытий и изделий сравнительно невелики (70—100°C). Несколько выше они для резин СКФ (140—180°C) и СКТ (до 300°C).

В табл. V.5 приводятся данные о химической стойкости резин на основе каучуков общего и специального назначения.

Товарные резины выпускаются в сыром, т. е. невулканизированном виде. В зависимости от назначения и условий работы, они подразделяются на две группы: резины общепромышленного назначения и резины целевого назначения.

В первую группу входят резины мягкие, средней и повышенной твердости (в зависимости от содержания серы), предназначенные для эксплуатации в воде, на воздухе, в слабых растворах кислот и щелочей, теплоустойчивые, морозостойкие, масло- и бензостойкие.

Ко второй группе относятся гуммировочные резины, предназначенные для обкладки химической аппаратуры, валов, арматуры, труб и других деталей машино- и аппаратостроения.

Резиновые технические изделия широко используются в машиностроении в виде уплотнительных, силовых и амортизационных деталей, электро- и звукоизолирующих изделий, в виде рукавов, опор скольжения, транспортерных лент и ремней, а в химическом аппарато- и машиностроении для гуммирования машин и аппаратов различного типа.

Все резиновые технические изделия подразделяются на три класса: резиновые, резино-тканевые и резино-металлические.

Таблица V.5. Химическая стойкость резин на основе каучуков общего и специального назначения*
(по данным 43, 111, 146, 147)

Среда	СКИ и НК	СКД	СКЭП	СКС	СКН	ХП (наирит)	БК	ПС (тиокол)	СКТ	СКФ	СКУ	ХСПЭ	ПСТ
Неорганические среды													
Вода	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
Растворы солей	В	В	В	В	В	С-О	В	В	В-С	С	С-О	С	В В Н
в том числе окислителей	В	В	В	В	В	С-О	В	В	В-С	С	С-О	С	В В Н
Основания	В	В	В	В	В	С-О	В	В	В-С	С	С-О	С	В В Н
Кислоты	В	В	В	В	В	С-О	В	В	В-С	С	С-О	С	В В Н
слабые	В	В	В	В	В	С-О	В	В	В-С	С	С-О	С	В В Н
сильные	В	В	В	В	В	С-О	В	В	В-С	С	С-О	С	В В Н
в том числе окислительные	В	В	В	В	В	С-О	В	В	В-С	С	С-О	С	В В Н
Органические среды													
Углеводороды	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
алифатические	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
ароматические	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
галогенированные	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
Кетоны	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
Спирты	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
Кислоты	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
Эфиры	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
простые	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
сложные	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
Бензин	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н
Минеральные масла	В	В	В	В	В	В-С	В	В	В-С	С	С-О	С-О	В В Н

* Оценка стойкости проводилась по четырехбалльной шкале (см. с. 28).

** Твердые резины более устойчивы.

К резиновым деталям машин относятся разделительные детали разных видов: диафрагмы, мембраны и пр. К резинотканевым — детали, передающие усилия. Амортизационные детали машин могут быть и резиновыми и резино-металлическими.

Эбониты применяются для изготовления аккумуляторных баков, деталей электрических приборов, емкостей для кислот и щелочей.

V.4.1. УПЛОТНИТЕЛЬНО-ПРОКЛАДОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Резины широко используются как уплотнения и прокладки при эксплуатации в условиях воздействия агрессивных сред.

Уплотнительные детали подразделяются на 1) монолитные и 2) подвижные и неподвижные детали (прокладки, кольца, манжеты и т. п.).

Для изготовления деталей первой группы рекомендуются резины на основе НК, наиритов и их смесей, СКТВ. Для деталей второй группы помимо НК и наиритов рекомендуются также резины СКИ, СКИ-3+СКД, СКН, СКЭП, СКТФТ, СКФ и др.

Для уплотнений, работающих при контакте с агрессивными средами, резины выбираются в соответствии с их химической стойкостью. Так, из химически стойких резин на основе СКФ-26 и СКФ-32 изготавливаются армированные манжеты и уплотнительные детали, рукава и трубки, защитные оболочки.

Из прокладочных материалов в нефтяной и химической промышленности большое распространение получили асбестовые смеси вулканизатов (ГОСТ 481—71). Они применяются в качестве прокладок для бензина, керосина и других нефтепродуктов, жидкого и газообразного кислорода [86, с. 65].

Перспективными износостойкими и гидроабразивостойкими материалами для уплотнений, узлов трения и других деталей химического машиностроения являются уретановые каучуки [43, т. 3, с. 679—689; 146, с. 126—131; 148, с. 16]. По способам переработки их можно подразделить на следующие группы: 1) высокомолекулярные твердые уретановые каучуки линейного строения, перерабатываемые на обычном оборудовании резиновой промышленности (СКУ-8, СКУ-8ПГ, СКУ-50, СКУ-ПФ);

2) низкомолекулярные жидкие полиуретаны на основе простых полиэфиров или олигобутадиеنديолов, перерабатываемые методом литья и используемые для гуммирования (СКУ-ПФЛ, СКУ-ДЛ, СКУ-ДФ и др.); 3) каучуки сетчатого строения, выпускаемые в виде профильных материалов и готовых изделий, получаемых литьем или прессованием (СКУ-6, СКУ-7, СКУ-В); 4) уретановые термоэластопласты, перерабатываемые на оборудовании заводов пластических масс [УК-1].

Полиуретановые эластомеры могут использоваться, например, для устройства наливных полов в цехах химических производств, в которых агрессивными средами являются вода, 20%-ные растворы серной и соляной кислот, 17%-ный едкий натр, машинное масло, бензин.

Наиболее распространенными марками химически стойких уплотнительных резин являются: на основе наирита — 2542, 3109, 3508, 3465 и др., на основе БК — ИРП-1309, 51-2095, на основе СКФ — ИРП-1225, -1287, -1305, -1313, -1314, -1136, -3013 и др.

В табл. V.6 приводятся физико-механические характеристики резин на основе наирита, БК и СКФ, а также уретановых вулканизатов (СКУ), применяемых в качестве уплотнительных материалов.

Таблица V.6. Физико-механические характеристики химически стойких уплотнительных резин, на основе наирита, БК, СКФ и вулканизатов СКУ

Показатель	Наирит	БК	СКФ	Литьевые СКУ-ПФЛ СКУ-ДЛ	Вальцевые СКУ-ПФ СКУ-50
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	20—27	14—24	14—20	40—50 12—14	32—35
Относительное удлинение при разрыве, %	600—750	640—800	100—200	350—450	540—570
Остаточное удлинение, %	12	30—60	8—16	4—10	25—28
Твердость по ТМ-2	50—60	50—64	70—80	78—95	70
Истираемость, см ³ /(кВт·ч)	290—350	170—250	—	20—24*	70*

* По Шопперу в мм².

V.4.2. ГУММИРОВОЧНЫЕ РЕЗИНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Резины широко используются для гуммирования химического и другого оборудования. Оно заключается в нанесении сырой резины на гуммируемую поверхность в виде листов (обкладкой), из резиновых растворов или паст, из резиновых смесей жидких каучуков. Крепление резин к гуммируемой поверхности осуществляется при помощи специальных резиновых клеев. Условия вулканизации определяются составом резиновой смеси.

К гуммируемым аппаратам предъявляется ряд требований (РТМ 26-01-18—67, РТМ 26-25—70, РТМ-38-40535—77), основными из которых являются следующие: 1) гуммируемая поверхность не должна иметь раковин, отверстий, пустот, заусениц; 2) радиус закруглений краев должен составлять не менее 5 мм; 3) гуммируемые аппараты и детали должны изготавливаться из листового проката толщиной не менее 3 мм и иметь определенные размеры, например диаметр люков не менее 800 мм, длину труб не более 2 м и т. д. Крепления должны быть вынесены на внешнюю поверхность аппарата, а сварные швы зачищены заподлицо с основным металлом [149].

Выбор способа гуммирования определяется видом резины и ее основы — каучука. Листовые резины наносятся методами обкладки — оклейки или в виде готовых вкладышей, растворы и пасты — кистью, пульверизацией, шприцеванием и другими приемами. Некоторые каучуки, например тиоколы, получаемые в порошкообразном виде, могут наноситься газопламенным напылением [43, т. 1, с. 661—665], не получившим, однако, практического распространения.

При любом способе гуммирования обязательными стадиями являются предварительная подготовка поверхности металла (обезжиривание, обдув воздухом, пескоструйная или дробеструйная обработка), а также вулканизация. При гуммировании химической аппаратуры применяется закрытый (в вулканизационных котлах или методом обращения гуммируемого аппарата в котел) и открытый способы вулканизации [150]. В первом случае процесс вулканизации протекает в среде острого насыщенного пара или горячего воздуха при определенном давлении, температуре и времени выдержи-

ки, в зависимости от состава резины. Во втором случае вулканизация осуществляется паром при атмосферном давлении, воздухом (горячим или обычным), кипящей водой или растворами солей, нагретыми до 100 °С или до кипения. Отдельные виды резин могут вулканизоваться при комнатной температуре, но в течение длительного времени (наиритовые, тиоколовые) или использоваться в невулканизованном виде (полиизобутилен, СКЭП) [149, 150].

V.4.2.1. Гуммирование оборудования обкладкой (оклейкой)

Обкладка листами сырой резины включает следующие операции: 1) промазку гуммируемого изделия клеем, как правило, не менее 3 раз; 2) наложение листов сырой резины в один слой (при толщине до 2 мм) или дублированных (склеенных между собой) листов толщиной до 6 мм, и прикатка их к металлической поверхности так, чтобы между металлом и резиной, а также между слоями резины не оставалось воздуха. Рекомендуются следующие толщины обкладок: при гуммировании внутренних поверхностей емкостной аппаратуры 2×1,6 мм, труб 3×1,6 мм и цистерн — 4×1,6 мм [151]. Общая толщина покрытия резинами большинства химических аппаратов и машин 6,0 мм, для подвергающихся абразивному износу 9,0 мм [149].

В зависимости от требований, предъявляемых к оборудованию, обкладка может проводиться по разным схемам: в один слой — резина или полуэбонит (эбонит), в два слоя — резина — эбонит, резина или эбонит по полуэбониту, эбонит — резина и в три слоя — металл — полуэбонит — резина (эбонит) или металл — резина — эбонит (резина).

В этих комбинациях могут использоваться различные мягкие резины и эбониты на основе разных каучуков.

Стандартными обкладочными резинами для гуммирования химической аппаратуры являются резиновые смеси на основе НК и СКБ марок: 1976, 2566, 4896, 1751, 1752, 1726, 1814, 1896 [149] и новых марок (РТМ 38-40535—77); 60-340, 60-341, 60-343, 60-344, 51-1632, 51-1639, 51-1626, 51-1627, ИРП-1390 и др.

В настоящее время в связи с производством новых видов каучуков общего назначения (СКД, СКИ, СКЭП), а также в связи с более широким применением для гуммирования каучуков специального назначения (БК, наирита, СКН и др.) разработан ряд новых марок резин и эбонитов, заменяющих и дополняющих серийные стандартные гуммировочные резины.

СКД — *цис*-бутадиеновый каучук стереорегулярного строения может заменить СКБ в гуммировочных резинах в комбинации с НК или СКИ. Технологические свойства и химическая стойкость таких резин (марки ИРП-1289, -1346, -1347, -1348, 51-1464) равноценны стандартным. Для крепления их к металлу рекомендуются термолепные клеи. Вулканизация проводится серой открытым способом (горячим воздухом).

СКИ — изопреновый каучук, по структуре и свойствам аналогичен натуральному. На его основе разработаны резины для гуммирования: полуэбонит ИРП-1395, эбониты ИРП-1394, 9И-17 и мягкие резины ИРП-1315, ИРП-2044, 6621. Крепление к металлу осуществляется через полуэбонит ИРП-1395 клеем 2572, вулканизация проводится закрытым способом. Для улучшения химической стойкости в эбонит добавляется наирит в соотношении 1 масс. ч. наирита к 2 масс. ч. СКИ-3. Для этой же цели рекомендуется эбонит 51-1626 [58, с. 100].

Комбинации СКИ-3 с бутадиенметилстирольными каучуками (СКМС) позволили получить мягкие резины 1976-1, 2566-5, полуэбониты 1751-7, 51-1629, 1752-7, 51-1574, заменяющие соответствующие марки стандартных гуммировочных резин на основе НК и СКБ, а также эбониты 1896-4 (с добавлением наирита), 51-1626 и 51-1627 вместо эбонитов 1726 и 1896 [149, 152].

Для гуммирования химической аппаратуры применяются также резины на основе стирольных каучуков СКС-30 и СКМС. К ним относятся резины ИРП-1118, -1332, -1334, -1321, -1376, -1390, -1323, 4799, 4611, 4740, 6101 и др.

На основе СКЭП и СКЭПТ созданы химически стойкие резины 51-1481, 51-1632, 51-3042, ИРП-1375, ИЛ-19. Благодаря насыщенному характеру эти каучуки обладают рядом достоинств: повышенной теплостойкостью, лучшим сопротивлением окислению, стабильностью свойств во влажном воздухе и высокой химиче-

ской стойкостью, что определяет их перспективность применения в качестве обкладочных резин [23, с. 125—127; 151].

Другим видом насыщенного каучука является полиизобутилен, который широко применяется для обкладки химической аппаратуры. Он не требует вулканизации и надежно крепится к металлической поверхности клеем 88Н на холоду. Соединения листов полиизобутилена друг с другом производят при помощи сварки горячим воздухом, аналогично термопластам. Ввиду ползучести для эксплуатации при повышенных (80—100 °С) температурах его применяют только в комбинированных футеровках, в качестве подслоя для кислотоупорных силикатных плиток.

Физико-механические характеристики обкладочных стандартных резин приведены в табл. V.7.

Из числа каучуков специального назначения для обкладки применяются следующие материалы.

1. Нитрильные резины на основе каучуков СКН-18, СКН-26, СКН-40, марок В-14-1, 4356, ИРП-1352 и -1353, 4326, ДП-045 и ДП-313 (совмещенные с ПВХ), 3825, 3826, ИРП-1068, 4004, ИРП-1288, -2057 и др. Они отличаются повышенной стойкостью к маслам, бензину, некоторым растворителям и ряду агрессивных сред, что позволяет рекомендовать их как в качестве уплотнений, так и химически стойких материалов для гуммирования [149, с. 188; 151, с. 11; 153].

2. Наиритовые резины марок ИРП-1025, ИРП-1257, -1258, -1259, 2542, 3508, 3109, 4860 (с НК), 51-2060 и др., эбонит ИРП-1143. Они применяются для работы с кислотами, щелочами; по маслостойкости эти резины аналогичны СКН [154]. Ими гуммируют железнодорожные цистерны для перевозки серной, фосфорной и соляной кислот [155], емкости с ледяной уксусной кислотой (наиболее устойчива резина ИРП-1259) и прочую химическую аппаратуру [86, с. 64; 156].

3. Бутилкаучук благодаря повышенной химической стойкости и газонепроницаемости, а также способности к открытой вулканизации является одним из перспективных гуммировочных материалов. Промышленность выпускает обкладочные резины на основе БК марок ИРП-1256, -1309, 51-1639 и 51-2095. Резины крепятся к стали клеем лейконат.

Таблица V.7. Физико-механические характеристики гуммировочных резин на основе каучуков общего и специального назначения [146, 150, ТУ 38-105-1082—76, РТМ 38-40535—77]

Каучук	Марка резин	σ_p , МПа	$\sigma_{из}$, МПа	$\epsilon_{отн}$, %	$\epsilon_{ост}$, %	Твердость по ТМ-2
НК	4849	18	—	550	40	31
НК	Эбонит 6024	—	54	—	—	—
НК	829	16	—	650	30	40—50
+СКБ	2566	15	—	600	35	36
	Полуэбонит 1751	27	45—52	—	—	—
	4476	55	—	150	15	52
СКБ	Полуэбонит 2169	45	80	—	—	—
	Эбонит 1814	36	50—65	—	—	—
	Эбонит 2109	32	58	—	—	—
СКД	Стандартная смесь	Не менее 19	—	Не менее 470	10—15	—
СКДМ+	60-342	50	—	150	—	50—70
+СКИ-3	ИРП-1394	75	—	80	—	60—95
СКИ-3	ИРП-1395	75	—	80	—	60—95
СКИ-3+	60-341	35	—	300	—	35—55
+СКМС	51-1626	130	—	—	—	80—100
	51-1627	130	—	—	—	80—100
	51-1629	130	—	—	—	80—100
	60-340	50	—	150	—	50—70
СКМС	ИРП-1390	50	—	150	—	50—70
Наирит	ИРП-1025	10	—	364	8	74
	ИРП-1257	11,7	—	560	—	54—58
СКН*	Стандартная смесь	25—30	—	500—625	15—30	69—76
БК	ИРП-1256	30—45	—	350	—	35—65
	51-1639	50	—	150	—	50—70
СКЭП	Стандартная смесь	18—22	—	400	20—24	—
СКЭПТ	51-1632	125	—	250	36—40	60—90

* В зависимости от содержания нитрила акриловой кислоты в каучуке.

Срок службы оборудования, гуммированного резина на основе БК, в условиях воздействия воды, кислот и щелочей составляет более 15—20 лет [157].

Комбинированное покрытие БК с полиэтиленом высокой плотности используется для защиты от коррозии подземных трубопроводов [158].

4. Резины СКФ отличаются высокими термической (200 °С) и химической стойкостью (в том числе в окис-

лительных средах) и низкой газопроницаемостью. В контакте с агрессивными средами они эксплуатируются, главным образом в виде уплотнений, но могут применяться и для гуммирования-футеровки [159] или в виде вкладышей. Сложность их использования заключается в вулканизации резин, которая протекает при нагревании в две стадии: в процессе под давлением при 150 °С и выдержке на воздухе после снятия давления при 200—260 °С в течение 6—48 ч для удаления влаги и летучих продуктов.

Каучуки СКФ вулканизуются различными способами: радиационным, термохимическим (окислительно-восстановительные системы и оксиды металлов), пероксидами, полифункциональными аминами и их производными (последние получили наибольшее распространение, так как не вызывают подвулканизации).

При вулканизации пероксидами и аминами для связывания выделяющихся при вулканизации влаги, фтористого водорода и других летучих продуктов дополнительно вводят оксиды металлов. От природы и концентрации поперечных связей, образующихся при вулканизации, зависит их стойкость в сильных окислителях и растворителях. В настоящее время промышленность выпускает несколько марок каучуков СКФ [146, с. 103—108; 160], но резины для уплотнений и гуммирования изготавливаются только из каучуков СКФ-26 (марки ИРП-1287, -1313, -1316, -1345, 4326, 51-1435) и СКФ-32 (марки ИРП-1064, -1225, -1314, -1136, 1199, -3013). Крепление резин к металлической поверхности при гуммировании осуществляется в процессе вулканизации с помощью специального клея 9М-35Ф [42, с. 30—32].

При использовании резин на основе каучуков СКФ необходимо учитывать, что их химическая стойкость сильно зависит от состава и способа вулканизации (табл. V.8).

5. Кремнийорганические каучуки (СКТ) отличаются большим разнообразием, так как при синтезе в их макромолекулы можно вводить различные органические радикалы, по-разному влияющие на свойства резин. Резины на основе СКТ являются термостойкими (практически до 250—300 °С) и морозостойкими. Они эксплуатируются в условиях повышенной влажности, действия окислителей, горячей воды и пара.

Таблица V.8. Химическая стойкость и физико-механические характеристики резин на основе СКФ [151]

Показатели	СКФ-26		СКФ-32
	ИРП-1287	ИРП-1345	ИРП-1225
Механические свойства			
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	14—19	14—19	12—20
Относительное удлинение при разрыве, %	120—130	120—130	120—160
Остаточное удлинение, %	10—15	10—15	10
Твердость, усл. ед.	65—90	65—90	70—85
Эластичность по отскоку, %	5—6	5—6	4—6
Рабочие температуры эксплуатации, °С	От —20 до 200		От —20 до 250
Химическая стойкость			
Азотная кислота			
30%-ная (70 °С)	Н	Н	О
56%-ная (20 °С)	С	С	Н
Серная кислота, 93%-ная (20 °С)	С	—	О
Соляная кислота, 34%-ная (20 °С)	С	С	С
Муравьиная кислота			
85%-ная (30 °С)	Н	С	О
85%-ная (60 °С)	Н	О	О
Бензин (20 °С)	С	С	О
Бензол (20 °С)	О	О	Н
Дихлорэтан (20 °С)	О	О	Н

По химическому составу и строению [146, с. 109—117; 97, с. 72—78] силоксановые каучуки подразделяются на 1) метилсилоксановые (СКТ), резины 14р2, 14р6, 14р15, 5р129, ИРП-1338 и др., 2) метилвинилсилоксановые (СКТВ и СКТВ-1), резины ИРП-1265, -1266, -1341, -1368, -1285, 1401 и др., 3) метилфенилвинилсилоксановые (СКТФВ), резины с улучшенной (до 300 °С) теплоустойчивостью ИРП-1354, ИРП-1433 и 4) фторсилоксановые (СКТФТ) резины 25Л-46 и 51-1434. Показатели свойств резин на основе кремнийорганических каучуков приведены в табл. V.9.

В качестве обкладочных резин СКТ применяются для теплозащиты и электроизоляции. Для крепления их к металлическим поверхностям применяются силоксановые клеи КТ-15, КТ-25, МАС-1В [42, с. 31] и органосилоксановые клеи КТ-30 и КХС [97, с. 72—74].

Таблица V.9. Физико-механические свойства резин на основе кремнийорганических каучуков

Каучук	Марка резины	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %		Твердость по ТМ-2	Эластичность по отскоку, %
		исходная	после старения	исходное	после старения		
			при 250 °С 30 сут		при 300 °С 3 сут		
СКТ СКТВ СКТВ-1	Стандартная	6,5	Хрупкая	450	Хрупкая	55	35
	ИРП-1265	3,0	2,8 2,3	225	150	45	40
	Стандартная	8,0	4,0 3,5	600	150	55	35
	ИРП-1266	3,5	3,0 Хрупкая	160	Хрупкая	53	45
СКТЭ	ИРП-1368	3,5	3,0 »	160	100	—	—
	ИРП-1285 (наполнитель Ф-4)	4,0	3,7 3,0	150	100	57	43
	ИРП-1267	3,3	Хрупкая	180	Хрупкая	50	40
	Стандартная	6,5	»	200	»	65	40
СКТФТ	51-1434	6,0	3,5 Хрупкая	200	75 Хрупкая	65	43
	25Л-46	4,5	4,0 »	150	120 »	—	—
СКТСН	Стандартная	5,5	Хрупкая	250	Хрупкая	65	45

6. Резины на основе хлорсульфированного полиэтлена (ХСПЭ) благодаря насыщенному характеру обладают высокой стойкостью к окислению озоном, кислотом и другими окислителями, к действию кислот и щелочей, достаточно высокой термостойкостью (120°C) [161].

Большей частью ХСПЭ используется для защиты от коррозии в виде лакокрасочных покрытий. Резины используются в значительно меньшем масштабе для защиты башен, резервуаров, цистерн и других емкостей от действия окислительных сред (гипохлорит натрия, отбеливатели, хромовая кислота) [151, с. 10].

V.4.2.2. Гуммирование из растворов и паст

При гуммировании из растворов и паст получают резиновые защитные покрытия на изделиях любой конфигурации. Резиновые смеси на основе жидких (низкомолекулярных, олигомеров) каучуков (хлоропреновых, сульфидных, нитрильных, уретановых и силоксановых) [43, т. I, с. 778—785; 146, с. 83 и 125—134] наносятся на металлическую поверхность кистью, окунанием, наливом и распылением, пастообразные составы — шпателем или шприцеванием.

Жидкие каучуки можно разделить на две группы. К первой группе относятся каучуки, не содержащие функциональных групп и каучуки со статистическим распределением функциональных групп вдоль цепи. Ко второй группе принадлежат каучуки, содержащие функциональные группы только на концах цепи (низкомолекулярные полибутadiены, карбоксилсодержащие, нитрильные, кремнийорганические и уретановые каучуки).

Жидкий наирит применяется в виде гуммировочного состава — раствора наирита НТ (ТУ 3810518—70) и хлорнаиритовой грунтовки (ТУ 3810519—70). Сначала наносят два слоя хлорнаиритовой грунтовки, а затем три слоя грунтовочного состава. После предварительной 72-часовой сушки при 20°C покрытие подвергают вулканизации горячим воздухом при 100°C в течение 20—24 ч. Покрытия можно отверждать при комнатных температурах, выдерживая их не менее 15 сут [43, т. I, с. 664; 150, с. 50].

Аналогичные жидкому наириту зарубежные марки неопрена используются для получения покрытий холодной сушки, обладающих хорошей стойкостью в растворителях и щелочах и удовлетворительной стойкостью в кислотах.

Для гуммирования из растворов используются и другие наиритовые резины, например ИРП-1257, которой гуммируют роторы центрифуг. Вулканизацию проводят в котле при давлении до 0,3 МПа [51, с. 74—77].

Жидкие наириты могут применяться для гуммирования емкостной аппаратуры, запорной и фасонной арматуры, насосов, трубопроводов, фильтровального и прочих видов оборудования, эксплуатируемого в контакте с агрессивными средами (табл. V.10) [8, с. 92—93; 162].

Жидкие тиоколы (ГОСТ 12812—72) получили большое распространение в качестве герметиков и замазок, но одновременно они применяются и для защитных покрытий. Для гуммирования они используются в виде трехкомпонентных составов — герметики УТ-31 и У-30М (ГОСТ 13489—68), состоящих из пасты жидкого тиокола с наполнителем, вулканизирующей пасты и ускорителя вулканизации. Перед применением они смешиваются, наносятся (шпателем или шприцеванием) на гуммируемую поверхность по двум слоям хлорнаиритовой грунтовки и вулканизируются на воздухе без подогрева в течение 1—2 сут. Полностью процесс вулканизации заканчивается за 5—10 сут [146, с. 515; 150, с. 52]. Жизнеспособность гуммировочных тиоколовых составов после смешения компонентов составляет 2—8 ч. С повышением температуры и влажности воздуха жизнеспособность сокращается. Характеристика свойств покрытий на основе жидкого наирита и тиокола приведена в табл. V.10.

Для защиты от коррозии применяются собственно жидкие тиоколы в качестве масло-, бензо-, топливо- и водостойких покрытий, реже при контакте со слабыми кислотами, а также как модифицирующие и пластифицирующие добавки к эпоксидным и другим покрытиям [30, с. 127; 83]. Тиоколовые составы наносят на сталь и бетоны; для цветных металлов (медь, латунь) они непригодны.

Жидкие СКН, например СКН-10-1А, применяются только в виде композиций с эпоксидными смолами для

Таблица V.10. Свойства покрытий на основе жидких каучуков

Свойство	Жидкий напирт		Жидкий тинокол	Кремнийоргани- ческий СКГН-1		Полууретановый СКУ	Полиизо- бутилен П-20 (без вулкани- зации)
	вулканизация при 100 °С	вулканизация при 20 °С		вулканизация при 20 °С			
Механическая прочность к исти- ранию Стойкость к Кислотостойкость Щелочестойкость	Высокая	Удовлетвори- тельная То же	Низкая	Низкая	Высокая	—	
	»	Удовлетворительная	Удовлетво- рительная	Низкая	»	—	
	Удовлетворительная Высокая				Низкая От низкой до удовлетвори- тельной	Высокая »	
Водостойкость	От удовлетво- рительной до высокой	Удовлетвори- тельная	Высокая	Удовлетвори- тельная	От низкой до высокой*	»	
Бензо-, маслостой- кость	От удовлетво- рительной до высокой	Удовлетвори- тельная	Высокая	Низкая	Высокая	Низкая	
Атмосферостой- кость	Удовлетворительная		Высокая		Удовлетворительная		
Стойкость к окис- лению	»	»	»	»	Высокая		
Теплостойкость	»	»	»	»	»		
Электроизоляци- онные свойства	»	»	»	»	»		
Стойкость к ра- диации	Низкая		Низкая	Высокая	От низкой до удовлетвори- тельной*	Низкая	
Температуры экс- плуатации, °С	—30 до 90	—25 до 50	—50 до 100	—60 до 250	—50 до 150	—40 до 40	

* В зависимости от состава исходных продуктов синтеза.

получения эластичных коррозионностойких покрытий. Они могут использоваться для защиты металлических и бетонных конструкций на предприятиях химической промышленности и на железнодорожном транспорте [30, с. 127—132; 163].

Жидкие уретановые каучуки получают на основе диизоцианатов и простых (СКУ-ПФЛ) или сложных (СКУ-6, СКУ-7Л и др.) полиэфиров. Гуммировочные составы вырабатывают на основе каучука СКУ-ПФЛ, жидкого эластомера СКУ-ОБД (продукт вулканизации олигобутадиендиола диизоцианатом) и полибутадиенуретанового эластомера СКУ-ДФ-2 [60, с. 25—27; 63, с. 93—98; 164, с. 8—18; 165]. Составы наносят кистью или напылением. Смешение компонентов составов осуществляется в распылительной головке специальной установки для напыления полиуретановых покрытий [146, с. 172; 164, с. 16; 165, с. 47—48]. Для гуммирования напылением рекомендуются двухкомпонентный состав СКУ-ПФЛМ с вулканизующим агентом *м*-фенилендиамин [148, с. 171—175], который относится к группе так называемых безрастворных полиуретановых гуммировочных составов [166], два полиэфируретановых состава на основе форполимера СКУ-ПФЛ-100 (СКУ-ПФЛС и СКУ-ПФЛТ) и один полидиенуретановый состав на основе форполимера СКУ-ДФЗ [166].

Гуммировочные составы на основе жидких уретановых каучуков могут вулканизоваться (отверждаться) как на холоду, в течение 14 сут, так и при нагревании до 100—120 °С в зависимости от выбранной системы вулканизации [165]. Для напыляемых составов вулканизующими агентами служат диамины. Они начинают действовать сразу при смешении. Заканчивается процесс образования покрытия непосредственно на поверхности защищаемого изделия, а вулканизация полностью завершается через 5—6 сут при комнатной температуре и за 2—3 ч при нагревании покрытия до 120 °С.

Полиуретановые покрытия имеют слабую адгезию к металлу, поэтому они наносятся с применением грунтовок (фосфатирующие грунтовки ВЛ-02 и ВЛ-023 и водостойкая ХС-010). При отсутствии воды (влаги) они крепятся полиуретановым клеем ПУ-2. Для напыляемых полибутадиенуретановых составов рекомендуются фосфатирующая грунтовка ВЛ-05, эпоксидная Б-ЭП-

Таблица V.11. Физико-механические свойства
и химическая стойкость пленок и покрытий
на основе уретановых эластомеров [60, 148, 164—166]

Показатели	Составы на основе		
	СКУ-ПФЛ	СКУ-ОБД	СКУ-ДФ-2
Физико-механические свойства*			
Плотность, кг/м ³	1100	1100—1200	—
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	15—25	13—18	13—20
Относительное удлинение при разрыве, %	400—550	350	350—450
Остаточное удлинение, %	8—12	16—28	16—28
Твердость по ТМ-2	65—85	77—85	81—86
Эластичность по отскоку, %	40—49	30—36	—
Химическая стойкость**			
Кислота			
азотная, 5%-ная	С/Н	С	С
серная, 10%-ная	С/С	—	С/С—О
серная, 20—40%-ная	С/С	С	С/С—О
серная, 60%-ная	Н	С	—
соляная, 10—20%-ная	—/С	С	С/С—Н
фосфорная, 10%-ная	С/С	—	С/С
фосфорная, 20% и более	Н(85%)	С(40%)	С(20%)
уксусная, 10—20%-ная	О/О	С/С	С/С
Вода	С	С	С
Едкий натр, 10%-ный	С	С	С
Хлорид натрия	С	—	С
Бензин	О	—	Н
Масла минеральные	С/О	—	Н

* Усредненные данные.

** Оценка стойкости проводилась по трехбалльной системе.

0126 и полиуретановый клей Вилад-11К (для покрытий по стали) [166, с. 7—8]. Для полиэфируретанового состава СКУ-ПФЛМ оптимальными адгезивами оказались клей У-15 и двухслойная система, состоящая из грунтовки АК-070 (на основе полиакрилонитрила) и эпоксидной эмали ЭП-525 [148, с. 175].

Для крепления к бетону (полам), резине, стеклотканям и другим материалам для полиуретановых покрытий используются адгезивы сложного состава [165, с. 42—43].

Покрытия на основе жидких СКУ отличаются высокой гидроабразивостойкостью и широко применяются в горнодобывающей промышленности и судостроении. Все полиуретановые покрытия обладают достаточно вы-

сокой теплостойкостью, причем для напыляемых составов она несколько выше, чем для кистевых.

Гуммировочные покрытия СКУ химически стойки к ряду агрессивных сред (табл. V.11), хорошо выдерживают знакопеременные нагрузки, колебания температур. Покрытия полибутадиенуретановыми составами обладают более высокой гидролитической стойкостью, чем полиэфируретановые.

Жидкие силиконовые каучуки [97, с. 74—78; 167] используются в основном в качестве герметиков для гуммирования. Широко применяется двухкомпонентный состав СКТН-1. Перед применением полимер с наполнителем (титановые белила) и другими ингредиентами резиновой смеси — первый компонент смешивают с катализатором отверждения — второй компонент. Последний может служить и грунтовкой, что обеспечивает удовлетворительную адгезию покрытия к металлам, керамике, стеклу и другим материалам.

Вулканизация протекает при комнатных температурах за счет реакционноспособных концевых групп. В зависимости от системы продолжительность вулканизации составляет несколько минут или часов.

Покрытия СКТН устойчивы в растворах минеральных солей и окислителей, в воде и некоторых растворителях, но склонны к гидролитической деструкции в щелочах и кислотах, нестойки в бензине, хлорсодержащих соединениях, ароматических углеводородах и др. [186, с. 161]. Покрытия СКТН отличаются высокой термостойкостью и широко применяются в качестве коррозионностойких покрытий при 150—200 °С в соответствующих средах.

V.4.3. ГЕРМЕТИКИ

Стойкость к действию рабочих (газообразных и жидких), в том числе агрессивных сред, является одним из условий успешной эксплуатации герметизирующих материалов. Для герметиков используют составы на основе каучуков в виде паст и мастик или растворов в органических растворителях.

Методы нанесения герметиков зависят от их консистенции: пасты и мастики наносят шприцеванием или шпатлеванием, растворы — разбрызгиванием, кистью,

обливом, компаунды — заливкой [43, т. 1, с. 604; 42, с. 133—180].

В зависимости от природы полимерной основы герметики подразделяются на вулканизирующиеся (переходящие при структурировании из вязкого пластического состояния в эластическое), высыхающие и не высыхающие. К вулканизирующимся герметикам относятся тиокولات, СКТН и СКТНФТ, иногда олигомерные углеводороды.

В качестве высыхающих герметиков используют растворы резиновых смесей СКС, СКН, наиритов и карбоксилсодержащих каучуков, а также термоэластопластов в сочетании с термореактивными смолами.

Невысыхающие герметики получают из термопластичных насыщенных эластомеров: полиизобутилена, каучуков СКЭП, БК, их сополимеров с полиолефинами (полиэтиленом, полипропиленом).

В зависимости от состава герметики подразделяются на однокомпонентные (применяются в готовом виде) и многокомпонентные, состоящие в основном из двух или трех смешиваемых перед применением компонентов.

Структурирование герметиков (вулканизация) может протекать при комнатной температуре — самовулканизирующиеся герметики, при нагревании (70—150 °С) или при улетучивании растворителя — высыхающие герметики.

V.4.3.1. Вулканизирующиеся герметики

Тиоколовые герметики [42, с. 147—155; 146, с. 514; 168] на основе линейных сульфидных низкомолекулярных каучуков (жидких тиоколов) получили наибольшее распространение. Обычно они представляют собой двухкомпонентные, а при наличии ускорителя вулканизации — трехкомпонентные системы. Их жизнеспособность после смешения в зависимости от состава рецептуры, температуры и влажности воздуха колеблется от 2 до 9 ч. Вулканизация тиоколовых герметиков протекает при комнатной температуре в течение 1—3 сут и полностью заканчивается через 7—12 сут. Для ускорения вулканизации их нагревают до 70—80 °С. Тиоколовые герметики имеют чаще всего пастообразную или вязкотекучую консистенцию. Адгезия их к металлам и неметалличе-

ским материалам недостаточна, поэтому эти герметики наносят на клеевой подслои (хлорнаиритовая грунтовка, клен 88-Н, К-50, 78-БЦС и др.) или вводят в их состав адгезивы — эпоксидные и фенолоформальдегидные смолы. Тиоколовые герметики являются тепло- и топливостойкими, масло-, бензо- и водостойкими, выдерживают действие слабых кислот и щелочей, многих растворителей. Их эластические свойства сохраняются в интервале температур от —60 до 130 °С.

Наибольшее распространение получили тиоколовые герметики марок У-30М, У-30МЭС-5 и -10 (с эпоксидной смолой), УТ-32, УТ-34, ВИТЭФ-1 и -2 и др. Физико-механические свойства герметиков представлены в табл. V.12.

Силоксановые герметики [42, с. 155—159; 168] представляют собой двухкомпонентные составы холодной вулканизации. В качестве первого компонента используются жидкие каучуки СКТН, в качестве второго компонента — катализатор вулканизации (чаще всего оловоорганические соединения). Вулканизация протекает в течение 1—2 сут, а оптимальные свойства достигаются через 3—7 сут. При нагревании продолжительность вулканизации уменьшается. Однокомпонентные силоксановые герметики вулканизируются аминами и другими агентами (с функциональностью более трех) в присутствии влаги воздуха.

В настоящее время широко применяются два типа силоксановых герметиков: ВИКСИНТ и КЛ. Для обеспечения адгезии герметиков первого типа применяют специальные подслои (П-9, П-11 и др.) или кремнийорганические клеи и лаки КТ-15, К-55 и др. Для герметиков второго типа подслоя не требуется, поскольку они содержат катализаторы отверждения (КС-10 и К-1). КС-10 обеспечивает удовлетворительную адгезию к металлам, а при использовании К-1 требуется подслои (тонкий слой КС-10).

Отличительной особенностью силоксановых герметиков является их высокая термостойкость: они могут эксплуатироваться в интервале температур от —60 до 300 °С.

В агрессивных средах и жидких топливах они не используются вследствие низкой стойкости. Их можно применять только для работы в контакте с влагой. Сообща-

Таблица V.12. Физико-механические свойства герметиков

Марка герметика	Плотность, кг/м³	σ _p , МПа	ε, %	Твердость	Температуры эксплуатации, °C
Тиоколовые герметики					
У-30М	1450	2,5—4,0	150—300	50—60	От —60 до 130
У-30МЭС-5	1450	1,5—3,0	200—400	40—60	
У-30МЭС-10	1450	1,2—2,0	220—500	25—40	
УТ-31	1950	2,0—3,5	175—300	50—65	
51-УТ-37	1400—1550	2,0—4,0	150—350	40—55	
Силоксановые герметики					
У-1-18	2200	2,0	160	50—60	От —60 до 300
У-2-28	2200	1,8	200	40—50	
У-4-21	1350	1,5	100	40—50	От —60 до 200—300
КЛ-4	1000	0,1—1,0	80—100	—	
КЛТ-30	1150	0,8	120	60—70	
КЛВАЕ	—	1,0	130	50—65	
Фторсилоксановые герметики					
ВГФ-1 и -2	—	1,5	100—120	—	От —60 до 250
51-Г-15	1450	0,8	100	—	
51-Г-16	1400	1,0	70—100	—	
Фторкаучуковые герметики					
51-Г-1	1900	3,0—5,0	200—300	—	От —25 до 200
51-Г-2	1800	2,0—3,5	200—600	—	
51-Г-9	1900	2,0—6,0	200—350	—	
Уретановые герметики					
УГ-2	1140	11—15	350—450	53—55	От —70 до 70
УГ-3	1100	10—12	400—450	71—76	
УГ-5	950—770	14—17	400—500	65—70	
УГ-6		18—28	300—400	90—95	
Герметизирующие мастики на основе бутилкаучука					
БГМ-1 и -2	900	—	250—350	—	От —50—60 до 120
БКМ-2 и	900—1000	—	150—200	—	
БПКМ					

ется о применении силоксановых герметиков в морском судостроении, в условиях знакопеременных нагрузок, при резких перепадах температур и т. п. [169].

Фторсилоксановые герметики марок ВГФ-1 и -2, 51-Г-15 и 51-Г-16 являются двухкомпонентными составами, жизнеспособность которых после смешения колеблется от 0,5 до 6 ч в зависимости от температуры и влажности окружающей среды. Более высокой химической стойкостью в жидком топливе и маслах обладают фторсилоксановые герметики на основе жидких каучуков СКТФГ. Вулканизуются они на холоду в течение такого же времени, что и силоксановые. Показатели свойств силоксановых и фторсилоксановых герметиков представлены в табл. V.12.

Фторкаучуковые герметики — растворы СКФ в метилэтилкетоне или циклогексаноне выпускаются марок 5-Ф-13, 51-Г-1, -2 и -9. Они обладают исключительно высокой стойкостью в жидком топливе, маслах, воде и других агрессивных средах.

Эти герметики также являются двухкомпонентными, наносятся кистью или распылителем, вулканизуются при комнатной температуре в течение длительного времени (до 14 сут). При нагревании до 70—90 °C время вулканизации уменьшается до 5—7 сут. По условиям вулканизации фторкаучуковые герметики могут быть отнесены и к высыхающим, поскольку процесс вулканизации сопровождается улетучиванием растворителя. Режимы вулканизации и технологии применения этих герметиков описаны в [168, с. 50—55]. Показатели свойств фторкаучуковых герметиков приведены в табл. V.12.

Уретановые герметики. Жидкие SKU могут использоваться как герметики и покрытия в виде компаундов с касторовым маслом (К-31) или полиэфируретановых самовулканизирующихся герметиков СКПС-3, СКПС-5 и др. За последние годы были разработаны новые составы уретановых герметиков, обладающих ценным комплексом свойств: полиэфируретановые (УГ-2, УГ-3) и полибутадиенуретановые (УГ-5, УГ-6) [166]. Они вулканизуются при комнатных температурах, однако оптимальные механические свойства достигаются через 10—15 сут (см. табл. V.12). Составы могут наноситься обычными способами (в зависимости от жизнеспособности) на металлы и неметаллические материалы. По-

скольку их адгезия невелика, то их применяют с подслоем. При нанесении уретановых герметиков на металлы, древесину и стеклопластики рекомендуются грунтовка ВЛ-05 и клей Вилад-11К [166, с. 11]. На резины на основе каучуков СКМС и СКН эти составы могут крепиться без подслоя, а на другие резины — с помощью клея 51-К-25 и др. [166, с. 11].

Герметики на основе бутилкаучука [170]. Вулканизирующиеся герметики получают в виде мастик (пастообразной массы) путем введения растворителя при смешении в провальцованную массу резиновой смеси. В состав герметика входит ускоритель вулканизации. Выпускают следующие марки двухкомпонентных герметизирующих мастик холодной вулканизации на основе БК: ЦПЛ-2, БКМ-2, БГМ-1, -2 и БПКМ [170, с. 16—17], которые применяют в строительстве. Для защиты от коррозии и гидроизоляционной защиты конструкций предложены два специальных двухкомпонентных состава, из которых один содержит равное с БК количество ХСПЭ, другой — полиизобутилена (БКМ-2 и БПКМ). Температурный интервал эксплуатации герметика ЦПЛ-2 колеблется от —65 до 150 °С, для других герметиков этот интервал меньше (см. табл. V.12).

Высоконаполненные резиновые смеси БК благодаря их насыщенному характеру могут использоваться в виде невысыхающих герметиков.

V.4.3.2. Высыхающие герметики

Высыхающие герметики [42, с. 165—169; 168, с. 65—69] выпускают в жидком (кистевые) и пастообразном (наносят шпатлеванием) виде.

Жидкие герметики представляют собой растворы резиновых смесей (в частности, СКН) в органических растворителях. Для увеличения клейкости в них добавляют фенолоформальдегидные и другие смолы, например герметик ВГК-18. Они наносятся кистью в несколько слоев; герметизирующая пленка образуется в результате холодной сушки. Кистевые нитрильные герметики (ВГК-18) являются водо- и бензостойкими и могут эксплуатироваться в интервале температур от —50 до 100 °С).

Пастообразные герметики на основе бутадиенстирольного термоэластопласта ДСТ-30 выпускаются марок 51-Г-10, 51-Г-12, 51-Г-14.

Герметики на основе термоэластопластов ДСТ-30 рекомендуются для эксплуатации на воздухе при температурах от —50 до +70—100 °С. Некоторые их марки, например 51-Г-10, отличаются высокой химической стойкостью и могут использоваться для защиты от коррозии химического оборудования в следующих условиях [163, с. 68]: при 18—30 °С — в воде, 40%-ном едком натре, 5%-ной азотной, 60%-ной серной, 30%-ной соляной, 70%-ной фосфорной и 10%-ной уксусной кислотах, при 50 °С — в 40%-ном едком натре, 60%-ной и 20%-ной соляной кислоте. В топливе и маслах они нестойки. Другие марки герметиков этого типа применяются для защиты и от коррозии, и от абразивного износа.

V.4.3.3. Невысыхающие герметики

Невысыхающие герметики [42, с. 140—147; 168, с. 57—64; 171] — пастообразные однокомпонентные составы резиновых смесей, наполненные 50—75% и более наполнителей и разбавленные нефтяными маслами. Состав герметика зависит от его назначения. Так, для гидроизоляции и коррозионностойких покрытий используют герметики на основе каучука, совмещенного с асфальтом, битумом, каменноугольной смолой, для чего их растворяют или нагревают, иногда в них вводят полимерные пластификаторы и т. д.

Благодаря насыщенному характеру каучуков (полиизобутилен, СКЭП, БК) невысыхающие герметики химически стойки в кислотах и щелочах, но нестойки в топливах и маслах.

Невысыхающие герметики выпускают в виде замазок и мастик. Их используют, главным образом, для герметизации разъемных соединений, но могут применять и для неразъемных узлов. Наибольшее распространение получили полиизобутиленовые замазки У-20А, У-22, 51-Г-6, 51-Г-7 и мастики УМС-50 и УМ-40. Для клейкости в них вводят канифоль и эпоксидную смолу. Они предназначены для эксплуатации на воздухе (автомоблестроение, авиация) при температурах от —50 до +70 °С. При более высокой температуре (до 100 °С)

эксплуатируются этиленпропиленовые замазки 51-Г-3 и 51-Г-4, которые используются в радиотехнике и приборостроении.

Для строительных целей применяется мастика БУТЭПРОЛ, в состав которой входят СКЭП и БК в смеси с минеральным маслом и наполнителем. Она проста в изготовлении и обеспечивает влагонепроницаемость [171]. Для гидроизоляции применяется мастика БИТЭП (битум с добавкой СКЭП), которая по водостойкости и долговечности значительно превосходит битумно-рубероидные материалы или другие полимербитумные составы.

V.4.4. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАУЧУКОВ

Промышленность выпускает два типа лакокрасочных каучуковых материалов: на основе латексов, т. е. водных дисперсий каучуков, и на основе их растворов.

Латексные покрытия [63, с. 6—17; 172] получают из водных дисперсий полимеров. Они составляют основную массу водоэмульсионных красок, используемых для наружной окраски (в строительстве, на транспорте и т. п.). Эти краски используются только как декоративные или защитно-декоративные покрытия. Они готовятся на латексах синтетических каучуков (СКС, СКН, ХП, СКУ) или водных дисперсиях (полиизобутилена, ХСПЭ и другие полимеры).

Свойства латексных пленок, в том числе и химическая стойкость зависят от природы и строения каучука, от вида вводимого наполнителя и других ингредиентов [173, 174].

В качестве защитных покрытий могут применяться латексы СКН [8, с. 93], хлоропреновые [175] и др. [172], а из воднодисперсионных — покрытия ХСПЭ для нанесения на бетон [65]. Они оказались вполне стойкими в растворах кислот: соляной до 20%, серной до 50%, фосфорной до 30% и в растворах едкого натра и хлорида натрия любой концентрации.

Из растворов каучуков для изготовления лакокрасочных материалов используют в основном хлоркаучук и циклокаучук. Хлоркаучук (продукт хлорирования НК) растворяют в толуоле и ксилоле и в растворы добавля-

ют пластификаторы и пигменты. В результате холодной сушки (для ускорения процесса покрытие нагревают до 60°C) растворитель улетучивается и хлоркаучук образует покрытие толщиной от 70 до 400 мкм с числом слоев меньшим, чем для других лакокрасочных материалов. Покрытия эти отличаются высокой водо- и химической стойкостью и предназначаются для защиты от коррозии металлического и неметаллического (бетон, кирпич) оборудования, эксплуатируемого в агрессивных средах — растворах кислот, щелочей и солей [176, 177]. Промышленность выпускает хлоркаучуковые эмали КЧ-190, КЧ-749 и др. Их защитные свойства (например, в воде) усиливаются при введении эпоксидной смолы (ЭД-16 вводится в эмаль КЧ-749 в соотношении 1 : 10) [178].

Большой ассортимент лакокрасочных материалов выпускается на основе циклокаучука (продукт каталитической изомеризации СКИ или НК): КЧ-728, эмали КЧ-771, КЧ-815, КЧ-1108, грунтовка КЧ-034 и др. [1, с. 102; 2, с. 85 и сл.; 72, с. 135—142]. Все эти марки получают диспергированием пигментов и наполнителей в растворе циклокаучука в уайт-спирите. В качестве пластификатора вводят хлорированные парафины (до 50%).

Покрытия подвергают холодной сушке (для ускорения их можно нагревать до 80—100°C). Они отличаются хорошей адгезией как к металлам, так и к бетону и пластмассам. По стойкости к действию минеральных кислот и щелочей (25%-ных растворов), агрессивных газов они равноценны хлоркаучуковым материалам, а по термостойкости превосходят их (до 200°C).

Для получения коррозионностойких каучуковых покрытий лакокрасочного типа (из растворов) применяется ХСПЭ. Он отличается высокой химической стойкостью в агрессивных, особенно окислительных средах. Промышленность выпускает лак и эмаль ХСПЭ. Их применяют для защиты как металлического, например фильтровального [8, с. 93], так и бетонного [30, с. 113—116; 65; 179] оборудования. Покрытие ХСПЭ обладает эластичностью, трещиностойкостью, хорошо защищает бетон от коррозии в газообразных кислых средах: парах азотной, серной, соляной и монохлоруксусной кислот [179].

1. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. Справочник/Под ред. М. М. Гольдберга. 2-е изд., перераб. и доп. М., Машиностроение, 1974. 576 с.
2. Рейбман А. Л. Защитные лакокрасочные покрытия. 4-е изд., Л., Химия, 1978. 293 с.
3. Клинов И. Я. и др. Химическое оборудование в коррозионно-стойком исполнении. Справочник. М., Машиностроение, 1970.
4. Шевченко А. А., Власов П. В. Слоистые пластики в химических аппаратах и трубопроводах, М., Машиностроение, 1971. 208 с.
5. Маллинсон Дж. Применение изделий из стеклопластиков в химических производствах. Пер. с англ./Под ред. В. И. Альперина. М., Химия, 1973. 240 с.
6. Применение полиолефинов, полистиролов, фторлонов и поливинилацетатных пластиков. Каталог. М., НИИТЭХИМ, 1975. 104 с.
7. Горяинова А. В. и др. Фторопласты в машиностроении. М., Машиностроение, 1971. 232 с.
8. Оборудование с применением неметаллических материалов. М., НИИХИММАШ, 1974, вып. 69, с. 74—79, с. 94—95.
9. Бокицкий М. Н. и др.—Труды Всесоюз. объедин. Нефтехимия, 1973 (1974), вып. 6, с. 3—12.
10. Processing, 1974, vol. 20, N 11, p. 11.
11. Ross P., Gaines A.—Chem. Process. (Chicago), 1975, vol. 39, N 10, p. 53.
12. Anti-Corros. Meth. a. Mater., 1975, vol. 22, N 5, p. 13.
13. Dukert A. A.—Processing, 1976, vol. 22, N 6, p. 21—22.
14. Мулин Ю. А., Ярцев И. К. Пентапласт. Л., Химия, 1975. 120 с.
15. Результаты и перспективы научных исследований в области переработки пентапласта и расширения сферы его применения. Тезисы докл. 1-го Всесоюз. совещ., Л., 14—16 марта 1973. Черкасс, Отд. НИИТЭХИМ, 1973, 21—34, 44—46.
16. Пласт. массы, 1973, № 2, с. 3—9; 1975, № 11, с. 44—45, 50—51.
17. Новые виды пластмасс и их применение за рубежом. Экспр.-информ., Минск. Белор. НИИНТИ, 1978. 13 с.
18. Fernengel R.—Kunststoffe J., 1975, Bd 9, N 1—2, S. 14, 16.
19. Anti-Corros. Meth. a. Mater., 1976, vol. 23, N 2, p. 3, 5, 12.
20. Фрикционные и антифрикционные пластмассы. Материалы семинара. М., МДНТП, 1975, с. 66—70, 78—81.
21. Пруслин В. З. и др.—Хим. и нефт. машиностр., 1975, № 8, с. 45—48.
22. РЖХим, 1976, реф. 20753.
23. Защита от коррозии в химической промышленности. Труды ВНИИК, 1971, вып. 3, с. 109—111, 121—125.
24. Защита от коррозии в химической промышленности. Черкасс, 1975, вып. 2, с. 41—50, 61—65, 122.
25. Давыдова И. Ф. и др.—Пласт. массы, 1975, № 11, с. 44—45.
26. McDonald K. R.—Plast. South. Afr., 1975, vol. 5, N 1, p. 33.
27. Буданцева Т. В.—Труды Всесоюз. науч.-исслед. и проектн. ин-та Теплопроект, 1974, вып. 32, с. 56—65.
28. Peter-Hoblyn J. D.—Chem. Process. (London), 1973, vol. 19, N 12, p. 75, 77—79.
29. Van Oeteren K. A.—Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1975, Bd 77, N 8, E. 306—312.
30. Защита строительных конструкций, оборудования, трубопроводов химических предприятий от коррозии. Минск, «Полымя», 1975, с. 9—16.
31. Menges G., Stoll F.—Farbe u. Lack, 1975, Bd 81, N 3, S. 204.
32. Бейдер Э. Я. и др.—Физико-хим. мех. материалов, 1976, т. 12, № 4, с. 115—117.
33. Полякова К. К., Конопляный В. С. Защитные покрытия труб. М., Металлургия, 1975. 216 с.
34. Полякова К. К. Технология и оборудование для нанесения порошковых полимерных покрытий. М., Машиностроение, 1972. 135 с.
35. Негматов С. С. Технология получения полимерных покрытий. Ташкент, Узбекистан, 1975. 232 с.
36. Gilles G. L.—Australas. Corros. Eng., 1975, vol. 19, N 6, p. 26—27, 29—31.
37. Лакокрасочные материалы и их примен., 1974, № 6, с. 25—26; 1975, № 1, с. 25—26; № 3, с. 32.
38. Сорокин М. Ф. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1975, № 2, с. 15—17, 38; 1977, № 1, с. 11—12.
39. Лебедев Г. А., Кракович Г. А., Безкоровый К. Г. Напыление, сварка, склеивание. Л., Химия, 1973. 103 с.
40. Яковлев А. Н., Здор В. Ф., Каплан В. И. Порошковые полимерные материалы и покрытия на их основе. 2-е изд. Л., Химия, 1979. 254 с.
41. Бейдер Э. Я., Яковлев А. Д. Свойства покрытий на основе порошковых полимеров. Л., ЛДНТП, 1976. 23 с.
42. Клеи и герметики/Под ред. Д. А. Кардашова. М., Химия, 1978.
43. Энциклопедия. М., Советская энциклопедия, 1972. Т. 1, 1224 с.; 1974. Т. 2. 1032 с.; 1977. Т. 3. 1150 с.
44. Кайгородова И. К. Борьба с коррозией в агрессивных средах. Тезисы докл. науч.-техн. совещ. Л., ЛОСНТО, ЦНТЦ, 1974.
45. Newton D. S.—Processing, 1975, vol. 21, N 9, p. 24, 26.
46. Colinese G. C.—Electroplat a. Metal. Finish., 1975, vol. 28, N 9.
47. Лыков М. В. Защита от коррозии резервуаров, цистерн, тары и трубопроводов для нефтепродуктов бензостойкими покрытиями. М., Химия, 1978. 240 с.
48. Гликиштейн Е. Д. и др.—Темат. сб. науч. трудов науч.-исслед. и проектн. ин-та АзНИПИнефть, 1976, вып. 11, с. 48—54.
49. Свойства, переработка и применение пентапласта. Сб. науч. трудов. Л., ОНПО «Пластполимер», 1975. 139 с.
50. Chem. Process. (Chicago), 1977, vol. 40, N 14, p. 113.
51. Dukert A. A.—TAPPI, 1975, vol. 58, N 4, p. 152—154.
52. РЖХим, 1976, реф. 4К464.
53. Can. Chem. Process., 1975, vol. 59, N 6, p. 36, 38.
54. Teichman E.—Chem. Industry, 1974, vol. 26, N 10, p. 643—647.
55. Würmseher H. K.—Chem.-Anlag.-Verfahren., 1975, N 4, S. 76—77.
56. РЖХим, 1976, реф. 10К489.
57. Полякова К. К., Зельгер Ю. Г. Полимерные покрытия полосового проката. М., Металлургия, 1971. 121 с.
58. Защита от коррозии химического оборудования. Тезисы докл. Всесоюз. науч.-техн. совещ., М., ВСНТО, 1977, с. 78—80.
59. Bond G. E., Cornell J. S.—Corros. Prev. a. Control., 1974, vol. 21, N 2, p. 7—10.
60. Химически стойкие полимерные материалы и покрытия на их

- основе. Тезисы докл. науч.-техн. совещ. Л., ОНПО «Пластполимер», 1977. 32 с.
61. Достижения в производстве порошковых полимерных материалов и покрытий на их основе. Материалы семинара. Л., ЛДНТП, 1973. 103 с.
 62. Кухарь Н. Д. и др.—Техника кино и телевид., 1975, № 4, с. 68—69.
 63. Новые лакокрасочные материалы, не содержащие органических растворителей. Материалы семинара. Л., ЛДНТП, 1975. 112 с.
 64. Зыбин Ю. А.—В кн.: Энергетика и электрификация. Науч.-произв. сб., 1977, № 3, с. 26—27.
 65. Кузина Г. В. и др.—Труды Всесоюз. науч.-исслед. и проектн. ин-та Теплопроект, 1974, вып. 32, с. 7—10.
 66. Atkins L.—Corros. Prevent. a. Control., 1975, vol. 22, N 3, p. 16.
 67. Bryson F.—Can. Mach. a. Metalwork., 1975, vol. 86, N 8, p. 54—55.
 68. Rother J.—Farbe u. Lack, 1976, Bd 82, N 1, S. 10—12; N 2, S. 6—8.
 69. Елисаветский А. М. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1977, № 5, с. 54—56.
 70. Лакокрасочные покрытия со специальными свойствами. Материалы семинара. Л., ЛДНТП, 1973. 118 с.
 71. Копачский А. В., Лобанов И. А.—Строит. материалы, 1975, № 12, с. 26—27.
 72. Лакокрасочные материалы. Технические требования и контроль качества. Справочное пособие. М., Химия, 1977, Т. I, 335 с.
 73. Справочник по пластическим массам. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1975, т. 1, 447 с., т. 2, 567 с.
 74. Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов. Справочное пособие/Гольдберг М. М., Ермолаева Т. А., Лившиц и др. М., Химия, 1978. 512 с.
 75. Сирота М. Ф., Чеботаревский В. В.—Лакокрас. материалы и их примен., 1974, № 6, с. 32—34.
 76. Menges G.—Chem.-Industr.-Techn., 1971. Bd 43, N 3, S. 117.
 77. Коррозия и защита в нефтегазов. пром., 1970, № 2, с. 12—15; 1976, № 3, с. 18—21.
 78. Маматов Ю. М. Полимерные материалы на основе фурановых смол и их применение. М., НИИТЭХИМ, 1975, 97 с.
 79. Защита железобетонных конструкций от коррозии. Ростов-на-Дону, 1974, с. 53—60.
 80. Базиров М. М. и др.—Труды Татарск. науч.-исслед. и проектн. ин-та нефт. пром., 1975, вып. 32, с. 175—181.
 81. Закирова Р. Ш., Загиров М. М.—Коррозия и защита в нефтегаз. пром., 1975, № 9, с. 17—18.
 82. Шурафа А. В. и др.—Хим. и нефт. машиностр., 1975, № 6, с. 40.
 83. Руденко Б. М. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1974, № 6, с. 23—25; 1975, № 2, с. 53—54.
 84. Маматов Ю. М. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1974, 1975, № 3, с. 44—45.
 85. Бениг Г. В. Ненасыщенные полиэфир. Пер. с англ./Под ред. Л. Н. Седова. М., Химия, 1968. 254 с.
 86. Сухотин А. М., Зотилов В. С. Химическое сопротивление материалов. Л., Химия, 1975. 408 с.
 87. Могурова Г. А. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1974, № 4, с. 59—61.
 88. Тартаковская А. М., Благодравова А. А.—Лакокрас. материалы и их примен., 1976, № 2, с. 19—22.
 89. Kubitz W.—Plastverarbeiter, 1975, Bd 26, N 2, S. 21—24, 76.
 90. Hall E.—Engineer (London), 1974, vol. 238, N 6156, p. 40.
 91. Немчианинова Г. Л. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1976, № 1, с. 37—38.
 92. Eckhardt K., Czapowski E. M.—Bauplan-Bautechnik, 1974, Bd 28, N 2, S. 69—70.
 93. Mod. Paint a. Coat., 1975, vol. 65, N 10, p. 42.
 94. Кучма С. Т. и др.—Физико-хим. мех. материалов, 1973, т. 9, № 5, с. 44—47.
 95. Processing, 1975, vol. 21, N 8, p. 19.
 96. Драбкина Е. С.—Лакокрас. материалы и их примен., 1975, № 2, с. 28—29.
 97. Соболевский М. Б. и др. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М., Химия, 1975. 296 с.
 98. Харитонов М. П.—В кн.: Исследования в области физики каучуков и резин. Л., ЛТИ, 1975, с. 188—194, 221—225.
 99. Якименко Р. И. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1974, № 5, с. 67—68.
 100. Dean P.—Oberflächentechnik, 1975, Bd 52, N 12, S. 364, 369.
 101. Беляев Ю. П. и др.—Труды ВНИИ гидромеханиз., сан.-техн. и спец. строит. работ, 1974. вып. 38, с. 137—148.
 102. Кессельман Я. Е.—В кн.: Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. Реф. науч.-техн. сб., 1974, № 5, с. 21—22.
 103. Байдал К. П.—Строит. материалы, 1974, № 8, с. 6.
 104. Князев В. В. и др.—Хим. и нефт. машиностр., 1974, № 10, с. 24.
 105. Павлова Ф. С. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1976, № 2, с. 44—46.
 106. Пащенко А. А., Воронков М. Г. Кремнийорганические защитные покрытия. Киев, Техника, 1969. 251 с.
 107. Благодравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М., Химия, 1970, с. 214 с.
 108. Винарский В. Л. Эпоксидные смолы в строительстве (противокоррозонные покрытия). Киев, Будівельник, 1972. 153 с.
 109. Эпоксидные мономеры и эпоксидные смолы. Материалы Всесоюз. науч.-техн. конф., Баку, Элм, 1975. 317 с.
 110. Farbe u. Lack, 1976, Bd 82, N 6, S. 503—506.
 111. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1975. 816 с.
 112. Чапурин В. И. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1969, № 4, с. 43—46.
 113. Еселев Л. Е. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1973, № 4, с. 27—28.
 114. Коррозия и защита в нефтегаз. Пром. реф. науч.-техн. сб., 1974, № 5, с. 21—22; № 12, с. 20—21.
 115. Алькаев Ф. И., Войтович В. А.—Лакокрас. материалы и их примен., 1974, № 5, с. 33—36.
 116. Винарский В. Л. и др.—Лакокрас. материалы и их примен., 1973, № 5, с. 28—30.
 117. Roberson G. K.—Mater. Perform., 1974, vol. 13, N 12, p. 26—28.
 118. Борьба с коррозией на нефтедобывающих предприятиях Мин-

- нефтепрома. Тезисы докл., Уфа, 1975, с. 83—87, 92—93.
119. РЖХим, 1976, реф. 2К377.
 120. *Гризно М. С. и др.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1975, № 2, с. 48—50.
 121. Коррозия и защита в нефтегаз. пром. Реф. науч.-техн. сб., 1976, № 3, с. 18—21; 27—30; № 7, с. 23—25.
 122. РЖХим, 1976, реф. 3К387.
 123. *Шигорин В. Г.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1976, № 2, с. 40—42.
 124. *Экизашвили Г. Ш. и др.*—В кн.: Вопросы металловедения и коррозии металлов. Тбилиси, Мецинереба, 1971, с. 269—271.
 125. *Вязнер М. Я. и др.*—Труды Всесоюз. науч.-исслед. и проект. ин-та алюминиево-магниевого и электрод. пром., 1974, № 90, с. 127—129.
 126. *Левит Н. И. и др.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1975, № 4, с. 32—33.
 127. РЖХим, 1978, реф. 1К451.
 128. *Гусакова Д. Я. и др.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1975, № 3, с. 33—34.
 129. *Черский И. Н.*—В кн.: Атмосферостойкость и механические свойства полимеров при низких температурах. Якутск, 1975, 120 с.
 130. *Weigel K.*—Dt. Farben-Ztschr., 1975, Bd 29, N 11, S. 474—478.
 132. *Высоцкий А. А. и др.*—Труды ЦНИИ морфлота, 1976, вып. 10, с. 65—72.
 133. *Шодэ Л. Г. и др.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1973, № 1, с. 19—20.
 134. Пат. 34734, 1975 г. (Япония); 2315525, 1977 г. (Франция); 2426996, 1977 г. (ФРГ).
 135. *Сорокин М. Ф. и др.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1976, № 1, с. 20—29.
 136. *Казанцева Б. П. и др.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1973, № 6, с. 26—28.
 137. *Зареева М. И. и др.*—Труды науч.-исслед. и проект. ин-та Гипротюменнефтегаз, 1974, вып. 38, с. 112—116.
 138. *Загиров М. М. и др.*—Труды Татарск. науч.-исслед. и проект. ин-та нефт. пром., 1975, вып. 32, с. 175—181.
 139. *Шевченко В. М. и др.*—В кн.: Эксплуатация, модернизация и ремонт оборудования в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Реф. науч.-техн. сб. 1976, № 7, с. 23.
 140. *Брук А. С.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1971, № 4, с. 50—52.
 141. *Шапошник С. А.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1975, № 4, с. 40—42.
 142. *Винарский В. Л.*—Монтажн. и спецработы в строит., 1971, № 2, с. 19—21.
 143. *Манцевич Р. П., Чернова А. В.*—Лакокрас. материалы и их примен., 1974, № 1, с. 61—63.
 144. РЖХим, 1976, реф. 8К449.
 145. *Klein G.*—Technische Rundschau, 1977, Bd 69, N 7, S. 10.
 146. *Кошелев Ф. Ф., Корнев А. Е., Буканов А. М.* Общая технология резины. М., Химия, 1978. 527 с.
 147. Machine Design, 1971, vol. 43, N 4, p. 1—168.
 148. Синтез и свойства уретановых эластомеров/Под ред.

- Н. И. Апуктиной. Л., Химия, 1976, с. 16—18, 99—102, 171—175.
149. Гуммирование химического оборудования. М., Химия, 1977.
150. Руководящие материалы по антикоррозионной защите энергетического оборудования, строительных конструкций электрических станций. 3-е изд., перераб. и доп. Челябинск, «Уралспецэнергоремонт», 1978. 232 с.
151. *Грожан Е. М. и др.* Резины и эбониты в антикоррозионной технике. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 68 с.
152. *Шевяков В. П.*—В кн.: Монтажные и специальные строительные работы. Науч.-техн. реф. сб., 1979, сер. IV, вып. 4, с. 6—8.
153. *Stanton R. Y.*—Anti-Corros. Meth. a. Mater., 1976, vol. 23, N 2, p. 13, 15.
154. *Загиров Н. Д.* Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. М., Химия, 1978, с. 227—236.
155. *Rubb. J.*, 1973, vol. 155, N 9, p. 53.
156. *Unger M.*—VDI-Nachr., 1975, Bd 29, N 4, S. 12.
157. Каучук и резина, 1966, № 3, с. 64.
158. РЖХим, 1976, реф. 3К388.
159. *Chem. Eng.*, 1976, Bd 83, N 13, S. 91—92.
160. *Гордиенко Н. Е. и др.*—Каучук и резина, 1977, № 9, с. 5—6.
161. *Ронкин Г. М.* Хлорсульфированный полиэтилен. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 101 с.
162. *Мокрушина Ф. П.*—Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1971, № 4, с. 5—7.
163. Труды ВНИИ ж.-д. трансп., 1974, вып. 521, с. 87—89; 1975, вып. 535, с. 17—22.
164. Новые антикоррозионные материалы на основе жидких каучуков и латексов/Под ред. А. Л. Лабутина и Г. Н. Петрова. Л., ЛДНТП, 1975, 19 с.
165. *Лабутин А. Л., Шитов В. С.* Защитные покрытия на основе уретановых эластомеров. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1977. 92 с.
166. *Лабутин А. Л., Шитов В. С.* Новые защитно-герметизирующие полиуретановые материалы, не содержащие растворителей. Л., ЛДНТП, 1978. 20 с.
167. *Долгов О. Н. и др.* Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л., Химия, 1975. 112 с.
168. *Смылова Р. А., Котлярова С. В.* Справочное пособие по герметизирующим материалам на основе каучуков. М., Химия, 1976.
169. *Schiff u. Hafen*, 1974, Bd 25, N 9, S. 816—817.
170. *Ободынская Н. Е. и др.* Бутилкаучуковые герметики холодной вулканизации. М., НИИТЭХИМ, 1974. 32 с.
171. *Кисина А. М., Симоновский Л. М.* Опыт применения гидроизоляционных материалов на основе этиленпропиленовых каучуков. Л., ЛДНТП, 1974. 30 с.
172. *Рискина М. А., Стрижевская В. И.* Антикоррозионные латексные покрытия. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1971. 35 с.
173. *Курбанова И. И. и др.*—Пласт. массы, 1975, № 4, с. 42—44.
174. *J. Paint Technol.*, 1975, vol. 47, N 606, p. 80—86.
175. *Васильева И. Н. и др.*—В кн.: Защита от коррозии в химической промышленности. М., НИИТЭхим, 1973, вып. 1, с. 31—40.
176. *Corros. Prevent a. Control*, 1975, vol. 22, N 3, p. 11—15.
177. *Intern. Constr.*, 1975, vol. 14, N 12, p. 42—45, 47.
178. *Reid G. C.*—Pigm. a. Resin. Technol., 1975, vol. 4, N 10, p. 4—10.
179. *Ястребова Л. Н. и др.*—Труды НИИ пром. строит., 1974, вып. 14, с. 147—154.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ХИМИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

ДИАГРАММЫ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

Химическая стойкость полимерных материалов может быть представлена графически в виде диаграмм, а также в виде таблиц. На диаграммах обычно показаны области температур и концентраций, в которых может использоваться данный полимер. На рис. П.1—П.4 показаны диаграммы стойкости различных полимеров в наиболее распространенных агрессивных средах — серной, соляной, фосфорной и уксусной кислотах.

ТАБЛИЦЫ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ

В помещенных ниже таблицах (П.1—П.3)* приведены данные о химической стойкости полимерных материалов (термопластов, реактопластов, резин) в индивидуальных средах при комнатных и повышенных температурах. Химическая стойкость полимерных материалов оценивается по трехбалльной системе (ГОСТ 12020—72). При использовании четырех- и пятибалльных систем они приводятся в соответствие с трехбалльной (см. с. 31).

Агрессивные индивидуальные среды, приведенные в табл. П.1—П.3, разделены на классы: 1) кислоты неорганические и органические, 2) соли и основания, 3) прочие неорганические среды и органические соединения.

К неорганическим средам относятся водные растворы неорганических веществ максимальной (по растворимости при комнатной температуре) концентрации.

Органические среды представлены чистыми индивидуальными соединениями.

Обычно в числителе приводится стойкость при комнатной температуре, в знаменателе — стойкость при температуре около 60 °С и выше, вплоть до максимально возможных рабочих температур для данного полимерного материала. Для большинства термопластов рабочая температура не превышает 80 °С, для реактопластов — примерно 120 °С, для резин — 70—75 °С (для эбонитов несколько выше). Исключение составляют кремнийорганические, фторсодержащие полимеры и другие полимеры. Во многих случаях в таблицах даны пределы стойкости, например С—О или О—Н и т. п.; это обусловлено различием в химической стойкости разных марок материала на одной и той же полимерной основе или расхождением в данных о стойкости по различным литературным источникам.

* При составлении таблиц была использована литература [1—20].

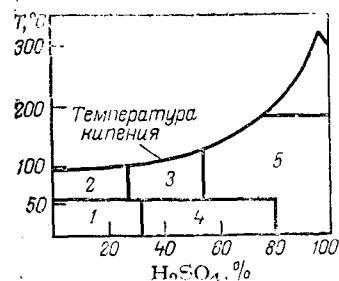


Рис. П.1. Диаграмма стойкости полимерных материалов в серной кислоте.

Области стойкости: 1 — ПЭ, ПП, ПСГ, ПВХ, ПС, пентапласт, фторопласты, фазолит, резины; 2 — пентапласт, фторопласты, фазолит, резины БК, СКЭП, СКФ, ХСПЭ; 3 — пентапласт, фторопласты, фазолит, фурановые смолы, резины (до 60%); 4 — ПП, ПСГ, пентапласт, фторопласты, фурановые смолы, резины до 60%; 5 — фторопласт Ф-4 до 150 °С.

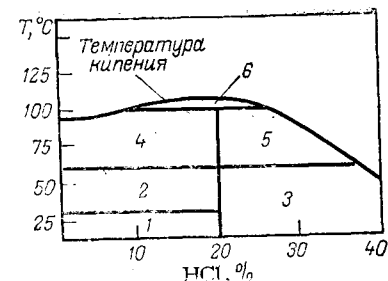


Рис. П.2. Диаграмма стойкости полимерных материалов в соляной кислоте.

Области стойкости: 1 — все пластмассы и резины; 2 — ПЭ, ПП, ПСГ, ПВХ, пентапласт, фторопласты, фазолит, резины НК, СКЭП, БК и СКФ; 3 — ПЭ, ПП, пентапласт, фторопласты, фазолит, резины (только при 20—25 °С) БК, СКЭП, СКФ, ХСПЭ; 4 и 5 — пентапласт, фторопласты, фазолит; 6 — пентапласт, фторопласты.

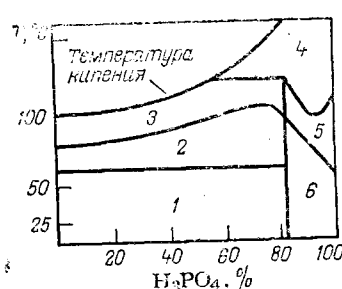


Рис. П.3. Диаграмма стойкости полимерных материалов в фосфорной кислоте.

Области стойкости: 1 — ПЭ (до 50%), ПП, ПС, пентапласт, фторопласты, фазолит, смолы полиэфирные, фурановые, эпоксидные, резины БК, наирит, ХСПЭ; 2 — ПП, ПК, пентапласт, фурановые и полиэфирные смолы; резины БК, ХСПЭ; 3 — ПП и пентапласт до 100 °С, фторопласты, фурановые смолы; 4 — фторопласт Ф-4; 5 — пентапласт, фторопласты, фурановые смолы; 6 — ПВХ (до 60 °С), пентапласт, фторопласты, резины ХСПЭ.

Рис. П.4. Диаграмма стойкости полимерных материалов в уксусной кислоте.

Области стойкости: 1 — ПП, пентапласт, фторопласты, фурановые смолы; 2 — ПЭ, ПП, ПВХ, пентапласт, фторопласты, фазолит, фурановые смолы, резины БК, СКЭП; 3 — ПП, пентапласт, фторопласты, фурановые смолы; 4 — фторопласты и фурановые смолы.

Таблица II.1. Химическая стойкость термопластов

Условные обозначения: С — стойкие, О — относительно стойкие, Н — в знаменателе — при повышенных температурах

Среда, концентрация	Поли-этилен	Поли-пропилен	Полиизо-бутилен	Поли-стирол
Кислоты неорганические				
Азотная				
до 10%-ной	С/С	С/С	С/С	С/С
20—40%-ная	С/С	С/С	С/С	С/О
50%-ная	О/С	С/Н	О/Н	О/Н
90%-ная и выше	Н	Н	Н/Н	Н
Борная, любой конц.	С/С	С/С	С/С	С/С
Бромистоводородная, 40—50%-ная	С/С—Н*	С/С	С/О	С/С
Кремнефтористоводород-ная, до 35%-ной	С/С	С/С	С/С	С/С
Мышьяковая	С/С	—	С/С	—
Серная				
до 10%-ной	С/С	С/С	С/С	С/С
20—60%-ная	С/О	С/С	—/О	—/С
70—95%-ная	С—О**/Н	С/С	—	С—О**/Н
дымящая				
Н/Н	Н/Н	—	Н	—
Соляная				
до 10%-ной	С/С	С/С	—	С/С
20—30%-ная	С/С—О	С/О	С	С/О
35—37%-ная	С/С	С/С	С/С	С/С
Фосфорная				
до 10%-ной	С/С	С/С	С/С	С/С
20—50%-ная	С/С	С/С	С/С	С/С
80—95%-ная	С—О/О	С/С	С/С	—
Фтористоводородная				
до 50%-ной	С/С**	С/С	С/С	С/С
60%-ная и выше	—/Н	С	Н	Н
Хлорная, до 60%-ной	С/С—Н	С	С/С	—
Хлорноватая	—/С	—	С/С	—
Хлорноватистая	С/Н	—	—	—
Хлорсульфоновая	Н/Н	Н/Н	Н/Н	Н/Н
Хромовая				
до 10%-ной	С/С—Н	С/С	С—Н	С/О—Н*
50%-ная	С/Н	С/С—Н*	—	О/О
Цианистоводородная	С/С	С/С	—/С	—
Кислоты органические				
Адипиновая (T_{пл} = 153 °C)				
С/С	С	С/О	—	—
Аминобензойная (T_{пл} = 144 °C)				
С	—	С	—	—
Бензойная, до 2,2%-ной				
С/Н	С	С/С—О	С/С—Н	—

нестойкие. В числителе приведена стойкость при комнатных температурах,

Полиметил-метакрилат	Поливинил-хлорид	Фторо-пласты	Пента-пласт	Полиамиды	Поли-карбонаты
С	С/С	С/С	—/С	С/О—Н	С
Н/Н	С	С/С	С/С	О/Н	С
Н/Н	С	С/С	С	Н	—
Н	Н	С	Н	Н	—
С/С	С/О—С	С/С	С/С	С/Н	С/Н
С/С	С/С—О*	С/С	—/С	Н/Н	—
С/С	С/С	С/С	—/С	С—Н	—
—	С/С—О	С/С	С/С	—	С
С/С	С/С	С/С	С/С	Н/Н	С—О
—/С	С**/С—Н**	С/С	—/С	—	—
Н/Н	С—О**/О—Н**	С/С	С/С—О	Н	Н/Н
Н/Н	Н/Н	С/С	Н	Н	—
С/С	С/С—О	С/С	С/С	Н/Н	С
Н/Н	О/С—О	С/С	С/С	Н	О
С/С	—/С	—/С	—/С	—	—
С/С	С/О	С/С	С/С	Н	С/С
С/С	С/О	С/С	С/С	Н	С/С
—	—/С	С/С	С/С	Н	С/С
С—Н**	С	С/С	С/С	—	С/С
Н	О	С/С	С/С	—	—
—	С/С	С/С	—/С	—	—
—	С/О	С	—	Н	—
С/О	С/С	С/С	С	—	—
Н/Н	С/Н	С/С	—	Н/Н	—
С—Н	С/О	С/С	—/С	О	С
Н/Н	С/О—Н	С/С	О	Н/Н	С—Н*
С/С	С/С	С/С	О	С/С	—
С	С/О	С	—/С	С/С	—
С	С	С	—	С	—
С/С	С/О	С/С	—/С	С	Н/Н

Среда, концентрация	Поли-этилен	Поли-пропилен	Полиизо-бутилен	Поли-стирол
Бензолсульфоновая	C/C ³ *	H	C/C (10%-ная)	C/C
Винная, до 58%-ной	C/C	C/C	C/C	C/C
Гуминовые	C	—	C	C
Дигалловая (и галло- вая)	C/C	C/C	C/H (100°)	C/C
Жирные ($>C_{10}$, $T_{пл} > 28^\circ C$)	C/O—H	C/C (60°)	H/H	C
Каприловая, каприновая	H	—	—	H
Левулиновая ($T_{пл} = 33-35^\circ C$)	C/C	—	C/C	—
Лимонная	C/C	C/C	C/C	C/C
Малеиновая	C/C—H ⁴ *	C/C	C/C—O ⁴ *	C/C
Масляная	C/O	C	H/H	H/H
Молочная	C/C—H ⁴ *	C/C	C/C	C/C
Муравьиная до 50%-ной 90—100%-ная	C/C C/C	C/C C/C	C/O C/O	C/C C/H
Олеиновая	C/O—H	C/O—H ⁴ *	H/H	C/O
Пикриновая	C/C	—	O	—
Пропионовая	C/C	C	O	—
Салициловая ($T_{пл} = 159^\circ C$)	C/C	—	C	C/C
Стеариновая ($T_{пл} = 70^\circ C$)	C—H/H	C/O	—/H	C/C
Уксусная до 20%-ной 20—80%-ная ледяная	C/C C/C C—H	C/C C/C C/C	C/C C/C—H ⁴ *	C/C—H ⁴ *
Уксусный ангидрид	C/C—O ⁴ *	C	C/H	H/H
Хлоруксусные	C/H— C—H	C/C	C/C—O ⁴ *	H/H
Щавелевая	C/C—H ⁴ *	C/O	C/C—O ⁴ *	C—H/H
Янтарная	C/C	C/C	C/C	C
Основания и соли (рас- творы)				
Алюминия ацетат	C	—	C	C
нитрат	C	—	C	—
сульфат	C/C—H ⁴ *	C/C	C/O	C/C
хлорид	C/C (100°)—H	C/C	C/C	C/C—O

Полиметил- метакрилат	Поливинил- хлорид	Фторо- пласты	Пента- пласт	Полиамиды	Поли- карбонаты
C/C	C/C—H	C/C	—	—	—
C	C/C(40°)—O	C/C	—/C	C/C	C
—	C	C	—	—	—
—	C/H (100°)	C	—/C	—	—
C	C/C	C/C	—/C	C/C	C
H	C/H	C/C	—/C	—	—
—/H	C	C/C	—	—	—
C/O	C/C—O	C/C	C/C	C/O	C
C/O	C/O	C/C	—/C	C/C	—
O—H	C—H/H	C/C	C/C	C и H (10%-ная)	H/H
C/O—H (90%-ная)	C/O	C/C	C/C	C—H ³ */C—H	C(10— 40%-ная)
C/O	C/O	C/C	C/C	H	C
H/H	C/H	C/C	C/C (до 90%-ной)	H	H
C/H	C/C	C/C	C/C	C/C ³ *	C
H	C—H/C—H	C/C	—/C	—	—
—	C—O/C (до 60°)	C	—	—	—
—	C/C	C	—/C	C	—
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	—
C/C—H	C/C—O**	C/C	C/C	C/C—O ⁴ *	C/C
H	C/O—H**	C/C	C/C	C—O/C—H ⁴ *	H/H
H/H	O/H	C/C	C/C	H/H	H/H
H/H	H/H	C/C	—/C	H	H
H	C/O—H ⁴ *	C/C	C/C—H ³ *	H	—
C/C	C/O	C/C	—/C	C—H	C
C	C/C	C	—	C	—
C	C/C	C	—	C	—
—	C/C (40°)	C/C	—/C	—	—
C/C	C/C—O*	C/C	—	C/C	C
C/C—O	C/C—O*	C/C	—/C	C/C	C

Среда, концентрация	Поли-этилен	Поли-пропилен	Полиизо-бутилен	Поли-стирол
Аммония				
бромид	C/C	—	C/C	—
карбонат	C/C	C/C	C/C	C/C
нитрат	C/C (100°)	C/C	C/C	C/C
			(100°)—O	
персульфат	C/C	C/C	—	—
сульфат	C/C (100°)	C/C	C/C	C/C
сульфид	C/C	C/C	C/C	—
			(100°)—O	
сульфит	C	—	—	C
фосфат	C/C	C/C	C/C	C
			(100°)—O	
хлорид	C/C	C/C	C/C	C/C
Бария				
сульфат	C/C	C/C	C	C
хлорид	C/C	C/C	C/C	C/C
Гидроксид				
алюминия	C/C	—	—	—
аммония	C/C—H ^{4*}	C/C	C/C	C/C—O
калия	C/C ^{5*}	C/C	C/C	C—O ^{5*} /
				C—O ^{6*}
кальция	C/C ^{6*}	—	C/C	C
натрия	C/C	C/C	C/C	C/C
Железа				
нитрат (III)	C/C	C/C	C/C	C/C
сульфат (II)	C/C	C/C	C/C	C/C
сульфат (III)	C/C	C/C	—	C/C
хлорид (II)	C/C	C/C	C/C	C/C
	(100°)—H			
хлорид (III)	C/C	C/C	C/C	C/C
Калия				
ацетат	C	—	C	C/C
бисульфат	C/C	—	—	C/C
бисульфит	C	—	C	C
бихромат	C/C	C/C	C/C	C—O/
				C—O ^{6*}
бромид	C/C	C/C	C/C	C/C
гипохлорит	C/H	—	C/H	C/H
иодат	C/C	—	C/C	—
иодид (фторид)	C/C	C/C	C/C	C/C
карбонат	C	—	—	C
перманганат	C/C	C/C	C/O—H ^{8*}	C—H/
				C—H ^{8*}
персульфат	C/C	C/C	C/C	C/C
перхлорат	—/C	—	—/C	—
роданид	C	C	C	C
сульфат	C/C	C/C	C/C	C/C
сульфит	C	—	C	C

Полиметил-метакрилат	Поливинил-хлорид	Фторо-пласты	Пента-пласт	Полиамиды	Поли-карбонаты
C/C	C/C	C	—	C	—
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	—
C/C	C/C—O	C/C	—/C	C/C	C
C	C/C—O	C/C	—/C	C/C	—
C/C	C/C	C/C	C/C	C/C	C
C/C	C/C	C/C	C/C	—	C—H
C	C	C	—	C	—
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	—
C/C	C/C—O	C/C	C/C	C/C	C
C/O	C/C	C/C	—	C/C	—
C/C	C/C	C/C	—	C/C	—
C/C	C/C	C	—/C	—	—
C/C	C/C—O ^{4*}	C/C	C/C	C/H—H	H/H
C/H	C/C—O ^{6*}	C/C	C/C	C/C	H
C—H/C—H	C/C	C/C	C/C	C	—
C/C	C/C	C/C	C/C	C/C (60°)	H/H
C/C	C/C	C/C	C/C	C/C—O (100°)	—
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	—
C/C	C/C	C/C	C/C	C/C	—
C/C	C/C—H ^{8*}	C/C	C/C	C/C	—
C/C	C/C	C/C	C/C	C—H/C—H	—
C	C	C	—	C	—
—	—	—	—	—	—
C	C	C	—	—	—
C—H	C/C	C/C	C/C	C/C	C—H
C/C	C/C	C/C	—	C/C	C
—	C/C	C/C	—/C	H	—
—	C/C	C/C	—	—	—
C	C/C	C/C	—	C/C	—
C—H/C—H	C	C	—/C	H	H
C/C	C/C	C/C	—/C	C—H/C—H	C
C/C	C/C—H ^{8*}	C/C	C/C	C—H/C—H	C
—	C/O—H	C	—/C	C	—
C/C	C	C	—	—	H
—	C/C	C/C	C/C	C/C	C
—	C	C	—	—	—

Среда, концентрация	Поли-этилен	Поли-пропилен	Полиизо-бутилен	Поли-стирол
Калия				
хлорат	C/C	—	C/C (45°)	C/C
хлорид	C/C—H ^{4*}	C/C	C/C—O	C/C
цианид	C/C—H ^{4*}	C/C	C/C	C
Кальция				
гипохлорит	C/C—O ^{**}	C/C	C/C—O	C/O
карбонат	C/C	C/C	—	C/C
нитрат	C/C	C/C	C/C	C
сульфат	C/C	C/C	C	C
хлорат	C/C	C/C	C/C	—/C
хлорид	C/C	C/C	C/C—O	C/C
фторид	C	—	C	C/C
Магния				
сульфат	C/C	C/C	C/C	C/C
хлорид	C/C	C/C	C/C—O	C/C
Марганца				
сульфат	C/C	—	C/C	C/C
хлорид	C	—	C	C
Меди				
ацетат	C/C	—	C/C	C/H
нитрат	C/C	C/C	—/C	—
сульфат	C/C	C/C	C/C	C/C
хлорид (I)	C/C	C/C	C/C	C/C
хлорид (II)	C/C	C/C	C/C	C/C
цианид	C/C	C/C	—	—
Натрия				
ацетат	C/C	C/C	C	C/C
бикарбонат	C/C	C/C	C/H	C/C
бисульфат	C/C	C/C	C	C
бисульфит	C/C	C/C	C/C	C/C
борат	C/C	C/C	—	C
гипохлорит	C—O/C—H	C/C—O	C—O/O—H	C/C
карбонат	C/C	C/C	C/C	C/C
нитрат	C/C	C/C	C/O (40°)	C/C
нитрит	C/C	—	C/C	/C
силикат (и калия)	C/C	—	C	C
сульфат	C/C	C/C	C/C	C/C
сульфид	C/C	C/C	C/C	C
сульфит	C/C—H ^{8*}	—	C/C	C/C
тиосульфат	C/C	—	—	C/C
тетраборат	C/C	C/C	C/C	C/C
хлорат	C/C—O	C/C	C/C	C
хлорид	C/C ^{9*}	C/C	C/C	C/C ^{9*}
фосфат	C/C	C/C	—/C	C/C
фторид	C/C	C/C	C	C/C

Продолжение табл. П.1

Полиметил-метакрилат	Поливинил-хлорид	Фторо-пласты	Пента-пласт	Полиамиды	Поли-карбонаты
C/C	C/C	C/C	C/C	—	—
C/C	C/C—O	C/C	C/C	C—H/C—H	C
C/C	C—O/C—O*	C/C	C/C	C/C	—
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C—O	—
C	C/C	C/C	C/C	C/C	—
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	C
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	C
C	C/C (разб.)	C/C	—/C	C/C	C
C/C	C/C—O*	C/C	C/C	C—O/C—H ^{**}	C
C	C	C	—	—	—
C/C	C/C—O*	C/C	—/C	C/C	C
C/C	C/C—O*	C/C	C/C	C/C	C
C/C	C/C	C/C	—	C/C	C
C	C/C	C	—	—	—
C/C	C/C	C/C	C/C	C/C	—
C/C	C/C—O*	C/C	C/C	C—H/C—H	C
—/C	C/C	C/C	—	C/C	C
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	C
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	C
C/C	C/C	C/C	C	C/C	C
C/C	C/C	C/C	C/C	C/C	C
C/C	C/C—O*	C/C	C/C	C/C	C
—/C	C/C—O*	C/C	—/C	C/C	C
—	C/C	C/C	—	C/C	C
C/H	C/C	C/C	C/C	C—H/C—H	C
C/C*	C/C	C/C	C/C	C/C	C
C/C	C/C—O*	C/C	C/C	C/C	C
C/C	C/C	C/C	—	—	C—O ^{7*}
C/C	C/C—O*	C	—	C/C—H	—
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	—
C/O	C/C	C/C	C/C	—	—
—	C/C—O*	C	—	C/C	—
C/C	C/O	C	—	C/C	—
C/C	C/C—O*	C/C	C/C	C/C	—
C/C*	C/C*	C/C	C/C	C/C	—
C/C	C/C	C/C	—	C/C	—
C/C	C/C	C/C	—/C	C	—

Среда, концентрация	Поли-этилен	Поли-пропилен	Поли-изобутилен	Поли-стирол
Никеля				
нитрат	C/C	C/C	C/C	C/C
сульфат	C/C	C/C	(100°)—O	C/C
хлорид	(100°)—H	C/C	C/C	C/C
Олова	C/C	C/C	C/C	C/C
хлорид (II)	C/C	C/C	—	C/C
хлорид (IV)	C/C	C/C	—	H/H
Ртут	C/C	C/C	—	—
нитрат	C/C	C/C	—	—
хлорид	C/C	C/C	—	C/C
Свинца	C/C	C/C	C/C	C/C
ацетат	C/C	—	C/C	C/C
нитрат	C/C	C/C	C/C	C/C
Серебра нитрат	(100°)—H	C/C	(100°)—O	C/C
Сурьмы хлорид (III)	C/C	C/C	C	C/C
Цинка	C/C	C/C	C/C	C/C
сульфат	(100°)—H	C/C	C/C	C/C
хлорид	C/C	C/C	C/C	C/C
	(100°)—H	(до 60°)		
Прочие среды				
Азота оксиды	C/C	C/C	O/H	—
Аммиак (газ)	C/C	C/C	C/C ^{10*}	C/C
Бром сухой и влажный	H/H	H/H	H/H	H/H
Бромистый водород	—	—	C	C
(газ)				
Вода				
морская	C/C—O	C/C	C/C	C/C
обычная	(100°)	C/C	C/C	C/C
	C/C	C/C	(100°)—H	C/C
Водород	C/C	C/C	C/C	—
Водорода пероксид	C/C	C/H	C/O—H	C/C
(растворы)				
Иод	O	H	O	H
Кислород	C/C	—	—/C	—
Озон	C—H/H	—	C	H
Сера (T _{пл} = 112 °C)	C/C	C/C	—	C/C
Серниый ангидрид (сухой газ)	H/H	—	O	—
Сероводород				
влажный	C/C	—	C/C	—
сухой	C/C	C/C	C/C	O—H

Полиметил-метакрилат	Поливинил-хлорид	Фторо-пласты	Пента-пласт	Полиамиды	Поли-карбонаты
C/C	—	C/C	—/C	C/C—H	—
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	C—H
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	—
C/C	C/C—O*	C/C	—	C/C	C
—	C/C	C/C	—/C	—	—
C	C/C	C/C	—	C/C	—
—	C/C	C/C	—	O—H	C
C/C	C/C	C/C	—/C	C/C	—
C	C/C	C/C	—	C	—
C/C	C/C—O*	C/C	C/C	C/C	C
C/C	C/C	C/C	—/C	—	C
C/C	C/C—O*	C/C	—/C	C/C	C
C/C	C/C—O	C/C	—/C	C/H	C
	(60°)*				
—	C	—	—	—	—
H (в жид-ком C)	C/C ^{10*}	C/C	—/C	C/C	H
H	H/H	C/C—O**	O—H	H	—
C	C	C	—	H/H	—
C/C	C/C—O	C/C	C/C	C—O/C—O	—
C/C	C/O—H	C/C	C/C	C/C	C
	(выше 40°)				
C/C	C/C	C/C	—/C	—	—
C—H/C—H**	C/C	C/C	C/C	C—H**	C
H	C/H	C/C	—/C	H	—
—	C/C	C/C	—/C	C/C	—
C	C	C	—	H	—
—	C/C	C/C	—/C	C	C
—	C—O/C—O	—	O	—	—
—	C/O	C/C	—/C	C	—
C/C	C/C	C/C	—/C	H	C

Среда, концентрация	Поли-этилен	Поли-пропилен	Полиизо-бутилен	Поли-стирол
Серы диоксид (сухой газ)	C/C	C/C	C/C	C/H
Углерода диоксид (сухой) оксид	C/C ^{12*} C/C	C/C C/C	C/C ^{12*} C	C/C ^{12*} C
Фосфора пентоксид	C/C	C/C	C	C/C
хлорид (III)	C/O	—	H/H	—
Фтор (сухой)	C/H	—	H	—
Фтористый водород (сухой)	—/H	—	—	—
Хлор влажный	O/H	O/C—H ^{4*}	O(до 40°)	O—H
сухой	O—H ^{10*} /H	O ^{10*} /H	C—H/ C—H	O ^{10*} /H
Хлора диоксид	C—H	—	—	—
Хлористый водород (сухой)	C/C	C/C	C/C	—/C
Органические среды				
Акрилонитрил	C/C	C	H	H
Аллилхлорид	C—H/H	—/H	H/H	—
Амилацетат	C—H/C—H	C—H/H	—	H/H
Амины и диамины	C—H	C	H	H/H
Анилин	C—H/C—H	C/C	H/H	H/H
Анилина гидрохлорид	C/O—H ^{13*}	—	C/C ^{13*}	—
Ацетальдегид	C ^{13*} /O	C	C—O/O	H
Ацетанилид	C/C	—	C/C	—
Ацетилацетон	H	—	H	—
Ацетилен	C	—	O/O	—
Ацетилхлорид	H	—	H	H
Ацетон	O—H/O—H	C—O/H	—	C—H/H
Бензальдегид	C/O—H	—	O—H/O—H	H/H
Бензилхлорид	O—H	—	H	H
Бензин	C—O/O—H	O—H/H	—/H	O—H/H
Бензоилхлорид	O/O	O	—	—
Бензол	C—H/O—H	O—H/H	H/H	C—H/H
Бромформ	H/H	—	H	H
Бутан и другие предельные углеводороды	C—H/O—H	H	H	C—H ^{14*} /O
Бутилацетат	C—H/O—H	O—H/H	H	H/H
Бутилен, этилен и другие непредельные углеводороды	C/H	—	H/H	H
Глицерин	C/C—H ^{4*}	C/C	C/C	C/C
Глюкоза	C/C	C/C	C/C	—
Дибутилфталат	C/O—H	C—O	H	H/H

Продолжение табл. П.1

Полиметил-метакрилат	Поливинил-хлорид	Фторо-пласты	Пента-пласт	Полиамиды	Поли-карбонаты
C/C ^{11*}	C/C ^{11*}	C/C	O	O/O	C
C/C	C—O/C—O ^{12*}	C/C	—	C/C ^{12*}	—
C	C/C	C/C	—/C	C/C	—
—	C/C	C/C	—	—	H
—	H/H	C/C	O (27°)	—	H/H
H	O/H	C/C ^{10*}	—	H	—
—	C	—	O	—	—
H/H	C/C	C/C	C/C—O	H	—
C/C—H ^{10*}	C/C—H ^{10*}	O—C ^{10*} /	C/C	C—H	C
C	C	C—H	—	H	—
—	C/C	C/C	—	H/H	—
H	H	—/C	—	C	H
H	H	C—O ^{18*} /C	—	C	—
H/H	H/H	—/C	—/C	C—O	—
H	O—H	—/C	—/C	—	—
H/H	H/H	C/C	C/C (60°)	H/H	—
H/H	C ¹³ /H	C	—/C	—	—
H	C—H/C—H ^{13*}	C/C	—/C	C—O/C—O	H/H
C	C/C	C/C	—	C/C	—
—	H	—	—	H	—
C	C	C/C	—	C	—
H	H	O ^{18*}	H/H	H	—
H/H	H/H	C/C	C—O/	C/C	H/H
—	—	—	C—O	—	—
H/H	H/H	C/C	C (27°)	O/H (100°)	—
H	H	C/C	C	C	H
C/H	C/C	C/C	C/C	C/C—O	C/C—H
—	H/H	C/C	—	C—H	—
H/H	C—H/H	C/C	C/C—O ^{4*}	C/C—O	H/H
H	H	—	—	C	—
C—H ^{14*}	C/C—O	C/C	C/C	C/C—O	C/C—O
H/H	H/H	C/C	—	C/C	—
H/H	C/C	C/C	C/C	C	—
C/C	C/C	C/C	C/C	C/C	C
H	C/C—O	C/C	—/C	C/C	—
O—H/O—H	O—H/O—H	C/C	C (27°) ^{15*}	C	—

Среда, концентрация	Поли-этилен	Поли-пропилен	Полиизо-бутилен	Поли-стирол
Формальдегид (40%-ный)	C/C—H ^{4*}	C/C	C/H	C—O/ C—O
Формамид (диметилформамид)	C/O	—	C—H/ C—H	C
Фосген (газ)	C/O	—	—	—
Фреоны ^{18*}	C—O/C—O	C—H	O—H/ O—H	H
Фурфурол	H/H	—	H/H	H/H
Хлорбензол	H/H	H/H	H/H	H/H
Хлороформ	O—H/H	O/H	H/H	H/H
Хлорсиланы	H	—	H	H/H
Циклогексан	C/C	C	H	H/H
Циклогексанон	C—H/ O—H ^{4*}	C/O—H ^{4*}	H/H	H/H
Этилацетат	C—O/ O—H	C—H/ C—H	H/H	H/H
Этилбензол	H	—	H	H
Этиленбромид	H	—	H	—
Этиленгликоль	C/C	C/C	C/C	C/C
Этиленхлоргидрин	O—H/H	C	H	H/H
Этиловый эфир	C—H/ O—H	C	H	H/H
Этилхлорид	H	H	H	H

Полиметил-метакрилат	Поливинил-хлорид	Фторо-пласты	Пента-пласт	Полиамиды	Поли-карбонаты
C—H/C—H	—	C/H ^{18*}	C/C	C—H	C—H
—	C—H/ C—H ^{17*}	C	—	C	H
—	C/C	C/C	O(27°)	—	—
H	C—H/C—H	C—H/ C—H ^{18*}	C/C	C—O	H/H
H	H	C/H ^{18*}	—/C	C	—
H	H	C/C	C/C	C/C	C
H/H	H/H	C/O ^{18*}	—/H	C—H/C—H	H/H
—	C	—	—	—	—
—	C/C	C	—/C	C	—
—	—	C/C	C(27°)	C/C	H/H
H/H	H	C—O/ C—O ^{18*}	C/C	C	H
H	H	C	—	C	—
H	H	C/C	—	C	—
C—O	C/C	C/C	C/C	C/C—H ^{4*}	C
—	H/H	—	—/O	C	—
H/H	H/H	C/C	—/C	C	H
H	H	C/C	—/C	C	H

* В насыщенных и концентрированных растворах стойкость выше, чем в раз

** С увеличением концентрации стойкость уменьшается.

^{3*} По данным [25, гл. III] нестойк.

^{4*} При повышении температуры и концентрации, в частности, кислот стой

^{5*} Оказывает очень слабое действие.

^{6*} В хромате стойкость выше, чем в бихромате.

^{7*} По данным [9] растрескивается.

^{8*} В 20%-ном растворе нестойк, в 10%-ном — стойк.

^{9*} В насыщенном хлором растворе при 40 °C стойкость ниже.

^{10*} В жидком — нестойк.

^{11*} Во влажном — нестойк.

^{12*} Пленки проницаемы.

^{13*} Только в водных растворах; в чистом — нестойк.

^{14*} Стойкость в разных углеводородах различна.

^{15*} Данные для диоктилфталата [11].

^{16*} Стойкость зависит от природы жира и масла.

^{17*} В водных растворах стойкость выше, чем в чистых органических реа

^{18*} Данные для политрифторхлорэтиленов (фторопласты-3), стойкость поли

савленных.

кость ухудшается.

тентах.

тетрафторэтилена (фторопласт-4) выше.

Таблица П.2. Химическая стойкость реактопластов

Условные обозначения: С — стойкие, О — относительно стойкие, Н — нестойкие — при повышенных температурах

Среда, концентрация	Фенолоформальдегидные смолы		
	бакелитовые лаки	фенопласты	замазки арзамит
Кислоты неорганические			
Азотная			
до 10%-ной	С/О	О	Н
20—40%-ная	О/Н	Н	Н
60%-ная и выше	Н	Н	Н
Борная, любой конц.	С/С	С/С	С/С
Бромистоводородная, 40—50%-ная	С/С	О**	—
Кремнефтористоводородная, до 30%-ной	С/С	С/С	С/С
Мышьяковая	С/С	С/С	С/С
Серная			
до 10%-ной	С	С/С	С/С
20—60%-ная	—	С/С—О (до 60°)**	—
70—95%-ная	—	Н	С—Н*/Н
дымящая	—	Н	О/Н
Соляная			
до 10%-ной	С/С	С/С	—
20—30%-ная	С/С	С/С—О	С/С
35—37%-ная	С/С(100°)	С/С(100°)	—
Фосфорная			
до 10%-ной	С	С/С	С/С
20—50%-ная	С	С/С	С/С
80—95%-ная	Н	О/О	О/О
Фтористоводородная			
до 40%-ной	С/С	С—Н**	С/С
60%-ная и выше	С—Н*/С*	С—Н	—
Хлорная, до 60%-ной	—	С/С*	—
Хлорноватая	С	С—Н	—
Хлорноватистая	—	О ^{5*}	О/Н
Хлорсульфоновая	С/С—О (до 60°)**	С—Н ^{5*}	Н/Н
Хромовая			
до 10%-ной	О/Н	О—Н	С—О/Н
50%-ная и выше	О/Н	Н	О/Н
Цианистоводородная	С/С	С/С	С/С
Кислоты органические			
Адипиновая ($T_{пл} = 153^\circ\text{C}$)	С	С/С	—
Аминобензойная ($T_{пл} = 144^\circ\text{C}$)	С	С	—
Бензойная, до 2,2%-ной	С/С	С/С	С/С

нестойкие. В числителе приведена стойкость при комнатной температуре, в зна-

Фурановые смолы	Кремний-органические смолы	Полиэфирные смолы	Эпоксидные смолы	Полиуретаны
С	С	С/С до 80°	С—О*	Н
—	О	С—Н*	О	—
—	Н	Н	Н	—
С/С	—	С/С	С/С	С—Н
С/С	—	С—Н/О	О/Н	—
С/С	—	С—Н/Н	С/С	—
С/С	—	С/О	—	—
С/С	—	С/С	С—О	О—Н
С/С—О	—	С	С—Н*	С—Н
(до 60°)**	—	О—Н/Н	О—Н/Н*	Н
С—Н*/Н	—	Н/Н	Н/Н	Н
Н/Н	—	С/О	С/С	С
С/О	С—О*	С/О	О—Н*/Н	О—Н*
С—О/С—О*	Н	С—Н	Н	Н
—/С—О	—	С/С	С/С	С
С/С—О*	С(5%)	С/С	С—О*	Н
С/С—О*	—	С/С	С/О—Н	—
—/С	—	С/С	С	—
С/С*	—	Н/Н	С ^{5*}	Н
С/С*	—	Н/Н	С ^{5*}	—
С/С	—	С	С/С	—
Н	—	—	О	—
Н/Н	—	С/С	Н	—
—	—	Н	—	—
Н/Н	—	С/О	Н/Н**	Н
Н/Н	—	О—Н/О—Н*	Н/Н	Н
С/С	—	С/С	С/С	Н
—	—	С	—	—
—	—	С	—	—
С/С	—	С/С	С/С	—

Среда, концентрация	Фенолоформальдегидные смолы		
	бакелитовые лаки	фенопласты	замазки арзамит
Бензолсульфоновая	C/C	C/C	C/C
Винная, до 58%-ной	C	C/C	C
Гуминовые	C	C	C
Дигалловая (танин)	—	C	C/C
Жирные ($> C_{10}$, $T_{пл} > 28^\circ\text{C}$)	—	C/C	—/C
Каприловая, каприновая	C/C	C/C	—
Лимонная, до 60%-ной	C/C	C/C	C/C
Малеиновая	C/C	C/C	C/C
Масляная	C/C	C/C	C/C
Молочная	C/C	C/C	C/C
Муравьиная	—	—	—
до 50%-ной	C	C/C	C/C
до 90—100%	C	C	C/C
Олеиновая	C/C	C/C—O (до 60°) ^{3*}	C/C
Пикриновая	C	C	C/C
Салициловая ($T_{пл} = 159^\circ\text{C}$)	C	C	C
Стеариновая ($T_{пл} = 78^\circ\text{C}$)	C	C/C	C/C
Уксусная	—	—	—
до 20%-ной	C/C	C/C	C/C
20—80%-ная	C/C	C/C	C/C
ледяная	O/H	C/O	C/C
Уксусный ангидрид	C/C	C/C	C/C
Хлоруксусные	C/C	C/C	C/C
Щавелевая	C/C	C/C	C/C
Янтарная	—	C	—
Основания и соли (рас- творы)			
Алюминия	—	—	—
ацетат	C	C	C/C
нитрат	C/C—H (до 60°) ^{3*}	C/C	C
сульфат	C/C	C/C	C/C
хлорид	C/C	C/C	C/C
Алюмокалиевые квасцы	—	C/C	C/C
Аммония	—	—	—
бромид	C	C	—
карбонат	C	C/C	C
нитрат	C	C	—
персульфат	—	C	C/C
сульфат	C	C/C	C/C
сульфид	H	C/C	C/C
сульфит	C	C	C
фосфат	C	C/C	—
хлорид	C	C/C	C/C

Фурановые смолы	Кремний-органические смолы	Полиэфирные смолы	Эпоксидные смолы	Полиуретаны
C/C	—	C/C	C/C	—
C/C	—	C/C	C/C	C
—	—	C	—	—
—	—	C/C	—	—
C/C	—	C/C	C/C—O**	C—O
—	—	C—H	—	—
C/C	—	C/C	C/C	C
C/C	—	C/C	C/C	—
C/C	—	C—H/C—H	O/O	C
C/C	—	C/C	C/C	C
C/C	—	C—H ^{5*} /H	C/C	H
C/C	—	—	C/O	H
C/C	—	C/O	—/O ^{5*}	O
C/C	—	—	C/C	O
C/C	—	—/O	C/C	C
C/C	—	—	—	—
C—H	C(5%)	C/C	C/C	O—H
C/C	—	O/H	H	H
C/C	—	H/H	H/H	H
—	—	C—H/H	H	C—H
C/C	—	C/H	C/C	—
C/C	—	C	C/H	H/H
—	—	C	—	—
C	—	—	—	—
C/C	—	C	—	—
C/C	—	C/C	H/H	—
C/C	—	C/C	C/C	—
—/C	—	C/C	C/C	—
C/C	—	C/C	C/C	—
C	—	C	—	—
C/C	—	C/O—H	C/C	—
C	—	C/C	C/C ^{6*}	C/C
C/C	—	C/C	—	—
—/C	—	C/C	C/C	—
—	—	C	—	—
C/C	—	C	—	—
C/C	—	C/C	C/C	—

Среда, концентрация	Фенолоформальдегидные смолы		
	бакелитовые лаки	фенопласты	замазки арзамит
Прочие неорганические среды			
Аммиак (газ)	—	O	—
Бром	—	—	—
влажный	H	C—H ^{9*}	C
сухой	—	C—H ^{9*}	H
Бромистый водород (газ)	—	C/C	C
Водород	—	—	—
Водорода пероксид (до 30%)	H	C—H*	—
Иод	H	H	—
Иодистый водород (сухой и влажный)	C	C	—
Кислород	—	—	—
Мышьяковый ангидрид	C	C	—
Озон	—	C ^{10*}	—
Сера (T _{пл} =112 °C)	—	—/C(130°)	C(130°)
Серы дихлорид	—	C/C	C
Сернистый ангидрид (сухой)	C	C/C	C/C
Серный ангидрид (сухой)	C	C	—
Сероводород	—	—	—
влажный	—	C/C	C/C
сухой	—	C/C	C/C
Углерода	—	—	—
диоксид	C	C/C	C
оксид	—	C/C	—
Фосфора пентоксид	—	C	—
Фтор (сухой)	H	H	—
Фтористый водород (сухой)	—	C/C—H	C/C
Хлор	—	—	—
влажный	C/C	C/C	O/H
сухой	C/C	C/C	H/H
Хлора диоксид	—	—/H	H
Хлористый водород (сухой)	C/C	C/C	C
Органические среды			
Акрилонитрил	C	H	—
Аллилхлорид	—	C/C	—
Амилацетат	C/C	C	C—H/C—H
Амины и диамины	C	—	—
Анилин	C—H/C—H	C	C—H
Анилин гидрохлорид	C	C/C	C—H/C—H
Ацетальдегид	C/C ^{11*}	C	C—H
Ацетанилид	C/C	C/C	—
Ацетилацетон	C	—	—
Ацетилен	C	—	—

Фурановые смолы	Кремний-органические смолы	Полиэфирные смолы	Эпоксидные смолы	Полиуретаны
C/C	C	O	C—O	C—O
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
C	—	H	—	—
—	—	—	—	—
—	—	C/C ^{8*}	—	—
C	O	C—H/C—O*	C—H*	C—O
—	—	C ^{5*}	H	—
—	—	—	—	—
—	—	C	C	C
H	—	H	—	—
—	—	—	C/C	—
C/C	—	O—H	C/C	C/C—H
—	—	C/C—O(до 60°) ^{3*}	—	—
—	—	—	—	—
—	—	C/C	C/C	C—O
C	—	C/C	C/C	C—O
—	—	—	—	—
—	—	C/C ^{12*}	C/C ^{12*}	C
—	—	C/C	C	C
C	—	H/H	—	—
—	—	H	H	—
—	—	—	C/C	—
C/C ^{5*}	—	—	—	—
O/H	—	C—H/C—H	O—H/H	C—H
—/C	—	C—C/H(до 60°) ^{3*}	C—O/O—H	C—H
—	—	C/C—H	H/H	—
—	—	O—H	C—H/C—H	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
C	—	—	H	—
C/C	—	—/H	—	—
—	—	C	C/C	H/H
—	—	—	—	—
H/H	—	H	—	—
C/C	—	H	C—H/C—H	H
—	—	—	C/C	—
C	—	C/C—H	C/H	—
C/C	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	C	—	—

Среда, концентрация	Фенолоформальдегидные смолы		
	бакелитовые лаки	фенопласты	замазки арзамит
Ацетилхлорид	—	—	—
Ацетон	H	O	O/H
Бензилхлорид	H	C—H	C
Бензин	C/C	C/C	O—H
Бензоилхлорид	—	C	C
Бензол	C/C	C/C—O	C/C
Бутилацетат	C/C	C/C	—
Глицерин	C/C	C/C	C
Глюкоза	—	—	C/C
Дибутилфталат	C/C	C/C	—
Диоксан	—	C	—
Дихлорбензол	C(36°)	C	—
Дихлорэтан	C/C	C/C	C/C
Дихлорэтилен	C/C	—	—
Диэтаноламин	—	—	—
Жиры растительные и жи- вотные	C—O/ C—O ^{13*}	C/C—O (до 60°) ^{3*}	C/C
Керосин	C	C/C	C
Крезол	C	C—H/C—H	C/O
Ксилол	C/C	C	C
Масла минеральные	C	C	C/C
Меркаптаны	C	C	C
Метилбромид	—	C	C/C
Метиленхлорид	—	C—O	C
Метилхлорид	H	C	—
Метилэтилкетон	C/C	C/C	C/C
Мочевина	C	C/C	C
Нафталин	—	C	C
Нитробензол	—	—	C/C
Парафин ($T_{пл} > 50^\circ\text{C}$)	C/C	C/C	—/C
Пиридин	H	H	C—O
Сероуглерод	H	C—O	C/C
Скипидар	—	C	—
Спирт	—	—	—
аллиловый	C	C	—
амиловый	C/C	C/C	—
бензиловый	C/C	—	C/C
бутиловый	C/C—O (до 60°) ^{3*}	C/C—H	C—H/C—H
метиловый	C/C	C/C	C/C
этиловый	C/C	C/C—O (до 60°) ^{3*}	C—H/C—H
Стирол	C/C	C	—
Тетрахлорэтан	—	—	—
Тетрахлорэтилен	—	—	—
Тетраэтилсвинец	C	C	—

Фурановые смолы	Кремний-органические смолы	Полиэфирные смолы	Эпоксидные смолы	Полиуретаны
—	—	H	—	—
C/C	—	C—H/C—H	C—H	C—H
—	—	H	—	—
C/C	—	C—H/C—H	C—H	C—H
—	—	—	—	—
C/C	H ^{6*}	C—O/C ^{6*}	C/C	C—H
—	—	C	—	—
—	—	C—H/O—H	H	—
C/C	—	(до 60°) ^{3*}	—	—
—	—	C/C	C/C	C
—	—	C/C ^{14*}	—	—
—	—	C	H	H
—	—	—	—	—
—/C	—	C—H/H	C—H/O	—
—/C	—	H/H	O—H/O—H	—/H
—	—	—	—	—
C/C	—	C/C—H	C/C	C—O ^{13*}
—	—	(до 60°) ^{3*}	—	—
C/C	—	C/C(до 60°)	C/C	H
—	—	O/H	O—H/O—H	O—H
—	—	C—H/C—H	C—O	H
C	—	C/C	C/C	C—O
—	—	—	—	—
C/C	H	C—H/H	C/C—H	C
—	—	H	H	H
—	—	C/C	H	—
—	—	H/H	H	H/H
—/C	—	O—H	C	C
C/C	—	C	C/C	O
—	—	C—H/C—H	H	H
C/C	—	—	—	—
—	—	C—H/C—H	O	—
C/C	—	H	H	C—H
—	—	—	C/C	—
—	—	—	—	—
—	—	—	C/C	—
C/C	—	C/C	C/C	—
—	—	C/C—H	C	—
C/C	—	C/C	C/C	C/C
—	—	—	—	—
C/C	—	C/C—O	C/C	H/H
C/C	—	C/C—H	C/C	H
—	—	(до 60°) ^{3*}	—	—
C	—	—	C	—
—	—	C/H	—	—
—	—	—	H	—
C	—	H	—	C—H

Среда, концентрация	Фенолоформальдегидные смолы		
	бакелитовые лаки	фенопласты	замазки арзамит
Толуол	C/C	C/C	C
Трикрезилфосфат	—	—	—
Трихлорэтан	C/C	C	C/C
Трихлорэтилен	C/C	C/C	C/C
Триэтаноламин	C/C	C—H*	—
Углеводороды			
непредельные	C	C	—
(бутилен, этилен)			
предельные	C	C	C
(бутан, этан)			
Углерода тетрахлорид	C	C/C	C/C
Фенол	C/C	H	C—H/C—H
Формальдегид (40%-ный)	C/C	C/C	C/C
Формамид (диметилформамид)	—	—	—
Фосген (газ)	—	C	—
Фреоны	C/C	O/O	C/C
Фурфурол	C	H	—
Хлорбензол	C(до 36°)	C—H	C/C
Хлороформ	O	C—H/C—H (до 60°) ^{3*}	O/C
Хлорсиланы	—	C	—
Циклогексан	C	C	—
Циклогексанон	—	—	—
Этилацетат	C—H	C—H	H
Этилбензол	C	C/C	—
Этиленбромид	C	C	C
Этиленгликоль	C/C	C/C	—
Этиленхлоргидрин	C/C	C	C/C
Этиловый эфир	C/C	C	C
Этилхлорид	C	C	C/C

Продолжение табл. П.2

Фурановые смолы	Кремний-органические смолы	Полиэфирные смолы	Эпоксидные смолы	Полиуретаны
C/C	—	C/C—H ^{3*}	C/C	H
—	—	C	C	H/H
—	—	H/H	C/O	—
C/C	—	H/H	O/H	H
—	H	C—H	C	O—H/H
C	—	—	C	—
C	O	C	C	C
C/C	H	C/O—H (до 60°) ^{3*}	C/O	H/H
C/C	—	H/H	C—H*/O	O—H
C/C—H (до 60°) ^{3*}	C	C/C—H (до 60°) ^{3*}	C/C	O
—	—	—	H	—
—	—	—	—	—
—	—	—	C/C	C—H
O—H	—	C—C—H (до 60°) ^{3*}	H	—
C/O—H	—	C—O/C—O	C—O/H	H/H
C/C	—	O—H/O—H	C/O	C
—	—	H	C	—
—	—	C	—	C
—	—	H	O—H	H/H
C/C	—	O—H/H	H	C—H
—	—	—	—	—
O/H	—	—	—	—
—/C	—	C/C	C/C	C/C
C	—	C/C	—	—
C	—	H	C—H	C—O
C	—	C—H	C	C—H

* При увеличении концентрации раствора стойкость уменьшается.

** Стойкость стеклопластиков выше.

3* С повышением температуры стойкость уменьшается.

4* В зависимости от вида наполнителя.

5* Стеклопластики нестойки.

6* Данные для стеклопластиков.

7* Стойкость зависит от концентрации и температуры.

8* Стойкость в силикате натрия хуже, чем в силикате калия.

9* Стойки в бромной воде.

10* При небольшом содержании озона в воздухе.

11* Стойки в водных растворах.

12* В пленках проницаемы.

13* Стойкость зависит от природы жиров и масел.

14* В диоктилфталате.

Таблица П.3. Химическая стойкость резин на основе каучуков

Условные обозначения: С — стойкие, О — ограниченно стойкие, Н — нестойкие.
де — при повышенных температурах.

Среда, концентрация	НК (и СКН)	СКС	СКЭП	СКН
Кислоты неорганические				
Азотная	С	О	—	С
до 5%-ной	С/Н	—/О	Н/Н	—/Н
5—10%-ная	О—Н**	—/О	С/О—Н	С—Н/Н
20—35%-ная	Н	—	С(56%)	Н
50—70%-ная	С/С	С/С—О*	С/С	С/С
Борная, 5—10%-ная	С/С—О	О	—	О—Н ³ */Н
Бромистоводородная, до 40%-ной	С	С	—	С
Иодистоводородная	С/С—О ³ *	С/С	—/С	С/С
Кремнефтористоводородная	С/С	С/С	—	С/С—О
Мышьяковая	С/С	С/С	С/С	С/С
Серная	С/С	С/С	С/С	С/С
до 10%-ной	—/С—О	С/С	—	С/С
20—50%	С/С	С/С	О/Н**	С—О**/Н
60—75%	(до 70°)	С/С	—	—
93%-ная и выше	Н	Н	Н	Н
Сернистая	С/С	С/О	—	О/О
Соляная	С/С	С/С	С	С/С
до 10%-ной	С/О—Н	С/О—Н	С/С—О	С/С—Н
20%-ная	—/Н	Н/С—Н	С/С—О	С/С—Н
35—37%-ная	С—О/	С—О/	—/О	С—Н/
Фосфорная, до 80—90%-ной	С—О ³ *	С—О ³ *	—	С—Н ³ *
Фтористоводородная	О	С—О**	—	Н/Н
10—15%-ная	С/С ³ *	С	С	О
30—34%-ная	С/С	Н/Н	—	Н/Н
до 50%-ной	Н	Н/Н	—	Н/Н
выше 50%-ной	—/С	—	—	—/Н
Хлорная	С/С	С/С	—	С/С
Хлорноватая	Н(20%)	Н(20%)	—	Н(20%)
1%-ная	Н	—	—	О
любой конц.	С—Н ³ *	С—Н ³ *	—	С—Н ³ *
Хлорноватистая, любой конц.	С—Н ³ *	С—Н ³ *	—	С—Н ³ *
Хлорсульфоновая	Н/Н	Н/Н	С—Н/С	Н/О
Хромовая	Н/Н	Н/Н	(1%)	(1%)—Н
до 10%-ной	Н/Н	Н	Н	Н
50%-ная	С/С	С/С	—	С/С
Цианистоводородная, любой конц.	С/С	С/С	—	С/С

общего и специального назначения

В числителе приведена стойкость при комнатных температурах, в знаменате-

ХП (наирит)	БК	ПС (тиокол)	СКТ	СКФ	ХСПЭ
С	С/С	—	—	—	—
С—Н/Н	—/С	Н	—	—/С—О*	С
С—Н/Н**	С/С—О	Н	—	С—О/О—Н	Н
Н	С(56%)	Н	Н	С—Н(56%)	С(70%)
С/С—О*	С/С	С—О	—	С/О—Н	С/С
О	С—Н/С—Н	—	С—О	—	С/С
С	С	—	—	—	—
С/С	С/С	О	—	—/С—О	С/С
С—О	С/С	О	—	С/С	—/О—Н
С/С	С	С/С	С—О ⁸	С/С	С/С
С/С—О ³ *	С	(до 5%) —/С(20%)	—	—/С—О*	—/С
С—О/Н	С—О**/О	О—Н**	—	С—О/С—О	С—Н/
Н	С—Н**/Н	Н	—	—/О—Н*	С—Н
С/Н	С/С	—	—	—	Н
С/С	С/С	С	С	—	С/С—О
—/С	С/С*	О	Н	—	—/С(50%)
О/С	С—О/О/Н	Н/Н	Н	О/Н	С/С
С/С	С/С	С—О ³ */Н	Н	С—О/О—Н	С/О—Н
—	—/С	Н	Н	С/С—О ³ *	С/С
С	С	Н/Н	Н	С/С	С/С
Н	С/С	Н/Н	Н	С/С	С/С
Н/Н	С	Н/Н	Н	С/С	С/С
Н/С(10%)	—	—	—	С	С/Н
С/С	—	—	—	—	—
Н(20%)	С	Н	—	—	С/С
О	О	—	—	—	—
Н/Н	С—Н**	—	—	—	О—Н/Н
Н/Н	С/С(1%)	Н	Н	С/С(1%)—Н	С/С
Н	О—Н**	Н	Н	—	С/С
С/С	С/С	—	С/С	С/С	С/С

Среда, концентрация	НК (и СКИ)	СКС	СКЭП	СКН
Кислоты органические				
Адипиновая ($T_{пл} = 153^\circ\text{C}$)	C/C	C	—	C
Бензойная (до 2,2%-ной)	C/C	C/C	—	C/C
Бензолсульфоновая, лубой конц.	C/C	C/C	—	C/C
Винная, до 58%-ной	C/C	C/C	—	C/C
Галловая	C	C	—	C
Гуминовые кислоты	C	C	—	C
Жирные кислоты ($> C_{10}$, $T_{пл} > 28^\circ\text{C}$)	H	H	—	C
Каприловая, каприновая	O—H ^{6*} /H	O—H ^{6*} /H	—	—
Левулиновая ($T_{пл} = 33 - 35^\circ\text{C}$)	C	C	—	C
Лимонная, до 60%-ной	C/C	C/C	—	C/C
Малеиновая	C/C	C/H	—	C/C
Масляная	C—O ^{3*} /H	C—O ^{3*} /O	—	O
Молочная	C—H/C	C—O/ C—O	—	C—O/ C—O
Муравьиная				
до 10%-ной	C—H ^{**} /H	C/H	C	—/C
20—50%-ная	C/C—H ^{**}	C/H	C	C—O/ C—O
90—100%-ная	O/H	C/O	C/O—H	—C/O
Олеиновая	C—H/ C—H	C—H	H	C—O/ C—O
Пикриновая	C—O/ C—O	C	—	C—O/ C—O
Салициловая ($T_{пл} = 159^\circ\text{C}$)	C/C	C/C	—	C/C
Стеариновая ($T_{пл} = 70^\circ\text{C}$)	C—H/ C—H	C—H/ C—H	—	C—H/ C—H
Уксусная				
до 10%-ной	O/O	C—H/H	C/C	C—O
20—80%-ная	O/O—H	O—H/ O—H	C—O/H	O/O—H
98—100%, ледяная	H/H	O—H/ O—H	H/H ^{7*}	H/H ^{7*}
Уксусный ангидрид	C/H	C/H	O/O	C—H/ O—H
Хлоруксусная кислота	C—H ^{3*} /H	H	—	O—H
Щавелевая	C/C	C/C—H ^{3*}	—/C	C/C
Янтарная	C/C	C/C	—	C/C

Продолжение табл. П.3					
ХП (наирит)	БК	ПС (тыкол)	СКТ	СКФ	ХСПЭ
C	C/C	—	—	—	C/C
C/C	C/C	—	—	—	C/C
C—H	C/C	—	—	—	C/C
C/C	C/C	—/C	—	—	C/C
C	C	—	—	—	—
O/H	O	—	—	—	—
O—H ^{6*} /H	—	O	C	—	—
C	C	—	—	—	—
C/C	C/C	—	—	—	—
C/C	C/C	O—H	C	C/C	C/C
O/H	O	—	—	—	—
C/C	C/C	H/H ^{7*}	—	H C/C	H C
C/C—O ^{**}	C/C				
C—H/C—H	C/C—H	H/H	H	—/H —/H	C C
C—O/O—H	C/C—O	H	C/O	C—H/O—H	C/H
O—H	C—O/C—O	O	O—H	C/C	O
C/C	C/C	H	—	C	C
C/C	C/C	—	—	—	—
O—H/O	C/C	—	—	—	—
O	C/C	O	O ^{7*}	O—H	C/C
C—H/H	C/C—O*	O	O—H	H	C(80%)
H/H ^{7*}	C—O/O—H	O	C/C (100%)	H/H	O/H
C/H	C/O—H	O	C	H/H	C—O
C/O	C	—	—	—/O	C/C
C/C	C/C	—	—	C/C—O	—/C
C/C	C/C	—	—	—	—

Среда, концентрация	НК (и СКН)	СКС	СКЭП	СКН
Основания				
Гидроксид				
аммония	C/C	C/C	C/C	C/C
калия	C/C	C/C	C	C—H/C
кальция	C/C	C/C	—	C/C
натрия	C/C	C/C	C/C	C/C—O
Газообразные и прочие среды				
Азота оксиды	O/O	—/H	—	—/H
Аммиак (газ)	C	C	—	C/O
Бром (сухой и влажный)	H	H	—	H
Бромистый водород (газ)	C	C/C	—	—
Водород	C/C	C/C	—	C/C
Водорода пероксид	O—H/O	H*	C/C—O	C—H/ C—H**
Иод	C—O	O	—	—
Иодистый водород	H	H	—	H
Вода	C/C—H	C/C—H*	C/C—O*	C/C—H*
Калия (натрия) пероксид	C—H*	C—H*	—	C—H*
Кислород	O/H	O/H	—	C/H
Мышьяковый ангидрид	C/C	C	—	C
Сера ($T_{пл} = 112^\circ\text{C}$)	C—H	C—H	—	C—O
Серы дихлорид	C—H	O—H	—	C—O
Сернистый ангидрид	C/O	O	—	C—O/ C—O
Серный ангидрид (сухой)	C—H/ C—H	C—O/ C—O	—	C—O/ C—O
Сероводород				
сухой	C/C	C	—	O
влажный	C—O/ C—O**	C—O/ C—O**	—	C—O/ C—O**
Углерода				
оксид	C—H/ C—H	O/H	—	O/H
диоксид (сухой)	C/C	C/C	—	C/C
пентоксид	C/C	C/C	—	C/C
Фосфора хлорид(III)	C/H	C	—	O—H
Фтор (сухой)	H	H	—	H
Хлор				
сухой	C—H/ C—H ^{10*}	C—H/ C—H	—	C—O/ C—O ^{10*}
влажный	C—H/ C—H	H/H	H	C/C
Хлора диоксид	H	H	—	H

ХП (наприт)	БК	ПС (тиокол)	СКТ	СКФ	ХСПЭ
C/C	C/C	C—H	O—H/O	C—O	C/C
C—O/C	C/C	O	H	C	C/C
C/C	C	O—H	C	—	—/C
C/C	C/C	C/C—O**	C—H**	C/C	C/C
—	O/O(100°)	—	—	—/C	—/C
C/O	C/O	O/H	C/O	H	C
H	H	C	H	C/C	H
H	C	—	—	—	—
C/O	C/C	O/O	—	—	C
C/H	C/C—H**	H	C	C—H	C
C	C	—	H	—	C
H	H	—	—	—	—
C/O	C/C	C—O/ C—H	C/C	C/O	C/C
C—H*	C—H*	—	—	—	—
C/H	C/O	O/H	—	C	O
C	C	—	—	—	—
C	C	—	—	—	C
C—O	H	H	—	—	C
C/C	C/C (сух.)	H	C—H/ C—H	C/C	C
O/O	C	C	—	—	C
C—O/C—O	C/C	C	—	—/C	C/C
C—O/C—O*	C—O/C—O*	—/H	—	—	C
C/C	O/O	H	—	—	—
C/C	C/C	—	—	C	O—C
C/C	C/C	—	—	—	—/H
H	O—H	—	—	—	—
O—H	O	—	H	—	—
O—H/ O—H ^{10*}	C—O/ C—O ^{10*}	O	—/H (90°)	C/C ^{10*}	O/O
H/H	C—H/C—H	H	C	—/C	H/H
H	H	—	—	—	C

Среда, концентрация	НК (и СКИ)	СКС	СКЭП	СКН
Органические среды				
Акрилонитрил	С	С	—	С
Амилцетат	Н	Н	Н	Н
Амины и диамины	Н/С—О	—	—	С
Анилин	С—Н/ С—Н	С—Н/ С—Н	С/С	Н/Н
Анилина гидрохлорид	С—Н/ С—Н	С—Н/ С—Н	—	С
Ацетальдегид	Н	Н	С	Н
Ацетанилид	С	С	—	С
Ацетилен	С—О/ С—Н	С/С	—	С
Ацетилхлорид	Н	Н	—	Н
Ацетон	С/С—О	С/О	С/С—О	Н/Н
Бензальдегид	Н	Н	—/О	Н
Бензилхлорид	О—Н	О—Н	—	Н
Бензин	Н	Н/Н	Н	С/С
Бензоилхлорид	Н	Н	—	Н
Бензол	Н/Н	Н	Н	О—Н/ О—Н
Бромформ	Н	Н	—	Н
Бутилацетат	Н ^{7*}	Н	—	Н
Глицерин	С/С	С/С—О	С/О	С/С
Глюкоза	С/С	С	—	С/С
Дибутилфталат	Н	Н	С—О/ С—О	Н
Диоксан	О—Н	О—Н	О—Н	О—Н
Дихлорбензол	Н	Н	Н	Н
Дихлорэтан	Н/Н	Н/Н	О/О	Н/Н
Дихлорэтилен	Н	Н	—	С/Н
Диэтаноламин	—	—/С	—/С—О	—/О
Жиры	—	—	—	—
животные	Н	О	—/О	С
растительные	С—Н/ С—Н	С/О	—	С/С
Керосин	Н	Н	Н	С/С
Крезол	О—Н/ О—Н	Н	—	О—Н/ О—Н
Ксилол	Н	Н	Н	С—Н ^{3*}
Масла минеральные	Н	Н	Н	С/С—О
Меркаптаны	Н	Н	—	Н
Метилбромид	Н	Н	—	Н

ХП (наирит)	БК	ПС (тиокол)	СКТ	СКФ	ХСПЭ
С(во влажн.)	С	—	—	—	—
Н/Н	Н	О—Н	О	Н	Н
С	С	—	О	—	—
О—Н/О—Н	С—Н/С—О	С—Н	С—О/Н (120°)	С/С—О	О—Н
Н	О	—	—	—	—
О	О	О	С	Н	О
С	С	—	—	—/С	—
С/С	С/С	О	—	—	О
Н	Н	—	—	—	—
О/Н	С/О	С	С	Н/Н	О
Н	О—Н	—	О	—	Н
Н	С	—	(увлажн.)	—	—
С—О	Н	С	Н	С/С	О—Н
Н	Н	—	Н	—	—
Н/Н	Н	С—Н	Н	С—Н/О—Н	Н/Н
Н	Н	—	—	—	—
Н/Н	С—О	С—Н	Н	С—Н	Н
С/С	С/С	С/С—О	С—О	—/С(120°)	С/С
С/С	С	Н	—	—	—/С
Н	С/С	С	—	О—Н	—
О—Н	С—О/С—О	—	Н	Н	—
Н	Н	—	—	—/С(150°)	—
Н/Н	Н	—	Н	С—Н/О—Н	—
Н	С—Н	Н	—	—/С	—/Н
—/С	—/С	—	—	—/С—Н	—
С	С	Н	С	С	С
С/С	С/С—Н	С—Н/ О—Н	С	—/С	С—О
С—О	Н/Н	С	Н	С/С—Н*	О—Н
Н/Н	О—Н/О—Н	С—Н	О—Н	—	Н
Н	Н	С—О/ С—Н	Н	С—Н	О—Н
С—О/С—О	Н/Н	С—О/ С—О	—/С (150°)	С/С(150°)	С—О/Н
Н	Н	—	—	—	—
Н	Н	—	—	—	—

Среда, концентрация	НК (и СКН)	СКС	СКЭП	СКН
Метиленхлорид	H	H	O	H
Метилхлорид	O—H	O—H	—	O—H
Метилэтилкетон	H/H	H/H	C	H
Мочевина	C	C	—	C—O
Нафталин	H	H	—	H
Нитробензол	H	H	C—O	H
Пиридин	H	H	—	H
Сероуглерод	H	H	H	H
Скипидар	H	H/H	H	C—H ^{3*} /H
Спирт				
амиловый	C/C—O	C	—	C/C—O
бензиловый	C—H/ C—H	C	—	C—H/ C—H
бутиловый	C/C	C/O	C/C—O	C/C
метилловый	C/C	C/C	O	C/C
этиловый	C/C	C/C	C/C	C/C—O
Стирол	H	H	H	H
Тетрахлорэтилен	H	H	H	O—H/ O—H ^{3*}
Тетраэтилсвинец	H	H	—	H
Толуол	H	H	H	H—O ^{3*}
Трикрезилфосфат	C—H	C—H	—	H
Трихлорэтан	H	H	—	H
Трихлорэтилен	H	H/H	H	H/H
Триэтанолламин	C—O/ C—O	C	—	C
Углеводороды				
непредельные (бута- диен, этилен)	H	H	—	C
предельные (бутан, этан и др.)	H	H	H	C
Углерода тетрахлорид	H	H	H	O—H/ O—H
Фенол	C—H/H	O—H/ O—H	—	O—H/ O—H
Формальдегид, 40%-ный	C—O/ C—O	C—O/ C—O	—	C/C—H
Фосген	H	H	—	O
Фреоны	H	H	—	C—H
Фурфурол	C—H/C ^{3*}	C—H ^{3*}	—	O—H/H
Хлорбензол	H	H	H	H
Хлороформ	H	H	—	H
Хлорсиланы	H	H	—	H
Циклогексан	H	H	H	O—C ^{3*}
Циклогексанон	H	H	O	H
Этилацетат	H	H	C—H	H
Этилбензол	H	H	—	H
Этиленбромид	H	H	—	H

ХП (наирит)	БК	ПС (тиокол)	СКТ	СКФ	ХСПЭ
H/H	H	—	—	C—H	H
H	C—O	H	—	H	—
O—H	C	C	C—O	H	O—H/H
C—H	C	O	C	—	—
H	O—H	—	—	—	H
H	C—H/C—H	H	C—H/H	O	H/H
H/H	C—O/C—O	—	—	H	—
—	H	O	O—H	C	H
O—H	H	C—H	—	C	—
C/C—O	C—O	C—H	H	—/C	—/C
C/O	C	—	—	—/C(120°)	—
C/C(100°)—H	C/C	O—C	C—H	C/C	C/C
C/C	C/C	C	—/C	C	C
C/C—O	C/C	C	C—O	C/C	C/C
H	H	H	H	C—H/H	—
H	H	—	—	C—H/C—O	—
H	H	—	—	—	—
H	H	C—O	—	C/C	O—H
H	H	H	C	C/C—O	—
O—H	—	H	—	C—H/C—H	—
H/H	—	H	H/H	C/C	H/H
H/H	C—O	—	C	—	—/C
C/C					
H	H	—	—	H	O—H
C	H	O ^{7*}	H	C/C	C—H
H/H	H	O	H	C/C—O	H
O—H/H	C/C—O	—	—/H	C/C(150°)	H/H
C	C/C	C—O/ C—O	—/C	C	C/C—H
O	O	—	—	—	—
C—H	O	C—H	O—H	C—H/C—H	C
O/O	C	H	C	—/H	—/O
H	H	H	H	O/H	—
H/H	H	—	H/H	O	H
H	H	—	—	—	—
O—H	H	C	—	C	H
H	O—H	—	O	H	H
H/H	O—H	O	—/C	H	—/H
—	H	—	—	O—C	H
H	H	—	—	—	—

Среда, концентрация	НК (и СКИ)	СКС	СКЭП	СКН
Этиленгликоль	C/C	C/C—O*	C/C—H*	C/C
Этиленхлоргидрин	H	C	—	H
Этиловый эфир	H	H	H	C—H
Этилхлорид	H	H	—	O—H ^{7*}

* При повышении температуры выше 60 °С стойкость ухудшается.

** При увеличении концентрации раствора стойкость уменьшается.

*** Стойкость зависит от состава резиновой смеси, для твердых резин она

4* Механические свойства ухудшаются [3].

5* Резины на смеси СКИ+СКД — нестойки [3].

6* В каприловой кислоте при 20 °С относительно стойки, при 30 °С — нестой

7* По данным [2, 3, 5] — стойки.

8* В перексиде калия K₂O₄ все резины нестойки, в растворах пероксида

9* Более стойки при использовании их в качестве прокладок, чем для гум

10* В жидком хлоре нестойки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Г. Я. Коррозионная стойкость материалов в агрессивных средах химических производств. 2-е изд., перераб. и доп. М., Химия, 1975. 816 с.
2. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов. Л., Химия, 1975. 406 с.
3. Грожан Е. М. и др. Резины и эбониты в антикоррозионной технике. М., ЦНИИТЭнефтехим, 1976. 68 с.
4. Machine Design, 1971, vol. 43, N 4, p. 1—168.
5. Mater. Eng., 1970, vol. 72, N 6, p. 1—496.
6. Technische Rundschau, 1969, Bd 61, N 5—8.
7. Chemische Rundschau, 1973, Bd 26, N 43.
8. Свойства, переработка и применение пентапласта. Сб. науч. трудов. Л., ОНПО «Пластполимер», 1975. 139 с.
9. Смирнов О. В., Ерофеева С. Б. Поликарбонаты. М., Химия, 1975.
10. Ениколопан Н. С., Вольфсон С. А. Химия и технология полиформальдегида. М., Химия, 1968. 379 с.

Продолжение табл. П.3

ХП (наирит)	БК	ПС (тиокол)	СКТ	СКФ	ХСПЭ
C/C	C/C	C/O	C/C	C/C	C/C
C—H	C	H/H	—	—	—
O—H	H	O—H	H	—	H ^{7*}
H ^{7*}	H ^{7*}	O	H	—	H

выше.

жи, в каприновой — растворяются.

натрия Na₂O₂ — стойки.

мирования.

11. Мулин Ю. А., Ярцев И. К. Пентапласт. Л., Химия, 1975. 120 с.
12. Theberge J. E. e. a. — Mater. Protect. Perform., 1972, vol. 11, N 4, p. 23—28, 33—36; Machine Design, 1971, vol. 43, N 3, p. 68—73.
13. Theberge J. E. e. a. — Machine Design, 1975, vol. 47, N 4, p. 103—107.
14. Райт П., Каминг А. Полиуретановые эластомеры. Пер. с англ./Под ред. Н. П. Апухтиной. Л., Химия, 1973. 304 с.
15. Лабутин А. Л., Смирнова О. А. — Пр-во шин, РТИ и АТИ, 1972, № 4, с. 6—7.
16. Bodrotsshi F., Shpachek K. — Magyar kémikusok lapja, 1971, vol. 26, N 10, p. 529—538.
17. Buzbridge J. F. — Anti-Corros. Meth. a. Mater., 1976, vol. 23, N 2, p. 7—12.
18. Kaliske G. — Maschinenbau, 1966, Bd 15, N 9, S. 395—402.
19. Натрадзе А. Г. и др. Защита от коррозии в химико-фармацевтической промышленности. 2-е изд., перераб. и доп. М., Медицина, 1974. 304 с.
20. Ронкин Г. М. Хлорсульфированный полиэтилен М., ЦНИИТЭ-нефтехим, 1977. 101 с.

ГАЛИНА ЯКОВЛЕВНА
ВОРОБЬЕВА

ХИМИЧЕСКАЯ
СТОЙКОСТЬ
ПОЛИМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ

Редакторы
Рогайлина А. А., Моисеев Ю. В.

Художник
Е. Е. Бекетов

Художественный редактор
Н. В. Носов

Технический редактор
О. В. Тюрина

Корректоры *Т. В. Смирнова,*
С. В. Торопцева

ИБ № 806

Сдано в набор 15.06.81.
Подписано в печать 18.08.81. Т-25102.
Формат бумаги 84×108¹/₃₂. Бумага тип. № 2.
Гарнитура литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 15,54. Усл. кр.-отт. 15,54.
Уч.-изд. л. 16,58. Тираж 7000 экз.
Заказ № 1785. Цена 1 р. 10 к.
Изд. № 1647.

Ордена «Знак Почета» издательство
«Химия». 107076, Москва, Стромынка, 13.

Московская типография № 11
Союзполиграфпрома при Государственном
комитете СССР по делам
издательств, полиграфии
и книжной торговли. 113105, Москва,
Нагатинская ул., д. 1.