

**ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ,
СТАРЕНИЯ
И БИО-
ПОВРЕЖДЕНИЙ
МАШИН,
ОБОРУДОВАНИЯ
И СООРУЖЕНИЙ**

СПРАВОЧНИК

СПРАВОЧНИК

В ДВУХ ТОМАХ

Под редакцией
д-ра техн. наук
А.А. ГЕРАСИМЕНКО



ТОМ **2**

**Защита
от коррозии,
старения
и биоповреждений
машин,
оборудования
и сооружений**

Москва «Машиностроение» 1987

ББК 34.66
З-40
УДК 620.197

Авторы: А. А. Герасименко, А. К. Баталов, Б. В. Бочаров, В. А. Войтович, В. В. Герасимов, Г. Г. Голованенко, Н. П. Елинов, М. И. Емелин, И. А. Емельянова, Д. П. Жужиков, Н. А. Заикина, В. Б. Иванов, О. Н. Карпунин, С. Г. Киришкин, Э. Г. Козлова, А. Д. Конюхов, Н. П. Костикова, Е. М. Крупина, Е. М. Лебедев, Г. Д. Лебедева, В. В. Малунюв, А. П. Марьян, И. В. Матошко, В. К. Милинчук, Л. А. Михайлова, Ю. В. Моисеев, Г. А. Никифоров, В. А. Орлов, О. В. Пономарева, Т. В. Похолок, А. В. Саморядов, Ю. С. Слотин, Г. П. Тищенко, А. А. Харитонюва, М. С. Цирлин, А. В. Чернов, В. Э. Якоби

Оформление и макет А. С. Вершинкина

Рецензенты: А. Л. Бучаченко, И. С. Востров, М. А. Шлугер

Защита от коррозии, старения и биоповреждений
З-40 машин, оборудования и сооружений: Справочник:
В 2 т. Т. 2/Под ред. А. А. Герасименко. — М.:
Машиностроение, 1987. — 784 с., ил.

(В пер) 2 р 60 к.

Приведены сведения о процессах коррозии, старения и биоповреждений

Даны рекомендации по комплексной защите от этих процессов.

Для инженерно-технических работников всех отраслей машиностроения, занимающихся вопросами защиты от коррозии, старения и биоповреждений

З $\frac{2704070000-284}{038 (01)-87}$ 284-87

ББК 34.66

ОГЛАВЛЕНИЕ

Часть IV. ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МАШИН, ОБОРУДОВАНИЯ И СООРУЖЕНИЙ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ	12
Глава 24. Материалы и покрытия для оборудования пищевой промышленности (Г. П. Тищенко)	12
24.1. Коррозионно-стойкие металлы	12
24.2. Металлические покрытия	14
24.3. Металлополимерные и полимерные покрытия	16
24.4. Неорганические покрытия	23
24.5. Специальные покрытия	24
24.6. Преобразователи продуктов коррозии и комбинированная защита	26
Глава 25. Защита от коррозии оборудования и сооружений сельского хозяйства (И. В. Матошко)	28
25.1. Машины и оборудование земледелия	28
25.2. Оборудование животноводства	35
25.3. Сооружения животноводческих ферм и комплексов	42
25.4. Здания и сооружения для кормопроизводства	44
25.5. Помещения для хранения минеральных удобрений и механизмов для их внесения	46
Глава 26. Материалы и покрытия для оборудования химической промышленности (О. В. Пономарева)	50
26.1. Общие сведения о коррозионно-стойких материалах	50
26.2. Металлы и сплавы с повышенной коррозионной стойкостью	52
26.3. Фенопласты и фторопласты	53
26.4. Углеродистые материалы	63
26.5. Применение стекла	67
26.6. Эмалирование	73
26.7. Стеклокристаллические и композиционные покрытия	79
Глава 27. Коррозия и защита строительных сооружений (В. А. Войтович)	83
27.1. Модели коррозионного процесса	83
27.2. Рациональное проектирование	85
27.3. Лакокрасочные покрытия	85
27.4. Металлизационные покрытия	103
27.5. Комбинированные покрытия	105
27.6. Гуммирование	107
27.7. Защита сооружений из неорганических материалов	109
27.8. Защита деревянных строительных конструкций	115
Глава 28. Коррозия и защита железобетонных конструкций (А. В. Чернов)	120

6 Оглавление

28.1. Механизм коррозии бетона и арматуры	120
28.2. Классификация коррозионных сред	123
28.3. Особенности коррозии железобетонных конструкций в экстремальных условиях эксплуатации	141
28.4. Методы повышения коррозионной стойкости бетона	144
28.5. Добавки в бетонные смеси	148
28.6. Защита железобетонных конструкций в агрессивных средах	154
Глава 29. Коррозия и защита на железнодорожном транспорте (А. Д. Конохов, Е. М. Крупина)	175
29.1. Общие сведения о коррозии в условиях эксплуатации	175
29.2. Коррозионные повреждения подвижного состава. Особенности процесса. Основные факторы	179
29.3. Особенности коррозии верхнего строения пути, металлических мостов и контактной сети	188
29.4. Защита от коррозии средств тяги, вагонов и цистерн	192
29.5. Защита от коррозии верхнего строения пути, мостов, контактной сети	195
Глава 30. Защита от коррозии энергетического оборудования (В. А. Орлов, М. С. Цирлин)	198
30.1. Теплоэнергетическое оборудование	198
30.2. Парогенераторы ТЭС	203
Глава 31. Коррозия и защита оборудования атомной промышленности (В. В. Герасимов)	208
31.1. Коррозия атомных энергетических установок	208
31.2. Защита реакторов и оборудования	213
Часть V. ЗАЩИТА ОТ СТАРЕНИЯ В ИСКУССТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ (СПЕЦИФИЧЕСКИХ СРЕДАХ)	222
Глава 32. Термическое старение и защита полимеров (А. В. Саморядов, Т. В. Похолок)	222
32.1. Основные понятия и характеристики процессов	222
32.2. Особенности термического старения	232
32.3. Защита от термического старения	244
Глава 33. Термоокисление и защита полимеров (С. Г. Кирюшкин)	247
33.1. Общие сведения	247
33.2. Низкотемпературное окисление	247
33.3. Высокотемпературное окисление	264
33.4. Защита полимеров от окисления	280
Глава 34. Радиационное старение и защита полимеров (В. К. Миллячук)	290
34.1. Общие сведения	290

34.2.	Влияние ионизирующих излучений на полимеры	291
34.3.	Радиационные изменения свойств полимеров	297
34.4.	Химическая защита полимеров	304
Глава 35.	Стойкость и защита полимеров в агрессивной атмосфере (Ю. В. Моисеев, З. Г. Козлова)	312
35.1.	Агрессивные газы в атмосфере	312
35.2.	Механизм старения полимеров	314
35.3.	Защита полимеров от действия озона	316
Глава 36.	Стойкость полимеров в жидких агрессивных средах (Ю. В. Моисеев, Т. В. Похолок)	317
36.1.	Краткие сведения об агрессивных средах	317
36.2.	Воздействие физически активных сред	318
36.3.	Воздействие химически активных сред	323
36.4.	Химическая стойкость полимеров	325
Глава 37.	Механохимия и защита полимеров при нагрузках (А. А. Герасименко, А. А. Михайлова)	345
37.1.	Основные понятия, определения и классификация	345
37.2.	Эксплуатационные факторы механохимии полимеров	353
37.3.	Торможение и предотвращение механохимических эффектов	355
37.4.	Старение и защита полимеров при комплексном воздействии факторов	359
Глава 38.	Защита эластомеров от старения (А. А. Герасименко)	361
38.1.	Краткие сведения об эластомерах	361
38.2.	Химическая модификация	362
38.3.	Поверхностная модификация	363
38.4.	Нанесение покрытий	363
Часть VI.	ЗАЩИТА ОТ СТАРЕНИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ (ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ)	370
Глава 39.	Световое старение (фотостарение) и защита полимеров (В. Б. Иванов)	370
39.1.	Общие сведения и основные понятия	370
39.2.	Защита полимеров от фотостарения	375
Глава 40.	Стойкость полимеров к климатическому старению (А. А. Харитоновна, Н. П. Костинова)	385
40.1.	Основные понятия и классификация	385
40.2.	Стойкость полимеров в различных климатических условиях	388
Глава 41.	Растворимость и миграция низкомолекулярных веществ в полимерах (А. П. Марьин)	401
41.1.	Общие сведения	401

8 Оглавление

41.2. Низкомолекулярные вещества в полимерах	401
41.3. Растворимость низкомолекулярных веществ в полимерах	404
41.4. Диффузия низкомолекулярных веществ в полимере	410
41.5. Потери добавок полимерами	417
Глава 42. Старение и защита полимеров при воздействии микроорганизмов (А. А. Герасименко)	421
42.1. Особенности развития процессов. Рост и влияние микроорганизмов. Модели	421
42.2. Влияние влаги, характера поверхности полимера и его влагопроницаемости	424
42.3. Влияние адсорбции микроорганизмов и мероприятия по предотвращению их воздействия	426
Глава 43. Защита полимеров от старения (Г. А. Никифоров, В. В. Малунев)	431
43.1. Общие сведения о средствах и методах защиты	431
43.2. Стабилизация полимеров	431
43.3. Барьерные защитные слои	438
43.4. Тонкие защитные покрытия для органического стекла	444
43.5. Гидрофобизирующие защитные покрытия	451
43.6. Повышение адгезионной прочности полимеров	454
Часть VII. ЗАЩИТА ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ МИКРООРГАНИЗМАМИ	459
Глава 44. Микроорганизмы. Особенности биоповреждений. Методы защиты (Н. П. Елинов, Н. А. Заикина, А. А. Герасименко)	459
44.1. Общие сведения. Классификация микроорганизмов. Характер воздействия на материалы	459
44.2. Методы защиты	466
Глава 45. Защита полимерных материалов. (Б. В. Бочаров, А. А. Герасименко, Н. А. Заикина)	480
45.1. Биоповреждения и защита полимеров	480
45.2. Защита лакокрасочных покрытий	485
45.3. Защита эластомеров	492
45.4. Защита антифрикционных материалов	495
Глава 46. Защита материалов природного происхождения и их заменителей (Г. Г. Голованенко, Н. А. Заикина)	498
46.1. Древесина и изделия из нее	498
46.2. Бумага и изделия из нее	503
46.3. Текстиль, хлопчатобумажные изделия, шерстяные и синтетические ткани	504
46.4. Изделия из кожи и ее заменителей	505

Глава 47. Защита нефтепродуктов, технических и технологических жидкостей (А. А. Герасименко, Б. В. Бочаров)	506
47.1. Углеводородные топлива	507
47.2. Масла и смазочные материалы	515
47.3. Смазочно-охлаждающие жидкости	521
Глава 48. Защита строительных материалов, стекла и оптических систем (В. А. Войтович, А. А. Герасименко)	
48.1. Вяжущие материалы, бетон, камень	525
48.2. Силикатные материалы	530
48.3. Ситаллы	532
48.4. Стекло и оптические системы	532
Глава 49. Защита радиоэлектронного оборудования (Н. А. Заикина, Г. Г. Голованенко)	535
49.1. Электронизолирующие материалы	535
49.2. Штепсельные разъемы, печатные платы и другие узлы	537
Часть VIII. ЗАЩИТА ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ МАКРООРГАНИЗМАМИ	540
Глава 50. Защита от повреждений млекопитающими (И. А. Емельянова)	540
50.1. Особенности повреждений	540
50.2. Повреждение изделий грызунами	542
50.3. Стойкость материалов к воздействию грызунов	544
50.4. Защита от повреждений грызунами	544
Глава 51. Защита от повреждений насекомыми и птицами (Д. П. Жужиков, В. Э. Якоби)	550
51.1. Особенности повреждений. Общая характеристика биовредителей	550
51.2. Защита от термитов	554
51.3. Защита от молей и кожеедов	556
51.4. Защита от повреждений птицами	557
Глава 52. Защита от обрастания в водных средах (Е. М. Лебедев, Г. Д. Лебедева)	559
52.1. Защита от водных обрастателей	559
52.2. Защита от морских камнеточцев	561
Часть IX. МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОМПЛЕКСНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ	564
Глава 53. Защита ингибиторами комплексного действия (Л. А. Михайлова)	564
53.1. Ингибиторы атмосферной коррозии	564

53.2.	Ингибированная бумага и области ее применения	571
53.3.	Ингибиторы для смазочных материалов	583
53.4.	Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы	594
53.5.	Ингибированные лакокрасочные покрытия	601
Глава 54.	Защита преобразователями продуктов коррозии (В. А. Войтович, А. А. Герасименко)	611
54.1.	Особенности применения	611
54.2.	Основные свойства преобразователей продуктов коррозии и грунтовок	613
54.3.	Модификаторы с повышенными защитными свойствами	629
54.4.	Специфическое использование преобразователей продуктов коррозии	634
Глава 55.	Защита герметизацией и дополнительной обработкой поверхностей (А. А. Герасименко, Л. А. Михайлова)	635
55.1.	Применение пленочных материалов	635
55.2.	Применение герметиков	643
55.3.	Применение органосиликатных материалов	649
55.4.	Применение микровосковых составов	652
Глава 56.	Защита воздействием на воздушную среду (А. А. Герасименко, Л. А. Михайлова)	656
56.1.	Статическая осушка воздуха	656
56.2.	Динамическая осушка воздуха	664
56.3.	Создание нейтральных газовых сред	668
56.4.	Ингибирование замкнутых воздушных сред	671
Глава 57.	Комбинированная защита (А. А. Герасименко, М. И. Емелин, А. К. Баталов)	680
57.1.	Сочетание методов защиты	680
57.2.	Комбинированные покрытия	682
57.3.	Особенности восстановления покрытий	701
Часть X.	ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ	712
Глава 58.	Совершенствование эксплуатации машин, оборудования и сооружений с учетом факторов среды (А. К. Баталов, А. А. Герасименко)	712
58.1.	Особенности эксплуатации	712
58.2.	Климатические факторы в системе человек—машина	713
58.3.	Влияние факторов внешней среды на надежность машин	718
58.4.	Анализ преждевременных отказов	724
58.5.	Пути повышения эксплуатационной надежности	726

Глава 59. Токсикологические и экологические аспекты проблем коррозии, старения и биоповреждений (Л. А. Михайлова, А. А. Герасименко)	729
59.1. Коррозионно-активные агенты загрязнения воздуха, почвы и воды	729
59.2. Меры безопасности при работе со средствами консервации	734
59.3. Меры безопасности при нанесении покрытий	741
59.4. Токсикологические аспекты защиты от биоповреждений	750
59.5. Противопожарные меры безопасности	755
Глава 60. Оценка технической целесообразности, экономической эффективности мероприятий по совершенствованию защиты машин, оборудования и сооружений (А. А. Герасименко, Ю. С. Слотин, О. Н. Карпухин)	758
60.1. Оценка технико-экономической эффективности методов защиты конструкций от факторов среды	758
60.2. Оценка экологической целесообразности новых методов защиты техники от факторов среды	762
60.3. Прогнозирование эксплуатационной устойчивости материалов и оптимизация эксперимента при их совершенствовании	765
Предметный указатель	774

IV

Часть

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МАШИН, ОБОРУДОВАНИЯ И СООРУЖЕНИЙ С УЧЕТОМ ОСОБЕННОСТЕЙ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Глава 24

Материалы и покрытия для оборудования пищевой промышленности

24.1. Коррозионно-стойкие металлы

Вновь строящиеся пищевые предприятия оснащаются аппаратами, изготовленными из высоколегированных сталей, алюминиевых, медных и титановых сплавов.

Высоколегированные стали инертны к большинству пищевых продуктов, обладают высокой прочностью и износостойкостью. В пищевом машиностроении применяют стали мартенситного, мартенситно-ферритного, аустенитно-мартенситного классов [11].

Особый интерес представляют аустенитные стали, легированные никелем и хромом. Для них характерны высокие механические свойства, повышенная коррозионная стойкость, отсутствие пор на полированной поверхности.

Аустенитные стали применяют в молочной отрасли (оборудование для хранения и стерилизации молока, сепараторы, сыроваренное и маслобойное оборудование, цистерны для перевозки молока, оборудование для производства мороженого и сухого молока); в пивоваренной отрасли (отстойные чаны, теплообменники, аппараты для брожения и дображивания, емкости для перевозки пива, оборудование для производства дрожжей); при консервировании (технологическое оборудование); в хлебопекарной отрасли (смесительное оборудование, рабочие столы).

Хорошей стойкостью к коррозии и эрозии обладают аустенитные чугуны, используемые для изготовления насосов, вентиляей, фильтров, отливок печей и другого оборудования, обеспечивающего высокую чистоту выпускаемой продукции.

Таблица 24.1

Стали, допущенные к применению в пищевой промышленности (по ГОСТ 5632—72)

Марка	Изготавливаемые детали, оборудование	Разрешение Минздрава СССР
12X18H9T; 12X18H10T; 08X21H6M2T; 12X21H5T; 10X14Г14H4T; 08X17T; 08X21H5T; 10X14Г14H3; 08X18Г8H2T	Детали и узлы, длительно контактирующие с суслом, вином, коньячным спиртом, продуктами переработки отходов виноделия	№ 126-14/1461-3 от 16.IX.1967 г.
12X13; 20X13; 30X13; 12X17; 14X17H2	Детали и узлы, непродолжительно контактирующие с вином и суслом	№ 126-14/1461-3 от 16.IX.1967 г.
10X17H13M2T; 10X17H13M3T; X18AG15Л X14AG14; 2X18H4Г4; 0X18T1; ВСН-2; 0X20H5Г12БА 0X18Г8H2M2T; 0X23H28M2T; 40X25H	То же, и цистерны для перевозки вина Детали машин, аппаратов и цистерн для перевозки и хранения вина, коньячного спирта	№ 126-14/1021-3 от 14.VII.1971 г. № 126-14/295-3 от 4.X.1970 г. № 123-14/1861-7 от 12.IX.1974 г.
08X17H5M3; X16H16	Оборудование для вина, коньячного спирта	№ 123-14/2075-7 от 11 VIII 1978 г.

Марки аустенитных сталей, допущенных к контакту с пищевыми продуктами, приведены в табл. 24.1

Алюминий, используемый для изготовления аппаратов, контактирующих с пищевыми средами, практически не должен содержать примесей (алюминий особой чистоты).

Для изготовления оборудования и арматуры, контактирующих с пищевыми продуктами, Минздравом СССР допущены следующие марки меди и ее сплавов: медь М1; бронзы БрАЖ-9-4Л; БрОФ-3-0,5; БрОФ-9,5-0,3; БрА-9; БрАЖ-7-4; БрМц-12-2; БрАЖМц-11-4-2;

БрАЖН-10-4-4; БрАК-7-1; БрАК-1,5-1,8; БрОФ-4-0,25; БрОЦС-5-5-5; латуни ЛК80-3; Л80; Лс59-1; Л63; ЛМцНЖА60-1-2-1-1; ЛАЖ60-1-1; ЛМцАК60-2-1-0,8; ЛАЖМц52-5-1-1.

Для изготовления насосов, клапанов, прессов, трубопроводов применяют титан и его сплавы, стойкость которых к пищевым средам чаще выше, чем стойкость высоколегированных сталей. Учитывая высокую стойкость титана, целесообразно применять стальные детали, плакированные титаном.

Для изготовления оборудования, длительно контактирующего с пищевыми средами (сусло, вино, коньячный спирт), Минздравом СССР разрешены следующие марки титана и его сплавов: ОТ4, ВТ4-ЗВ; ВТ1-0; ВТ1-00, ВТ5, ВТ6-С, ВТ1-1М.

В качестве коррозионно-стойкого металла, контактирующего с пищевой продукцией, применяют также олово.

24.2. Металлические покрытия

Высокая стоимость и дефицит высоколегированных сталей, цветных металлов и сплавов не позволяют применять их в широких масштабах. Более экономичными являются методы плакирования углеродистых сталей тонколистовыми легированными сталями, а также применение металлических покрытий.

Для лужения деталей машин и аппаратов в пищевых отраслях используются покрытия оловом марок 01 и 02. В стальных аппаратах, покрытых оловом, хранят фруктовые соки, мясные продукты, молоко, рыбу, овощи. Оловом покрывают также контейнеры для сухих пищевых продуктов, табака, пива и безалкогольных напитков. Оловом защищают не только стальные, но и медные емкости для питьевой воды и пищевых продуктов, водонагреватели и теплообменники для предупреждения возможной миграции меди, которая как катализатор может способствовать окислению молока, позеленению воды и других продуктов [6].

Покрытия оловом наносят методами электроосаждения и погружения в горячий расплав. Толщина покрытий составляет 12 ... 50 мкм. В этом интервале толщин покрытия имеют минимальную пористость.

Для защиты от коррозии пищевого оборудования используются в промышленных масштабах покрытия алюминием (напыление, металлизация, алитирование, получение покрытий из смеси алюминиевого порошка и окиси алюминия с добавкой 2 % от смеси хлорида алюминия при $T = 1223 \text{ K}$ [1], алюминиевое плакирование — толщина плакирующего слоя составляет 5 % толщины основного слоя) [11].

Электроосажденными никелевыми покрытиями толщиной 25 ... 250 мкм покрывают емкости для пищевых продуктов, теплообменники, насосы, испарительные трубы [6].

Для нанесения коррозионно-износостойких покрытий на технологическое оборудование мясокombинатов используется метод химического никелирования.

Такие покрытия по защитной способности не уступают цинковым и кадмиевым, а также никелевым электрохимическим покрытиям. По сравнению с электрохимическими покрытиями химически осажденные имеют большую плотность [16].

Горячеоцинкованные емкости и трубы широко используются для хранения и транспортирования питьевой воды. Цинковые покрытия имеют незначительную скорость коррозии, высокую поверхностную твердость, износостойкость. Долговечность оцинкованных труб зависит от толщины покрытия. Для серийно выпускаемых труб на 1 м^2 расходуется 400 г цинка при толщине покрытия 43 ... 46 мкм [2]. Скорость коррозии оцинкованных труб в 3—4 раза ниже скорости коррозии труб без покрытий в одних и тех же агрессивных средах.

Получили распространение хромовые покрытия. Хромированные детали в условиях высоких температур и коррозионно-механического износа имеют повышенную долговечность. Высокой коррозионной стойкостью в растворах уксусной и щавелевой кислот, во влажной атмосфере в присутствии двуокси углерода, в перегретом водяном паре и горячей воде обладают термохромированные стальные бесшовные трубы из углеродистой стали 10. Диффузионный слой имеет толщину 0,2 мм и представляет собой твердый раствор хрома в железе. Среднее содержание хрома в слое составляет 25 %, а на поверхности достигает 60 % [8].

24.3. Металлополимерные и полимерные покрытия

В последние годы для защиты металлов от коррозионно-механических разрушений получают распространение металлополимерные покрытия, принципиальное отличие которых от полимерных покрытий, наполненных металлическими порошками, заключается в том, что частицы металла не вносятся в полимер в готовом виде, а формируются непосредственно в среде полимера. Коллоидные частицы металла, имеющие в момент образования активные центры на поверхности, хемосорбционно взаимодействуют с полярными группами полимера. При этом формируются двухфазные агрегативно устойчивые системы с максимально равномерным распределением высокодисперсных частиц металла в объеме полимера [5].

Металлополимерные покрытия имеют повышенную прочность, термостойкость, а также приобретают свойства, присущие металлам: высокие электро- и теплопроводность. Одновременно они сохраняют такие важные свойства полимеров, как эластичность, адгезия к металлической подложке, химическая стойкость. Кроме того, металлополимеры приобретают протекторные и ингибирующие свойства соответствующих металлов [7].

Формируются металлополимерные покрытия электролитическим, электрофлотационным, электровзвуквым, термическим, механохимическим методами и методом вытеснения. Чаще других применяются электрохимические методы, позволяющие с помощью электрического поля управлять микроструктурой и свойствами покрытий, обеспечивать равномерное распределение защитного состава на поверхности любой формы.

Осаждением полимеров, наполненных железом, медью, цинком, свинцом, оловом методом электрофореза, можно получить несколько слоев беспористого покрытия с различным содержанием наполнителей. В качестве пигментов используются нетоксичные окиси и гидроокиси титана, алюминия, олова, цинка.

Эпоксидная смола ЭД-20 (разрешенная для применения в пищевой промышленности) при электролизе в отличие от полимеров, не содержащих функциональных групп, способствует переносу частиц металла с катода в органический слой с образованием устойчивого концентрирован-

ного органозоля металла. Высокодисперсные частицы металла в момент образования химически взаимодействуют с макромолекулами эпоксидно-диановых смол с раскрытием эпоксидных циклов [8].

Наиболее эффективным средством борьбы с коррозией в пищевой промышленности является применение защитных полимерных покрытий.

К полимерным покрытиям, контактирующим с пищевыми продуктами, предъявляют высокие физико-химические и токсикологические требования. Покрытия должны иметь хорошую адгезию к защищаемой поверхности, беспористость, эластичность, механическую прочность, теплостойкость, должны быть инертными к технологическим и вспомогательным средам, обладать противoadгезионными свойствами по отношению к продуктам.

С точки зрения токсикологии для контакта с пищевыми средами допускаются следующие полимерные покрытия: не изменяющие внешний вид продукта, его цвет, прозрачность, консистенцию; не передающие продукту посторонние запахи и привкус, не выделяющие токсических веществ; не взаимодействующие с отдельными составными частями продукта; не вызывающие снижения его питательной ценности; не изменяющиеся под влиянием продукта [15].

В различных отраслях пищевой промышленности для защиты от коррозии внутренних поверхностей аппаратов, трубопроводов и арматуры применяют преимущественно следующие полимерные покрытия [13, 14]: сополимервинилхлоридные; фторопластовые; пентапластовые; полиолефиновые (полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен); полиуретановые; фенолформальдегидные; кремнийорганические; каучуковые; эпоксидные.

Предпочтение отдается эпоксидным покрытиям, обладающим комплексом ценных физико-химических свойств. Существенным критерием при выборе защитных систем для пищевых производств является технологичность покрытий. Перспективны покрытия, не требующие термобработки при повышенной температуре, квалифицированного труда при их нанесении, остановки непрерывно действующих производств.

Допущенные для контакта с пищевой продукцией покрытия приведены в табл. 24.2 [12].

Таблица 24.2

**Перечень материалов, разрешенных для применения в пищевых производствах
в качестве защитных покрытий**

Материал	Марка	Стандарт	Назначение. Основные условия эксплуатации	Продукты, которые могут контактировать с материалом
Полиэтилен низкой плотности (высокого давления)	10702-020; 10702-020; 10913-020; 11502-070; 11305-40; 10203-003; 10603-007; 11102-020	ГОСТ 16337—70	Для футеровки резервуаров. Температура эксплуатации 233 ... 333 К	Сусло, вино, сок, коньяк, продукты переработки отходов виноделия
Полиэтилен высокой плотности (низкого давления)	20106-001; 20206-002; 20306-005; 20406-007; 20506-007; 20606-012; 20706-016; 20806-024; 20906-040; 21006-075; рецептуры 01, 02, 03	ГОСТ 16338—70	Для футеровки резервуаров. Температура эксплуатации 233 ... 373 К	Сусло, вино, продукты переработки отходов виноделия
Противокоррозионный и адгезионный состав на основе смолы СВХ-40	—	ВТУ МХП 3540-52; ГОСТ 2768—69 ВТУ КУ 440—59 ГОСТ 2102—67	Для покрытия внутренних поверхностей резервуаров	Вино, бекмес

Винилак	А-15-КР	ТУ 247—71	Для покрытия внутренних поверхностей металлических резервуаров	Сусло, вино
Замаска на основе эпоксидной смолы ЭД-16	—	ГОСТ 10587—72 (на смолы)	Для ремонта поверхности емкостей, имеющих покрытие: стеклоэмалевое, эпоксидное, из стеклянных плиток	Сусло, вино, коньячный спирт, пиво, безалкогольные напитки
Композиция на основе эпоксидных смол ЭД-16, ЭД-20 и титанового порошка	—	ГОСТ 10587—72 (на смолы) ТУ 48-10-9—72	Для защитного покрытия железобетонных и металлических резервуаров	Сусло, вино, продукты переработки отходов виноделия, пиво, безалкогольные напитки
Лак перхлорвиниловый	ХС-76 (по грунту ХС-04); ХС-76Д (по грунту ХС-04Д)	ГОСТ 9355—60	Для покрытия бункеров и емкостей То же	Сусло, ординарное вино То же
Парафин	П-1; П-2	ГОСТ 13577—71	Для покрытия железобетонных и металлических резервуаров	»
Полиизобутилен	П-200	—	Для покрытия баков и цистерн	Питьевая вода
Сплав парафина, полиэтилена и полиизобутилена	ППП	—	Для защитного покрытия железобетонных резервуаров	Ординарное вино
Кислота виннокаменная пищевая	—	ОСТ НКПП 424	Для покрытия внутренних стенок железобетонных резервуаров	Сусло, вино

Материал	Марка	Стандарт	Назначение. Основные условия эксплуатации	Продукты, которые могут контактировать с материалом
Циклокаучуковое покрытие	КЧ-035, КЧ-729	ВТУ 11-192—64	Для покрытия внутренних поверхностей металлических резервуаров	Вино, плодовая-годные соки, пиво, безалкогольные напитки
Эмаль	ХС-558 (б. ХСЭ-А), ХС-558Д; ХС-558В по грунту ХС-04В	МРТУ 6-10-592—65	Для покрытия внутренних поверхностей металлических и железобетонных резервуаров, бункеров	Сусло, вино
Эмаль	ХС-717	ТУ 6-10-961—70	Для противокоррозионных покрытий емкостей	Растительное масло
Лак	ЯК-1	ТУ 2079—49	Для покрытия деталей аппаратуры	Молоко
Сурик железный на олифе	—	ГОСТ 8135—74 ГОСТ 7931—76	Для покрытия цистерн и баков	Питьевая вода
Кремнийорганический лак	К-58	—	Для покрытия форм морозильных аппаратов	Пельмени
Кремнийорганическая жидкость	ГКЖ-94	ГОСТ 10834—64	Для покрытия алюминиевых форм Для покрытия тесторазделочных линий	Ветчина, мясной хлеб Хлеб
Эпоксидная смола	ЭД-20; ЭД-16	ГОСТ 10587—72	Для защитного покрытия металлических и бетонных емкостей	Сусло, вино, соки, безалкогольные напитки

Эпоксидная смола	ЭГ-793	ТУ 6-10-1538—75	Для покрытия внутренних поверхностей для хранения и перевозки виноматериалов, емкостей для брожения, хранения и транспортирования пива	Виноматериалы, пиво
Эпоксидный состав	ПСК-71	—	Для покрытия внутренних поверхностей диффузионных аппаратов	Сахар
Эпоксидный состав	Б-ЭП-0126; Б-ЭП-752	—	Для покрытия транспортных емкостей	Сахар, зерно
Полиуретановая эмаль	УР-41	—	В качестве защитного покрытия емкостей, предназначенных для хранения и транспортирования питьевой воды, безалкогольных напитков и пива, при условии обработки емкостей острым паром в течение 1 ч	Вода, безалкогольные напитки, пиво, питьевая вода, сахар, овощные, рыбные, мясные, фруктовые консервы
Эпоксидные покрытия (Франция)	Аральдит-гелиотанк	—	Для защитного покрытия резервуаров. Для покрытия внутренней поверхности емкостей для транспортирования вин морскими и речными танкерами	Вино, сусло
То же	Флексилак Х-15	—	То же	Вино
Эпоксидное покрытие (Польша)	Полимекс	—	В качестве противокоррозионного покрытия металлических цистерн	Вино

Продолжение табл. 24.2

Материал	Марка	Стандарт	Назначение. Основные условия эксплуатации	Продукты, которые могут контактировать с материалом
Эпоксифенолформальдегидная смола (Алжир)	—	—	Покрyтия бочек для транспортирования вин	Виноматериалы
Эпоксидный состав (Чехословакия)	Эпросин Е-1, Е-2В	—	Для покрyтия емкостей	Сусло, вино
Эпоксидные покрyтия (Югославия)	Эполукс	—	То же	Сусло, вино, квас
Эпоксидный лак (Голландия)	Колтуруент	—	Для покрyтия внутренней поверхности танкеров	Вино
Эпоксидное покрyтие (Италия)	Фирма «Ciba»	—	Для защиты металлических и железобетонных резервуаров	Сусло, вино
Эпоксидное покрyтие (Югославия)	Эполор	—	Для защиты металлических и железобетонных резервуаров	Сусло, вино
Эпоксидная паста (Бельгия)	Меракот	—	Для покрyтия опытной партии цилиндрических бродильных аппаратов из стали рядового проката	Пивное сусло, пиво

24.4. Неорганические покрытия

Эффективным способом защиты оборудования и трубопроводов в пищевой промышленности от коррозионно-механических разрушений является применение неорганических стекломалевок, стеклянных и цементных покрытий.

При эмалировании аппаратов на их внутренние поверхности наносят тонкий слой мокрой стеклосбразующей массы с последующим обжигом при температуре 1013 ... 1173 К либо на предварительно нагретую защищаемую поверхность напыляют порошкообразную фритту и затем обжигают в печи при температуре 1173 К.

Стеклоэмалевые покрытия состоят из грунтовочного и покровного слоев. Состав грунта должен иметь температуру плавления на 323 ... 373 К выше температуры плавления покровного слоя. Коэффициент термического расширения грунта должен быть меньше коэффициента термического расширения металлической подложки, а для покровного слоя они должны быть примерно равны.

Стеклоэмалевые покрытия не только обладают высокой химической стойкостью, износостойкостью, теплоустойкостью, но и обеспечивают незначительное налипание остатков продуктов; следовательно, аппаратура легко моется. Общая толщина эмалевого покрытия 0,8 ... 1,0 мм. Наиболее часто применяют следующие марки стекломалевок отечественного производства: 92-Т, 20-Н, 25, Э-1, 105-Т, 54 [14]. Для обеспечения долговечности стекломалевок покрытий при монтаже и эксплуатации аппаратов следует предохранять их от деформаций и ударов. Для ремонта поврежденных стекломалевок покрытий используются замазки на основе эпоксидных смол ЭД-16 и ЭД-20.

Внутренние поверхности емкостного оборудования из железобетона облицовывают стеклянными плитками размерами 120×120; 150×150; 150×200; 150×300; 200×300; 200×400 и толщиной от 2,5 до 12 мм. Обычно используют плитки молочно-белого цвета. Облицовочные плитки «Марблит» имеют полированную поверхность и рифленую тыльную сторону. Иногда плитки изготавливают непосредственно на пищевых предприятиях из листового стекла. Стойкость стеклоплиточных покрытий зависит от ка-

чества подготовленной основы. На защищаемую поверхность сначала наносят слой портландцемента толщиной 20 ... 25 мм и тщательно его затирают. На подсушенную поверхность через 10 ... 12 ч набрызгивают раствор цемента без песка и выдерживают в течение 2 сут. Затем шероховатую поверхность облицовывают плитками на растворе цемента марки 500 или 600. Плитки вдавливают в цемент для устранения воздушных мешков в подплиточном пространстве. Образующиеся между плитками швы шириной не более 1 мм после сушки промазывают эпоксидной смолой ЭД-16 или ЭД-20.

Высокую коррозионную стойкость труб для транспортирования питьевой воды обеспечивают цементные покрытия. Для покрытий используется портландцемент марок 400 и 500 с наполнителем (мелкий песок диаметром менее 1 мм с содержанием посторонних примесей не более 5 %). Состав наносится центробежным способом и подвергается затем термовлажностной обработке в тепловых камерах [9].

Цементные покрытия водопроводных стальных и чугунных труб широко применяют в США, Франции, Англии, ФРГ. В США, например, еще в 1957 г. 80 % водопроводных чугунных труб выпускалось с цементными покрытиями. На международной выставке в Ленинграде «Защита от коррозии-83» многие иностранные фирмы демонстрировали цементные покрытия труб для питьевой воды.

24.5. Специальные покрытия

Применение фунгицидных, противoadгезионных, противообледенительных, термостойких и других специальных покрытий позволяет снизить коррозионные разрушения оборудования.

Высокая относительная влажность воздуха, затемненность помещений, стабильные низкие температуры, наличие питательных сред в технологических цехах пищевых производств создают благоприятные условия для развития микроорганизмов, которые способствуют разрушению защитных покрытий, коррозии металла и бетона.

Надежным средством против микромицетов являются фунгицидные покрытия. Фирмой «Rust-Oleum Corp» (Ни-

дерланды) в покрытии типа 8400 применен новый нетоксичный фунгицид — трихлорметилтиофталимид. Покрытие получило распространение на пищевых предприятиях. Пленка покрытия, нанесенного на оборудование, устойчива при мойке к горячей воде и абразивному воздействию щеток. Толщина однослойного покрытия 25 ... 50 мкм. Расход материала — в среднем 1 л на 9 ... 15 м² поверхности [17].

Повышению устойчивости покрытий к биокоррозии способствуют также присадки: 8-оксихинолят меди, пентахлорфенол, этилмеркурфосфат, салициланилид [10, 13].

Прилипание продуктов к оборудованию приводит не только к непроизводительным потерям ценного сырья, но и к интенсификации коррозионных процессов. В качестве противoadгезионных покрытий в пищевых производствах применяют фторопласты, пентапласты, поливинилхлориды, порошкообразные полиолефины, нейлон, кремнийорганические соединения, каучуки [3].

В качестве противoadгезионного покрытия хлебных форм, кондитерских листов, рабочих органов тестообработывающих и транспортирующих узлов, стальных и силиконовых форм для выпечки мясных хлебов, при формировании и замораживании пельменей применяют полиметилсилоксановые лаки КО-919 и КО-921.

В хлебопекарном производстве применяют противoadгезионные покрытия на основе компаунда КЛТ-30, полиэтилгидросилоксановой жидкости ГКЖ-94, суспензии фторопласта-4Д, фторопластового лака ФБФ-74Д.

Для защиты блок-форм морозильных аппаратов от примерзания продуктов используют покрытие УАП-1 на основе полидиметил- и полиметилорганосилоксанов, сшивающих агентов, катализатора, инертного растекателя, пигментов TiO₂, SiO₂, Cr₂O₃.

В качестве противообледенительного покрытия наружных поверхностей оборудования и трубопроводов может быть использован органосилоксановый состав ОСМ-61. Прилипание льда к поверхности, защищенной таким образом, в 5 раз меньше, чем к незащищенной металлической поверхности [4].

Термостойкие покрытия применяют для защиты от интенсивных коррозионных разрушений сборников горячего водоснабжения и трубопроводов.

Для защиты баков горячей воды используют состав ЭЖС-40, покрытия на основе хлорсульфированного полиэтилена (хлорсульфированный полиэтилен — 12,7 %, канифоль — 1,3 %, толуол — 78 %, алюминиевая пудра — 4 %, окись свинца — 4 %), цинксиликатные покрытия ВЖС-41, железный сурик на олифе.

Горячие трубопроводы снаружи покрывают каменноугольным лаком сорта А, кремнийорганическими эмалями ФГ-20, ФП-50, или лаками К-48, ЭФ-8.

24.6. Преобразователи продуктов коррозии и комбинированная защита

В специфических условиях пищевых производств (повышенная влажность, низкие температуры, неприменимость многих механических и химических способов очистки из-за высоких санитарно-технических требований) применение преобразователей ржавчины часто является наиболее рациональным способом подготовки металлических поверхностей к противокоррозионной защите.

В пищевых производствах могут быть использованы для обработки наружных металлических поверхностей преобразователи ржавчины, не содержащие токсичных компонентов: № 3, № 444, П-1Т, АПРЛ-2, ЭВА-01ГИСИ.

Многофакторность воздействия пищевых сред на конструкционные материалы часто не позволяет обеспечить их надежную изоляцию от коррозионно-механических разрушений с помощью какого-либо одного вида защиты. Разрушение, например, микроучастка полимерного покрытия вызывает интенсивные разрушения оголенного металла. Поэтому одним из перспективных методов является создание комбинированной защиты — защитных комплексов, рационально объединяющих весь арсенал исследованных и испытанных в производственных условиях средств защиты.

В пищевой промышленности применяют комбинированные металлизационно-полимерные покрытия. Технология таких покрытий следующая: дробеструйная очистка, обеспыливание и обезжиривание металлической поверхности аппарата; электродуговое напыление алюминия; нанесение грунтовочного, основного и лицевого слоев эпоксидного состава ПКС-71; термообработка покрытия.

Хорошие результаты показали комбинированные покрытия из алюминиевого подслоя с последующим нанесением состава ПСК-71 и трех слоев эпоксиэфторопластового лака ЛФЭ-23Х. В сахарной промышленности комбинированными покрытиями защищают диффузионные и другие технологические аппараты [11].

Развитие комбинированных методов защиты позволяет перейти к разработке защитных комплексов, включающих в себя, одновременно с полимерными покрытиями, ингибиторы коррозии, элементы электрохимической защиты износостойкие покрытия и конструкционные полимеры, металлические покрытия, поверхностное упрочнение деталей, которые совместно дают возможность создать оптимальную схему защиты, свести до минимума коррозионно-механические разрушения аппаратов в пищевой промышленности и обеспечить их длительную и бесперебойную эксплуатацию.

Список литературы

1. Авдеева А. В. Коррозия в пищевых производствах и способы защиты. М.: Пищевая промышленность, 1972. 276 с.
2. Бакалюк Я. Х., Проскурин Е. В. Производство труб с металлическими покрытиями. М.: Металлургия, 1975. 216 с.
3. Белый В. А., Довгяло В. А., Юркович О. Р. Полимерные покрытия. Минск: Наука и техника, 1976. 416 с.
4. Карякина М. И., Попцов В. Е. Технология полимерных покрытий. М.: Химия, 1983. 336 с.
5. Композиционные металлополимерные материалы на основе дисперсионного титана/М. Т. Брык, З. Т. Ильина, В. И. Мернова и др. Киев: Наукова думка, 1980. 168 с.
6. Коррозия: Справ. изд./Под ред. Л. Л. Шрайера. Пер. с англ. М.: Металлургия, 1981. 632 с.
7. Металлонаполненные защитные покрытия/Е. М. Аратова, А. М. Бограчев, Ю. И. Куделин и др. М.: НИИТЭхим, 1980. 24 с.
8. Передовая технология производства металлопродукции с защитными и декоративными покрытиями/Н. А. Терещенко, Б. И. Буй, В. Н. Федоров и др. Киев: УкрНИИТИ, 1976. 41 с.
9. Рейзин Б. Л., Стрижевский И. В., Шевелев Ф. А. Коррозия и защита коммунальных водопроводов. М.: Стройиздат, 1979. 398 с.
10. Роменский Н. П., Прейс Г. А., Супрунчук В. К. Повышение долговечности оборудования сахарных заводов. Киев: Техніка, 1978. 136 с.
11. Роменский Н. П., Супрунчук В. К., Прейс Г. А. Защита от коррозии оборудования пищевой промышленности. Киев: Техніка, 1981. 152 с.
12. Тищенко Г. П., Зинченко М. В. Защитные покрытия в пивоварении. М.: Пищевая промышленность, 1980. 128 с.

13. Тищенко Г. Н., Трофимович А. Н., Прейс Г. А. Полимерные покрытия пищевого оборудования. М.: ЦНИИТЭИпищепром, обзорная информация, 1982. 32 с.

14. Тюрин С. Т., Базанова А. Н., Брейтман И. П. Герметические резервуары и защитные покрытия в виноделии. М.: Пищевая промышленность, 1974. 160 с.

15. Шефтель В. О., Катаева С. Е. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов. М.: Химия, 1978. 168 с.

16. Plating can Save Upt to 75 % VS Stainless parts «Food Process» 1977, 38, № 8, 116—117.

17. Pecasse A. Protective coating prevent moned groneth. — Food Process. Ind., 1977, 46, № 547, 34, 39.

Глава 25

Защита от коррозии оборудования и сооружений сельского хозяйства

25.1. Машины и оборудование земледелия

В сельскохозяйственном машиностроении лакокрасочные покрытия (ЛКП) составляют 85 ... 90 % от общего объема защитных работ. Технические требования к ЛКП машин земледелия, системы покрытий для их отдельных деталей и сборочных единиц приведены в ГОСТ 5282—82. Эти же требования для тракторов, двигателей и самоходных шасси, предназначенных для работы в районах с умеренным климатом, изложены в ГОСТ 6572—82. Толщина защитного слоя для однослойного покрытия должна быть не менее 15 мкм, двухслойного — 35 мкм, трехслойного — 55 мкм, четырехслойного — 65 мкм.

Эмаль АС-182 служит надежным защитным покрытием более 5 лет. Рекомендуется следующая система: грунты ВЛ-08 и ГФ-0119 — по одному слою; эмаль АС-182 — два слоя.

Для улучшения эксплуатационно-технологических свойств в эмаль можно вводить модифицирующие добавки в виде полиметилсилоксана марки ПМС-200А и дифенилгуанидина. Оптимальная концентрация добавок — 1 % по массе. Эмаль с этими добавками технологична при нанесении ее любым методом [5].

На Минском тракторном заводе изделия окрашивают меламино-алкидной эмалью МЛ-152. Она более технологична, чем ранее использовавшаяся эмаль ПФ-133.

13. Тищенко Г. Н., Трофимович А. Н., Прейс Г. А. Полимерные покрытия пищевого оборудования. М.: ЦНИИТЭИпищепром, обзорная информация, 1982. 32 с.

14. Тюрин С. Т., Базанова А. Н., Брейтман И. П. Герметические резервуары и защитные покрытия в виноделии. М.: Пищевая промышленность, 1974. 160 с.

15. Шефтель В. О., Катаева С. Е. Миграция вредных химических веществ из полимерных материалов. М.: Химия, 1978. 168 с.

16. Plating can Save Upt to 75 % VS Stainless parts «Food Process» 1977, 38, № 8, 116—117.

17. Pecasse A. Protective coating prevent moned groneth. — Food Process. Ind., 1977, 46, № 547, 34, 39.

Глава 25

Защита от коррозии оборудования и сооружений сельского хозяйства

25.1. Машины и оборудование земледелия

В сельскохозяйственном машиностроении лакокрасочные покрытия (ЛКП) составляют 85 ... 90 % от общего объема защитных работ. Технические требования к ЛКП машин земледелия, системы покрытий для их отдельных деталей и сборочных единиц приведены в ГОСТ 5282—82. Эти же требования для тракторов, двигателей и самоходных шасси, предназначенных для работы в районах с умеренным климатом, изложены в ГОСТ 6572—82. Толщина защитного слоя для однослойного покрытия должна быть не менее 15 мкм, двухслойного — 35 мкм, трехслойного — 55 мкм, четырехслойного — 65 мкм.

Эмаль АС-182 служит надежным защитным покрытием более 5 лет. Рекомендуются следующая система: грунты ВЛ-08 и ГФ-0119 — по одному слою; эмаль АС-182 — два слоя.

Для улучшения эксплуатационно-технологических свойств в эмаль можно вводить модифицирующие добавки в виде полиметилсилоксана марки ПМС-200А и дифенилгуанидина. Оптимальная концентрация добавок — 1 % по массе. Эмаль с этими добавками технологична при нанесении ее любым методом [5].

На Минском тракторном заводе изделия окрашивают меламино-алкидной эмалью МЛ-152. Она более технологична, чем ранее использовавшаяся эмаль ПФ-133.

Таблица 25.1

Водоразбавляемые грунтовки и эмали, рекомендуемые для окраски сельскохозяйственных машин и оборудования (разбавитель — деминерализованная вода)

Тип, марка, стандарт	Цвет	Режим сушки		Способ нанесения
		Температура, °С	Продолжительность, мин	
Грунтовка ПФ-033 (ТУ 6-10-1031—75)	Черная	130 170	40 20	Окунание
Грунтовка ФЛ-093 (ОСТ 6-10-427—79)	Черная, серая, красно-коричневая	180	30 (до степени 3)	Электроосаждение
Грунтовка ВАУ-0150 (ТУ 6-10-1599—77)	Красно-коричневая, серая	180 ... 200	30	То же
Грунтовка ВЭФ-0153 (ТУ 6-10-1598—77)	Светло-серая	155	20	Пневматическое распыление, окраска в электростатическом поле
Грунтовка ВМЛ-0143 (ТУ 6-10-1532—76)	Черная	160	30	Пневматическое распыление, струйный облив, окунание
Грунтовка ВМЛ-0160 (ТУ 6-10-1603—77)	Серая	180	30	То же
Грунтовка ВКЧ-0207 (ТУ 6-10-1654—78)	»	180	30	Электроосаждение
Эмаль ВПЭ-1179 (ТУ 6-10-1801—81)	Различного цвета	130 ... 140	30	Пневматическое распыление
Эмаль ВФЛ-1199 (ТУ 6-10-1756—80)	Черная	180	30 (до степени 3)	То же
Эмаль ВЭП-2100 (ТУ 6-10-1502—79)	12 различных цветов	150 ... 160	30	Электроосаждение

Все большее распространение получают водоразбавляемые лакокрасочные материалы. Так, грунтовки на органических растворителях заменяются водоразбавляемой грунтовкой ФЛ-093, наносимой методом электроосаждения:

Таблица 25.2

Требования к подготовке поверхности изделия при восстановлении ЛКП

Обозначение рекомендуемого условия эксплуатации изделий с ЛКП (ГОСТ 9.104—79)	Обозначение степени подготовки поверхности перед окраской	Степень удаления загрязнений и продуктов коррозии	Характеристика подготовленной поверхности
УХЛ1, Т1, Т2, ОМ1, ОМ2, В5	I	Полное удаление старого ЛКП, продуктов коррозии и масляных загрязнений	Отсутствие масляных загрязнений и окислов
УХЛ2, Т3, ОМ3	II	Удаление старого ЛКП, ржавчины и отстающей большими кусками окалины, обезжиривание	На поверхности могут оставаться прочно прилегающий тонкий не сплошной слой грунтовки, отдельные точки ржавчины, небольшие куски окалины, плотно прилегающие к основе, легкий налет со ржавым оттенком
УХЛ4	III	Удаление неплотно прилегающих загрязнений органического и неорганического происхождения, местных повреждений старого ЛКП	На поверхности остается неповрежденное ЛКП, плотно прилегающее к основе

Для окраски сельхозмашин первым слоем разработана водоразбавляемая эмаль ВПЭ-1179.

Водоразбавляемые лакокрасочные материалы по сравнению с грунтовками и эмальями на органических растворителях имеют ряд преимуществ. Они не токсичны, взрыво- и пожаробезопасны, при их использовании улучшаются санитарно-гигиенические условия труда, уменьшается загрязнение окружающей среды. Краски на водной основе можно наносить на влажную поверхность, что исключает необходимость в сушке изделий после

промывки и позволяет сократить производственные площади и отдельные единицы технологического оборудования.

Основные характеристики водоразбавляемых грунтовок и эмалей приведены в табл. 25.1.

При восстановлении защитных покрытий и ремонте машин требуется особая подготовка поверхности. Ее проводят в соответствии с ГОСТ 9.402—80 (табл. 25.2). Методы подготовки выбирают исходя из групп сложности поверхности, размеров и материала изделия, степени и характера загрязнений. Технологические процессы подготовки поверхности должны включать мойку изделий, обезжиривание, удаление ржавчины, частичное или полное удаление старой краски, пайку и правку.

Для удаления старых ЛКП применяют смывки (табл. 25.3). Их наносят обычно кистью. Для повышения эффективности смывки АФТ-1 вводят ортофосфорную кислоту. Отслаивание или вздутие ЛКП устраняют щеткой или шпателем. Затем изделие при использовании смывки АФТ-1 промывают растворителем 645 или смывкой СД; после удаления ЛКП смывкой СП-7 изделие промывают водой с последующей сушкой или протиркой ветошью. Старую масляную краску можно удалить составом, который готовят из 1,3 кг негашеной извести, 0,45 кг поташа и воды. Смесь доводят до мажеобразной консистенции, очищаемую поверхность покрывают смесью на 12 ч; после этого краска удаляется без затруднения.

При удалении ЛКП с деталей или узлов методом погружения целесообразно применять смывки СП-6, АТФ-1 либо один из щелочных растворов.

При восстановлении защитных ЛКП окрашивание можно проводить без удаления продуктов коррозии. В этом случае используют модификаторы коррозии. Для ускорения реакции преобразования модификаторы подогревают до температуры 60 ... 80 °С.

При восстановлении покрытий окраску подразделяют на капитальную, профилактическую и ремонтную. Профилактическую окраску выполняют при мелких повреждениях покрытия, ремонтную — при разрушении 15 ... 50 % покрытия, капитальную — при разрушении более 50 % покрытия [6].

Таблица 25.3

Физико-химические свойства смывок

Смывка	Стандарт	Рекомендуемое применение	Время воздействия, мин, не более	Примечание
АФТ-1	ТУ 6-10-1202—76	Нитроцеллюлозные и масляные покрытия	20	Гарантийный срок хранения— 6 мес.
СД (СП)	ТУ 6-10-1083—76	Покрытия на основе виниловых, алкидных и формальдегидных смол; масляные покрытия	3	То же
СП-6	ТУ 6-10-641—79	Алкидные, эпоксидные и другие покрытия холодной и горячей сушки	40	Гарантийный срок хранения 12 мес.
СП-7	ТУ 6-10-923—76	Покрытия, состоящие из грунтовок ФЛ-093 и эмалей МЛ-197 и МЛ-12	11	Гарантийный срок хранения 6 мес.
СПС-1	ТУ 6-10-1461—74	Покрытия на основе эпоксидных, алкидных, уретановых и других смол	15	То же
СПС-2	ТУ 6-10-1461—74	Масляные покрытия и покрытия на основе алкидных, виниловых и поливинилбутиральных смол	165	»

Восстановление защитных покрытий рекомендуется производить лакокрасочными материалами, имеющими марку прежних или аналогичных им.

При восстановлении и ремонте защитных покрытий окрашивание осуществляют кистью, валиком, пневматическим или безвоздушным распылением, а также распылением в электрическом поле в соответствии с требованиями ГОСТ 9.105—80.

Машины земледелия подвергаются коррозионному разрушению не только в процессе эксплуатации. Ввиду сезонности работ и узкой специализации комбайны, жатки, плуги, бороны и т. п. используются только в определенное время года и ограниченные сроки. Остальное время машины находятся на хранении. Требования к хранению сельскохозяйственной техники изложены в ГОСТ 7751—79.

После завершения полевых работ машины устанавливают в помещениях, под навесом или на открытых площадках. Сначала их очищают от грязи скребками. Для мойки используют передвижные или стационарные моечные установки, а также агрегаты, применяемые при техническом обслуживании (АТО-1500Г, АТО-АМ, АТО-1768 и др.). Для наружной мойки можно применять мониторные передвижные моечные машины (ОМ-5285, ОМ-5360, ОМ-5362). При очистке и мойке деталей и узлов, снимаемых с машин для консервации, можно использовать стационарную моечную установку ОГР-4990. Мойку проводят горячей водой с добавлением синтетических моющих средств (МС-6, МС-8, Лабомид-101, Лабомид-102, Лабомид-103, Аэрол). Для временной защиты от коррозии и консервации машин и механизмов используют углеродные и ингибированные консервационные смазки (табл. 25.4). При консервации двигателей внутреннего сгорания, редукторов и других механизмов применяют рабочие масла, в которые добавляют ингибирующие присадки (АКОР-1, МДСА-11, КСК, КП-2, МНИ-7 и др.). Добавление присадок в моторные и автотракторные масла обеспечивает надежную защиту деталей двигателей и редукторов на весь сезон хранения машин. Характеристики моющих средств, смазок и ингибирующих присадок подробно изложены в специальной литературе.

Из металлических покрытий для защиты от коррозии сельскохозяйственной техники нашли применение цинковые, хромовые, никелевые, алюминиевые и комбинированные покрытия. Их получают электролитическим осаждением, металлизацией, нанесением из расплава. Наиболее широкое распространение получило цинкование. Часто его осуществляют погружением защищаемого изделия в ванну с расплавленным металлом.

Таблица 25.4

Основные характеристики консервационных смазочных материалов

Смазочный материал	Основа	Стандарт	Рабочая температура, °С	Назначение
ПВК (пушечная)	Угледородная	ГОСТ 19537—74	+45 ... —50	Наружная консервация тракторов, сельскохозяйственных машин, автомобилей и других металлоизделий при хранении на открытых площадках
Вазелин технический (смазка УН) АМС-3	То же	ГОСТ 5774—76	+30 ... —40	То же
	Мыльная	ГОСТ 2712—75	>0	Смазывание механизмов и защита от коррозии деталей, соприкасающихся с водой
ЗЗК-3у	Угледородно-мыльная	ГОСТ 19538—74	+60 ... —50	Длительная консервация машин, герметизация отверстий для предотвращения попадания влаги
К-17, К-17Н	То же	ГОСТ 10877—76	—	Консервация внутренних и наружных поверхностей машин и механизмов из черных и цветных металлов с длительным сроком хранения под навесом в любых климатических условиях
НГ-203 (А, Б, В)	»	ГОСТ 12328—77		То же

Продолжение табл. 25.4

Смазочный материал	Основа	Стандарт	Рабочая температура, °С	Назначение
НГ-203у	Углеводородно-мыльная	ГОСТ 18974—43		Консервация наружных и внутренних поверхностей машин земледелия, их запасных частей и механизмов из черных и цветных металлов

Примечание. Для временной противокоррозионной защиты и консервации сельскохозяйственной техники могут быть использованы и другие составы, если они удовлетворяют требованиям хранения.

Электрохимические способы применяют для защиты от коррозии сравнительно небольших по размерам изделий крепления (болтов, гаек, ручек, щитков и т. п.). Технологические операции и параметры процессов нанесения металлопокрытий электроосаждением приведены в ГОСТ 9.047—75.

25.2. Оборудование животноводства

Для защиты от коррозии металлоизделий, эксплуатирующихся в помещениях животноводства и кормопроизводства, могут быть использованы как неорганические (металлические) и неметаллические, так и органические покрытия. В зависимости от агрессивности среды лакокрасочные материалы выбирают в соответствии с требованиями ГОСТ 25112—82. Рекомендуемые системы покрытий приведены в табл. 25.5.

Монтажные заготовки, детали и сборочные единицы систем водоснабжения, вентиляции, отопления, стойловых ограждений, нестандартное оборудование изготовляют на специализированных заготовительных предприятиях Госагропрома СССР. Их защита от коррозии регламентируется отраслевым стандартом ОСТ 70.0004.0014—82, который предусматривает системы покрытий (табл. 25.6).

Таблица 25.5

**Рекомендуемые системы ЛКП для противокоррозионной защиты металлоизделий
в помещениях для животноводства и кормопроизводства**

Лакокрасочный материал	Растворитель	Грунтовка	Режим сушки				Толщина покрытия, мкм
			естественный		конвективный		
			Температура, °С	Время, ч	Температура, °С	Время, ч	
Грунтовка ВКЧ-0207	Деминерализованная вода	—	—	—	180	0,5	90 ... 100
Грунтовка ВЛ-02	648, толуол	—	20 ... 22	15	—	—	10 ... 15
Грунтовка ГФ-021	Ксилол, сольвент	—	18 ... 22	24	100 ... 110	0,5	14 ... 18
Грунтовка ГФ-0119	Ксилол, сольвент, РЭ-4В	—	18 ... 22	12	100 ... 110	0,5	14 ... 18
Грунтовка МЛ-029	Смесь бутилового спирта с ксилолом (1 : 1), РКБ-1	—	—	—	120	1,0	10 ... 15
Грунтовка ПФ-020	Ксилол, сольвент, РЭ-3В	—	—	—	100 ... 110	0,5	14 ... 18
Грунтовка ФЛ-03К	Ксилол, сольвент	—	18 ... 22	8	100 ... 110	0,5	10 ... 15
Грунтовка ФЛ-093	То же	—	18 ... 22	8	100 ... 110	0,6	28 ... 32
Грунтовка ХС-010	Р-4	—	18 ... 20	1	—	—	10 ... 15
Грунтовка ХС-59	Р-4, отвердитель № 3	—	20 ... 22	1	—	—	10 ... 15
Грунтовка ХС-063	Р-4	—	20 ... 22	1 (до степени 2)	—	—	10 ... 15

Эмаль АС-182	Сольвент, РЭ-12Б, РЭ-13В	ВЛ-02, ФЛ-03К	—	—	80 ... 90	1,5	50 ... 60
Эмаль МЛ-152	Сольвент, смесь ксилола с бутиловым спиртом (9 : 1), РЭ 1В, РЭ-2В	ФЛ-03К	—	—	100 ... 105	0,5	50 ... 60
Эмаль МЛ-629	Смесь ксилола или сольвента с бутиловым спиртом (1 : 1)	МЛ-029	—	—	140	1	40 ... 60
Эмаль ГФ-115	Сольвент, уайт-спирит, скипидар	ФЛ-03К	18 ... 22	48	105 ... 110	1	50 ... 60
Эмаль ПФ-133	Сольвент, ксилол, смесь одного из них с уайт-спиритом (1 : 1)	ГФ-0119, ФЛ-03К	18 ... 22	24	80 ... 90	1,5	50 ... 60
Эмаль ХВ-110	Р-24	ФЛ-03К	18 ... 22	3 48 (до степени 3)	—	—	50 ... 60
Эмаль ХВ-113	Р-24	ФЛ-03К	18 ... 22 18 ... 22	1,5 48 (до степени 4)	—	—	50 ... 60
Эмаль ХВ 785	Р-4	ФЛ-03К; ХС-010; ХС-068	18 ... 22	24 (до степени 4)	—	—	50 ... 55
Эмаль ХВ 1100	Р-4	ГФ-0119	18 ... 22	24 (до степени 5)	—	—	50 ... 60

Продолжение табл. 25.5

Лакокрасочный материал	Растворитель	Грунтовка	Режим сушки				Толщина покрытия, мкм
			естественный		конвективный		
			Температура, °С	Время, ч	Температура, °С	Время, ч	
Эмаль ЭП-140	Р-5	—	18 ... 22	0,5 (до степени 1)	18 ... 22	6 (до степени 3)	50 ... 65
Эмаль ЭП-525	Р-5	ВЛ-02	20 ... 22	24	110 ... 120	1	50 ... 60
Эмаль ЭП-773	646, отвердитель № 1	—	18 ... 20	24	120 ... 122	2	50 ... 60
Эмаль ХС-710	Р-4	ХС-010	18 ... 20	1	60	2	50 ... 55
Эмаль ХС-759	Р-4	ФЛ-03К; ХС-010; ХС-059; ХС-068	18 ... 22	1	—	—	50 ... 60

Примечания: 1. Грунтовки во всех случаях наносят в один слой, эмали — в два-три слоя.
2. Растворители РЭ используют при нанесении лакокрасочных материалов в электростатическом поле высокого напряжения.

Таблица 25.6

ЛКП для противокоррозионной защиты систем водоснабжения, отопления, вентиляции и других металлоизделий, изготавливаемых на предприятиях Госагропрома СССР

Система ЛКП				Рекомендуемые условия эксплуатации
Грунтовка	Эмаль, лак	Число слоев эмали	Общая толщина покрытий, мкм	
ГФ-0119, ФЛ-03К, ПФ-033	МЛ-12	2	50 ... 60	Средние
ГФ-0119, ФЛ-03К	МЛ-152	2	50 ... 60	»
ХС-06 8, ХС-01 0, ВМЛ-0143	ХВ-110	2	50 ... 60	Жесткие
ХС-068, ХС-068	ЭП-140	2	50 ... 60	»
—	ЭП-773	2	50 ... 60	»
—	ОС-12	3—4	150 ... 200	Средние
—	ОС-74	2—3	150 ... 200	Жесткие
ХС-010, ФЛ-03К	ХВ-785	2	50 ... 60	Средние
ХС-010	ХС-710	2	50 ... 60	Жесткие
—	БТ-577	2	55 ... 60	Легкие
	с 15 ... 20 % алюминиевой пудры			
ГФ-0119	ПФ-115	2	60 ... 65	»
ГФ-0119	АС-182	3	65 ... 70	Средние
ФЛ-03К	АС-182	3	65 ... 70	Жесткие
—	КО-813	1	50 ... 60	Средние

Примечания: 1. Грунтовку во всех системах покрытий наносят в один слой.

2. К слабоагрессивной (легкой) среде относят микроклимат животноводческих помещений с относительной влажностью до 60 %; к среднеагрессивной (средней) — с относительной влажностью, не превышающей 75 %; к агрессивной (жесткой) — с относительной влажностью более 75 % и при эксплуатации металлоизделий в контакте с жидкой агрессивной средой.

При соблюдении требований к подготовке поверхности, режимов нанесения и сушки приведенные в этом стандарте покрытия обеспечивают надежную противокоррозионную защиту в течение 3 ... 6 лет.

Покрытия для защиты от коррозии металлоизделий в помещениях животноводства и кормопроизводства

должны быть безвредными для животных [8]. Такими свойствами характеризуются эмали МЛ-12-02, ХВ-785, ЭП-140, ЭП-773, ХВ-1100; их применение разрешено Госагропромом СССР. В хозяйственном и пищевом водоснабжении Минздравом СССР разрешены для использования грунтовок ВЛ-02, ВЛ-023, эмали ХС-710, ХС-558, ХС-769, органосиликатные материалы ВН-30 и С-2.

В животноводческих помещениях создаются благоприятные условия для протекания процессов биоповреждений конструкций оборудования и сооружений. Для подавления жизнедеятельности микроорганизмов, которых обнаружено более 100 видов, применяют методы защиты, в том числе введение в покрытия бактерицидных и фунгицидных добавок (олово и кремнийорганические вещества, бензальдегид, салициловый альдегид и др.), перечень которых приведен в части I справочника.

Для комплексной защиты от коррозии биоповреждений машин и оборудования животноводства могут быть применены и полимерные покрытия: при контакте с водой — поливинилбутиральная композиция ПВЛ-212, эпоксидные композиции П-ЭП-177 и П-ЭП-219, полиэтилен с 5 % окиси хрома, пенопласт А; при работе в микроклимате животноводческих помещений — П-ЭП-177, П-ЭП-219, П-ЭП-1130у, ПВЛ-212; при приготовлении и транспортировании кормов — П-ЭП-219; при контакте с навозом — П-ЭП-177, П-ЭП-219.

Полимерные материалы можно наносить в электростатическом поле высокого напряжения вихревым напылением и другими способами. При толщине слоя 100 ... 110 мкм долговечность таких покрытий составляет 5 ... 8 лет.

Из металлических покрытий наиболее широкое применение получили цинковые. Их наносят на стальной профилированный настил, кровлю, несущие элементы каркасов зданий (формы, прогоны, балки) и поверхности трубопроводов водоснабжения и отопления, систем вентиляции и стойловых ограждений. Цинкование может быть надежным способом защиты от коррозии металлоизделий при толщине получаемого из расплава защитного слоя: для свинарников-откормочников — 40 ... 60 мкм, для свинарников-маточников — 40 ... 45 мкм, для коров-

Таблица 25.7

Технические характеристики металлизационных аппаратов

Способ распыления	Марка аппарата	Тип	Применяемые газы		
Электродуговой	ЭМ—10	Ручной	Ацетилен + кислород, пропан-бутан + ки- слород Пропан-бутан + ки- слород		
»	ЭМ—12	Стационарный			
Газопламенный	ЭМ—14	Ручной			
»	МГИ—2	»			
»	МГИ—5	Стационарный			

Способ распыления	Ток, А	Напря- жение, В	Диаметр рас- пыляемой проволоки, мм	Произво- дитель- ность, кг/ч	Кoeffи- циент ис- пользо- вания ме- талла
Электродуговой	200	17 ... 35	1,5 ... 2,0	5	0,65
»	500	17 ... 35	1,5 ... 2,0	14	0,65
Газопламенный	320	17 ... 40	1,5 ... 2,0	8	0,65
»			1,5 ... 2,0	3,3	0,89
»			2,0 ... 4,0	5	0,89
»			5,0 ... 6,0	14	0,78

ников — 30 ... 35 мкм. Срок службы таких покрытий составляет 8 и более лет [3].

Высокими защитными свойствами обладают алюминиевые покрытия. Их можно наносить из расплава и способами металлизации. Образующиеся при этом поры в условиях высокой влажности быстро перекрываются (заполняются) гидроксидом алюминия, и покрытия становятся практически непроницаемыми. Срок службы таких покрытий при толщине слоя 130 ... 150 мкм составляет около 20 лет. Для нанесения металлизационных покрытий отечественная промышленность серийно выпускает ряд аппаратов (табл. 25.7). Алюминиевые покрытия, в отличие от цинковых, не ухудшают качество сварного шва, перед сваркой не требуется удаление защитного слоя. Сварку можно проводить как на переменном, так и на постоянном токе. Выделяющиеся при этом алюминиевые пары и пыль менее вредны, чем цинковые.

Восстановление защитных покрытий металлоизделий на фермах и комплексах проводят в той же последовательности, как и при восстановлении покрытий техники земледелия. Частичное восстановление осуществляют при повреждении от 5 до 30 % поверхности, полное — при повреждении свыше 30 %.

Температура металлоизделий в животноводческих помещениях чаще всего температуры окружающей воздушной среды. Поэтому при высокой относительной влажности создаются условия для конденсации на их поверхности водяных паров. Восстанавливать покрытия приходится по влажной поверхности, что увеличивает пористость защитного слоя и снижает его долговечность. Добавление в наносимые лакокрасочные материалы поверхностно-активных веществ позволяет снизить отрицательное влияние влаги. Эффективными в условиях ферм являются добавки эмульгатора ОП-10, ингибитора коррозии ИП-1, хлорида алкилбензилдиметиламмония (АБДМ) и др. Их вводят в количестве 1 ... 5 % от массы применяемых лакокрасочных материалов. Применение этих веществ позволяет значительно повысить защитные свойства лакокрасочных покрытий.

25.3. Сооружения животноводческих ферм и комплексов

В условиях животноводческих помещений защищать от коррозионного разрушения необходимо не только металлоизделия. В среде ферм теряют свою прочность и ограждающие бетонные конструкции. При высокой относительной влажности их внутренняя поверхность начинает интенсивно сорбировать влагу. В переувлажненных конструкциях снижаются теплозащитные свойства, промерзая, они быстрее разрушаются.

Для защиты панельных блоков из ячеистых и легких бетонов от увлажнения на их внутреннюю поверхность необходимо наносить паро- и влагонепроницаемые покрытия. Дешевым и надежным в этих условиях оказывается нанесение с внутренней стороны ограждающих конструкций фактурного слоя из полимерцементного раствора. Срок службы такого покрытия достигает 50 лет, а стоимость не превышает 1,3 ... 1,5 р. на 1 м².

В целях повышения срока службы животноводческих и птицеводческих зданий разработан эффективный метод гидрофобной защиты внутренних поверхностей ограждающих конструкций кремнийорганическими жидкостями ГКЖ-10 и ГКЖ-11. Ориентировочный расход 3...5 %-ного гидрофобизирующего раствора при двухслойном нанесении составляет по штукатурке — 270...280 г/м²; по керамзитобетону — 370...400 г/м² и по кирпичу — 450...600 г/м². Стоимость 1 м² защиты не превышает 12 к.

Производство противокоррозионного состава на основе продуктов совмещения нитрильного и полихлорпренового каучука, получившего название «полинит» (ТУ 21-29-25—74), освоено промышленностью. В зависимости от добавленного в резиновую смесь пигмента можно получить покрытие любого цвета.

Полинит характеризуется следующими показателями:

Содержание летучих компонентов, % по массе, не более	50
Вязкость по вискозиметру ВЗ-1, с	100...150
Сцепляемость с бетоном, МПа:	
через 24 ч	0,6
через 72 ч	1,0
Водо- и паропроницаемость, %, не более	0,2

По сравнению с применяемыми в настоящее время лакокрасочными материалами полинит обладает более высокой адгезией, низкой газо- и паропроницаемостью. Это исключает накопление влаги в конструкциях, повышает их теплоустойчивость. Технология нанесения противокоррозионного материала несложна и не требует предварительной обработки поверхности, расход состава — 300 г/м², долговечность покрытия — 5...6 лет. Полинит может использоваться для противокоррозионной защиты конструкций из кирпича и железобетона.

На коррозионную стойкость железобетонных конструкций в средах животноводческих зданий оказывает влияние минеральный состав применяемого цемента. Наибольшей стойкостью в этих условиях обладает низкоалюминатный сульфатостойкий цемент. При использовании иных цементов бетонную смесь рекомендуется изготовлять с применением пластифицирующей добавки ОНРО (отход от производства антибиотика олеандомицина). Она вводится в количестве 0,1...0,15 % от массы цемента. Коррозион-

ную стойкость цементного камня и керамзитобетона в среде ферм увеличивают добавки золы теплоэлектростанций. Обычно их вводят в количестве 15 ... 20 % от массы используемого цемента.

25.4. Здания и сооружения для кормопроизводства

Среди всех способов заготовки и хранения кормов самое большое внимание заслуживает приготовление сенажа и силоса. Для заготовки и хранения сенажа используют в основном герметические хранилища башенного типа: металлические — диаметром 6 м и высотой 16 м; сборные из железобетонных блоков — диаметром 7,3 и высотой 21 м. Силосные сооружения бывают в виде траншей, башен и ям. В нашей стране наибольшее распространение получил траншейный способ заготовки и хранения силоса. Различают наземные, полузаглубленные и заглубленные траншеи, вместимость которых 250 ... 3000 т. Основными материалами для их сооружения являются бетон и железобетон.

Внутренняя поверхность сенажных и силосных хранилищ подвергается воздействию коррозионно-активных сред: органических кислот, сероводорода и сернистого газа, различных ферментов и т. п. Подвержены коррозионному разрушению и наружные поверхности хранилищ.

Для защиты от коррозии хранилищ сенажа и силоса используют как органические, так и неорганические покрытия. Для защиты внутренней поверхности бетонных сенажных башен лучшими оказались покрытия на основе эмалей ЭП-773, ХС-710 и лака УР-19. Общая толщина покрытия должна быть не менее 120 мкм. Эмали ЭП-773 и ХС-710 оказались эффективными для защиты внутренней поверхности ствола сенажной башни; для защиты внутренних поверхностей бетонных кормохранилищ могут быть использованы покрытия на основе эмалей ХВ-785, ХВ-1100, ХВ-1200, ХВ-124, ХС-759. Рекомендуются следующие системы покрытий: 10 %-ная водная эмульсия ГКЖ-94 — один слой; эмаль ХС-710 (ХВ-1100, ХВ-785 или ХВ-1120) — три-четыре слоя; 10 %-ная водная эмульсия ГКЖ-94 — один слой; эмаль ЭП-773 — три-четыре слоя.

Для защиты от коррозии сооружений под хранение кормов применяют покрытия на основе полимерных материалов [4], основу которых составляет парафин с добавлением полиэтилена и полиизобутилена (ППП). Покрытие наносят на бетонную поверхность различными способами (валиками, кистью, безвоздушным распылением). Толщина слоя 0,5 ... 1,0 мм, срок службы в зависимости от условий эксплуатации — 3 ... 6 лет.

Работы с ППП ведутся при температуре окружающей среды не ниже +5 °С. Перед нанесением покрытия бетонная поверхность должна быть очищена от загрязнений (металлическими щетками или гидродескоструйной обработкой) и обезжирена. На подготовленную поверхность расплавленная масса наносится в один слой с последующим оплавлением паяльной лампой. После нанесения покрытия поверхность подлежит проветриванию в течение 2 ... 3 сут.

Состав ППП может быть приготовлен как на месте, так и в заводских условиях. Его готовят в специальном реакторе с обогревом и механической мешалкой типа агрегата для гидроизоляционных и кровельных работ АГКР-5 или автоматизированной установки с электрообогревом МРБ-500. Состав ППП должен состоять из парафина нефтяного П-1 ГОСТ 23683—79 80 ... 86 % по массе, полиэтилена 10802-00 ГОСТ 16337—77 6 ... 8 % по массе и полиизобутилена П-20 ТУ 38-10-32-57—75 8 ... 12 % по массе. При приготовлении ППП в реактор загружается парафин и нагревается до температуры 70 ... 80 °С. При непрерывном помешивании к нему добавляют полиэтилен, и температуру повышают до 105 ... 115 °С. При этих условиях набухание и растворение полиэтилена продолжается в течение 3 ... 4 ч. После этого включается механическая мешалка, и в раствор полиэтилена в парафине загружается полиизобутилен. Нагревание и размешивание продолжают до получения однородной массы. После этого состав готов для употребления. Продолжительность процесса 15 ... 16 ч.

Для противокоррозионной защиты сети силосных башен в качестве основных компонентов могут использоваться эпоксидные смолы. Композиция включает, кроме эпоксидной смолы, цемент, окись титана и полиамида и воду. Такое покрытие отличается плотностью, кислото-

стойкостью, имеет высокую адгезию к бетону. Композицию наносят на внутреннюю поверхность, швы и трещины силосной башни из железобетона, бетонных блоков или кирпича. Покрытие обеспечивает длительное хранение силоса.

Защита от коррозии сенажных башен возможна с использованием полиэтиленовой пленки. Ее прикрепляют на внутренней поверхности термоконтактной сваркой к полиэтиленовым вставкам, установленным в горизонтальные швы бетонных блоков в процессе монтажа [7]. Чтобы исключить попадание сенажного сока под пленку, вдоль люков по вертикали башни эпоксидной смолой приклеивают полосу дублированного полиэтилена, к которой по всей длине приваривают полиэтиленовую пленку.

Ограждающие конструкции сооружений для хранения кормов должны быть изолированы от среды. Это необходимо для предотвращения порчи сенажа и силоса.

Герметизация и коррозионная стойкость достигаются применением трещиностойких покрытий на основе полиуретановой эмали с добавкой хризотилового асбеста I или II сорта (трещиностойкость 0,4 мм). Применение в качестве наполнителя асбеста позволило в 1,5 ... 2 раза увеличить трещиностойкость покрытий на основе эмалей ХС-710, ХВ-785, ХВ-1100, ЭП-773. Асбест вводится в эмаль в количестве 40 % от массы лакокрасочных материалов при нанесении второго и третьего слоя покрытия. Перед окраской бетонную поверхность башни обрабатывают 10 %-ной водной эмульсией ГКЖ-94. Экономическая эффективность при этом составляет 3 р. на 1 м².

25.5. Помещения для хранения минеральных удобрений и механизмов для их внесения

Противокоррозионная защита строительных конструкций складов и емкостей для хранения минеральных удобрений и пестицидов осуществляется в соответствии с рекомендациями Госстроя СССР.

Выбор защитного покрытия определяется видами минеральных удобрений и условиями их хранения. Имеет важное значение и трещиностойкость защитного слоя. В табл. 25.8 приведены рекомендуемые варианты систем

Таблица 25.8

**Варианты систем трещиностойких ЛКП для бетона
и железобетона**

Назначение покрытия	Вариант	Система покрытий		Толщина, мкм
		Грунт (пропиточный слой)	Покровный слой	
Защитное внутри здания со среднеагрессивной атмосферой	1	Лак ХП-734	Эмаль ХП-799 различных цветов для внутренних работ	150 ... 200
	2	Хлорнаиритовый ХН	Наиритовые окрасочные составы НТ	150 ... 200
Защитное снаружи здания	1	Лак ХП-734	Эмаль ХП-799 различных цветов	150 ... 200
	1	Лак ХП-734	Эмаль ХП-799 различных цветов для внутренних работ	200 ... 250
Защитное внутри здания с сильноагрессивной атмосферой	2	Хлорнаиритовый ХН	Наиритовые окрасочные составы НТ	200 ... 250
	1	Лак ХП-734	Эмаль ХП-799, армированная стеклотканью	250 ... 400
Специальное (армированное) внутри здания	2	Хлорнаиритовый ХН	Наиритовые окрасочные составы НТ, армированные стеклотканью	250 ... 400

трещиностойких ЛКП для защиты от коррозии бетона и железобетона.

Элементы металлических конструкций складов удобрений должны быть защищены комбинированными покрытиями (табл. 25.9). Такие системы покрытий можно использовать для закладных и крепежных деталей. Перед окраской поверхность следует очистить от продуктов коррозии, окалины, жировых и других загрязнений по ГОСТ 9.402—80, при этом предпочтительна гидропескоструйная или дробеструйная очистка. Допускается также использование модификаторов и грунтовок-модификаторов (ПРЛ-2, 444, П-2, ЭВА-01ГИСИ, ЭВА-0112).

Таблица 25.9

Варианты систем комбинированных покрытий для стальных конструкций складов минеральных удобрений и резервуаров

Среда	Вариант	Система защитного покрытия			Число слоев	Общая толщина покрытия, мкм
		Металлиза-ционный алюми-ниевый слой, мкм	Грунтовочный слой	Покровный слой		
Слабо-агрессивная (сухая)	1	180	ГФ-021 или ГФ-0119	ХВ-110 или ХВ-124	2	200 ... 240
	2	Нет	ГФ-021, ГФ-0119 или ГФ-0163	ХВ-110 или ХВ-124	3	80
	3	Нет	ЭП-0010	ЭП-773, ЭП-140, ЭП-575 или ЭП-1155	2	60
Средне-агрессивная (нормальная)	1	250	АК-069, АК-070 или ВЛ-02	ХВ-1100 или ХВ-124	2	280 ... 300
	2	Нет	ХС-010, ХС-068, ХС-059 или ХС-050	ХВ-1100, ХВ-124, ХВ-785 или ХВ-759	5	130
Сильно-агрессивная (влажная)	1	250	АК-069, АК-070 или ВЛ-02	ХВ-785, ХС-759 или ХС-717	3	280 ... 320
	2	Нет	ХС-010, ХС-068, ХС-059 или ХВ-050	ХВ-750, ХС-759 или ХС-717	7	180
	3	250	ВЛ-02 или ХС-059	ХС-759	5	320 ... 350

Примечание. Грунтовочные покрытия наносятся в один слой.

Для защиты несущих деревянных конструкций складов минеральных удобрений рекомендуется применять следующие лакокрасочные материалы: эмали УВ-785, ХС-710, ХС-759, УРФ-1128, ЭП-773, ЭП-755; лаки УР-293, ХС-724. Толщина защитного покрытия должна составлять

110 ... 130 мкм. Деревянные конструкции, находящиеся в непосредственном контакте с минеральными удобрениями, следует пропитывать фенолоспиртовыми лаками. Разработаны типовые проекты противокоррозионной защиты строительных конструкций складов минеральных удобрений [2]. Проектами предусмотрено покрытие полов в складах асфальтобетоном толщиной 100 мм по битумно-рулонной изоляции. Перегородки отсеков для хранения удобрений защищают горячим битумом марки БН-90/10 толщиной 2 мм по двум слоям грунта из лака БТ-577. Ограждающие конструкции из бетона, железобетона и асбоцемента, а также вспомогательные металлические конструкции, работающие в контакте с пылью минеральных удобрений, защищают в три слоя лаком БТ-577. Несущие металлоконструкции (колонны, подкрановые пути) рекомендуется защищать лакокрасочными материалами по следующей схеме: грунт ХС-068 — два слоя, эмаль ХВ-785 — два слоя, лак ХВ-784 — три слоя. Фермы из предварительно напряженного железобетона, к защите которых предъявляются требования трещиностойкости, следует защищать лакокрасочными материалами на основе хлорсульфированного полиэтилена: лак ХСПЭ — один слой, эмаль ХП-799 — шесть слоев.

Емкости для хранения механизмов, машин и оборудования, работающих в среде жидких комплексных удобрений, можно эффективно защитить от коррозии, используя покрытия на основе эмалей ЭП-711, ЭП-733 и краски ХС-534.

В тех случаях, когда рабочие органы сельскохозяйственной техники для транспортирования и внесения минеральных удобрений подвержены не только коррозионному, но и абразивному воздействию, рекомендуется использовать гуммировочный состав на основе наирита марки НТ с наполнением из кварцевого песка в количестве 35 ... 40 % по массе. Такие покрытия можно наносить толстыми слоями без термической вулканизации. Их применение позволяет значительно увеличить срок эксплуатации машин и оборудования [1].

Для защиты от коррозии сельскохозяйственной авиационной техники, используемой для внесения на поля удобрений и гербицидов, целесообразно использовать эпоксидную порошковую краску П-ЭП-177 и пентапласт

марки А-2. Защита распылителей, пружин, корпуса, крыльчатки и других деталей позволяет повысить ресурс работы их деталей в 3 ... 5 раз.

Список литературы

1. **Белозерский Л. Н., Воронцов А. П., Буря А. И.** Исследование износо- и коррозионной стойкости гуммированных покрытий в минеральных удобрениях// Вопросы химии и химической технологии. 1982. № 68. С. 79—86.

2. **Диментам Л. Г.** Противокоррозионная защита складов минеральных удобрений// Монтажные и специальные строительные работы. Сер. IV: Противокоррозионные работы в строительстве. Научно-технический сборник ЦБНТИ Минхимпрома СССР, 1981. Вып. 7. С. 12.

3. **Новгородский В., Назаренко Л.** Защитные свойства цинковых покрытий// Сельское строительство. 1980. № 1. С. 24—25.

4. **Рекомендации по применению нетоксичного термопластичного ППП для защиты бетона в сооружениях для хранения кормов.** М.: ГипроНИИсельхоз, 1981. 12 с.

5. **Романова И. С., Жилина Г. С., Клищенко А. С.** Применение поверхностно-активных добавок для улучшения технологических свойств эмалей АС-182// Лакокрасочные материалы и их применение. 1980. № 1. С. 52—53.

6. **Ромашов В. Е., Северный А. Э., Четыркин В. П.** Окраска сельскохозяйственной техники при ремонте. М.: Колос, 1978. С. 58.

7. **Сакун Е. А., Луневич Т. Я.** Герметизация внутренней поверхности башенных хранилищ полистиленовой пленкой. Монтаж, пусконаладка и техническое обслуживание машин и оборудования на животноводческих фермах// Экспресс-информация Госкомсельхозтехники СССР. 1983. № 4. С. 8—9.

8. **Нормы проектирования// Строительные нормы и правила.** М.: Стройиздат, 1980. С. 22.

Глава 26

Материалы и покрытия для оборудования химической промышленности

26.1. Общие сведения о коррозионно-стойких материалах

Наибольшие потери от коррозии приходится на химическую промышленность. Причина заключается в высокой агрессивности сред, применении аппаратов сложной конфигурации, экстремальных условиях производства.

марки А-2. Защита распылителей, пружин, корпуса, крыльчатки и других деталей позволяет повысить ресурс работы их деталей в 3 ... 5 раз.

Список литературы

1. **Белозерский Л. Н., Воронцов А. П., Буря А. И.** Исследование износо- и коррозионной стойкости гуммированных покрытий в минеральных удобрениях// Вопросы химии и химической технологии. 1982. № 68. С. 79—86.

2. **Диментам Л. Г.** Противокоррозионная защита складов минеральных удобрений// Монтажные и специальные строительные работы. Сер. IV: Противокоррозионные работы в строительстве. Научно-технический сборник ЦБНТИ Минхимпрома СССР, 1981. Вып. 7. С. 12.

3. **Новгородский В., Назаренко Л.** Защитные свойства цинковых покрытий// Сельское строительство. 1980. № 1. С. 24—25.

4. **Рекомендации по применению нетоксичного термопластичного ППП для защиты бетона в сооружениях для хранения кормов.** М.: ГипроНИИсельхоз, 1981. 12 с.

5. **Романова И. С., Жилина Г. С., Клищенко А. С.** Применение поверхностно-активных добавок для улучшения технологических свойств эмалей АС-182// Лакокрасочные материалы и их применение. 1980. № 1. С. 52—53.

6. **Ромашов В. Е., Северный А. Э., Четыркин В. П.** Окраска сельскохозяйственной техники при ремонте. М.: Колос, 1978. С. 58.

7. **Сакун Е. А., Луневич Т. Я.** Герметизация внутренней поверхности башенных хранилищ полистиленовой пленкой. Монтаж, пусконаладка и техническое обслуживание машин и оборудования на животноводческих фермах// Экспресс-информация Госкомсельхозтехники СССР. 1983. № 4. С. 8—9.

8. **Нормы проектирования// Строительные нормы и правила.** М.: Стройиздат, 1980. С. 22.

Глава 26

Материалы и покрытия для оборудования химической промышленности

26.1. Общие сведения о коррозионно-стойких материалах

Наибольшие потери от коррозии приходится на химическую промышленность. Причина заключается в высокой агрессивности сред, применении аппаратов сложной конфигурации, экстремальных условиях производства.

Многообразие химических процессов требует расширенного, по сравнению с традиционным, ассортимента конструкционных материалов [3].

В последние годы разработан ряд хромистых сталей с пониженным содержанием углерода, хромомарганцовистых сталей с пониженным содержанием никеля (2 ... 4 %) и не содержащих никеля.

Большое внимание уделяется оборудованию из неметаллических материалов — фторуглеродных пластиков, бипластмасс, графитовых материалов, стекла, а также оборудованию, защищенному эмалированием.

В химическом машиностроении применяются стали: углеродистые, хромистые, хромоникелевые аустенитные, хромомарганцевые, хромомарганцевоникелевые, хромоникелевые, хромоникельмолибденовые аустенитно-ферритного класса, высоколегированные аустенитные, высокопрочные, коррозионно-стойкие сплавы на никелевой основе для высокоагрессивных сред, коррозионно-стойкие сплавы титана с молибденом, титана с палладием, сплавы на основе свинца и сплавы меди.

Состав и характеристика коррозионно-стойких сталей и сплавов на основе железа приведены в ГОСТ 5632—72 и справочной литературе [10, 11, 13].

Кроме того, в химическом машиностроении нашли применение неметаллические материалы на органической основе (пластмассы, лаки и клеи на основе конденсационных и полимеризационных смол, каучуки и резины, графитовые материалы) и неорганической основе (природные кислотоупорные, искусственные плавные силикатные, керамические кислотоупорные, вяжущие силикатные).

Термины, определения и обозначения пластмасс в технической литературе приведены в ГОСТ 24888—81. Сведения о них содержатся в специальной литературе [1, 5, 6].

В зависимости от химической природы полимера пластмассы можно разделить на 4 группы: на основе полимеров, полученных поликонденсацией и ступенчатой полимеризацией; на основе высокомолекулярных соединений, получаемых цепной полимеризацией; на основе химически модифицированных природных полимеров; на основе природных нефтяных асфальтов и смол.

По физико-механическим свойствам пластмассы делятся на термопласты и реактопласты. Термопласты — полимеры, постоянно сохраняющие способность к формованию при определенных температуре и давлении и теряющие эту способность после длительного термического воздействия. Реактопласты — пластмассы, способные формоваться при нагреве под давлением на определенной стадии производства и теряющие способность к формованию в результате термического воздействия.

26.2. Металлы и сплавы с повышенной коррозионной стойкостью

Низкоуглеродистые высоколегированные стали характеризуются пониженным, по сравнению со стабилизированными титаном или ниобием сталями, содержанием сульфидов, карбидов, нитридов; они обладают повышенной стойкостью к ножевой коррозии и коррозионному растрескиванию [14].

Экономнолегированные никелем хромистые стали, к которым относятся аустенитно-ферритные стали, имеют технологические свойства и область применения по рабочим температурам и давлению в соответствии с ОСТ 26-291—79 (табл. 26.1).

Освоено изготовление труб из стали 15X25T с повышенной пластичностью (22 %), коррозионной стойкостью выше, чем у сталей 08X13, и отсутствием трещин (ТУ 14-3-349—80). Более высокие пределы текучести малоникелевых и безникелевых сталей позволяют снизить металлоемкость аппаратов.

Малоуглеродистые безникелевые и малоникелевые стали, к которым относятся низкоуглеродистые хромистые ферритные стали с суммарным содержанием углерода и азота до 0,015 %, характеризуются коррозионной стойкостью, устойчивостью к коррозионному растрескиванию и межкристаллитной коррозии.

Их применяют для изготовления теплообменников, отпарных ректификационных колонн, резервуаров, трубопроводов, реакционной средой которых являются органические кислоты, вода, содержащая хлориды, горячие щелочи, мочевины.

Разработан метод электроискрового легирования хромистых сталей и титана катодными присадками палладия,

Таблица 26.1

**Область применения и рабочие параметры
экономнолегированных никелем сталей**

Сталь	Рабочие условия		Назначение
	Температура, °С	Давление, МПа	
08Х22Н6Т	—40 ... +300	Не ограничено	Для корпусов днищ, плоских фланцев и других деталей
08Х21Н6М2Т	—20 ... +30	2,5	То же
03Х13АГ20	—70 ... +300	2,5	»
07Х13АГ20	—70 ... +300	2,5	»
08Х13	—40 ... +550	0,07	Для корпусов днищ и других деталей толщиной до 13 мм, трубных решеток, плоских фланцев
08Х17Т, 15Х25Т (лист)	—20 ... +700	—	Для деталей внутренних устройств, не подлежащих контролю Госгортехнадзора
15Х25Т	0 ... +30	1,6	Для греющих камер выпарных аппаратов при соединении труб с трубной решеткой методом развальцовки

рутения, платины. Тонкий поверхностный слой (1 ... 20 мкм) катодных присадок на несколько порядков повышает стойкость сталей в горячих растворах кислот при расходе катодной присадки 1 г/м².

Метод электроискрового катодного легирования применим для защиты отдельных деталей аппаратов, внутренних поверхностей емкостей.

Хромомарганцовистые стали, в состав которых в качестве аустенитобразующего элемента входит марганец, применяют для изготовления оборудования в соответствии с ОСТ 26-291—79.

26.3. Фенопласты и фторопласты

Фенопласты — термомеханически обработанные композиции, состоящие из фенольных смол, наполнителей и различных добавок (отвердителей, смазывающих ве-

ществ). В химической промышленности применяются влагохимстойкие марки фенопластов — фаолиты, получаемые на основе фенолформальдегидной смолы и кислотостойкого наполнителя.

По сравнению с другими пластмассами фаолит обладает повышенной теплостойкостью и химической стойкостью в органических растворителях, сопротивлением к термошоку. Технология изготовления позволяет получать изделия крупных габаритов. К недостаткам относятся малая ударная вязкость, отсутствие эластичности. Фаолит (ТУ 6-05-1169—75) выпускают трех марок: А — наполнитель асбест, В — наполнитель тальк, Т — наполнитель графит.

Для защиты оборудования, изготовления аппаратов, труб применяют сырую фаолитовую массу на основе жидкой резольной фенолформальдегидной смолы и кислотостойкого наполнителя. Повышенную прочность получают при введении хризотилового асбеста. В качестве наполнителей применяют антофиллитовый асбест, графитовый порошок, кварцевый песок, тальк. В зависимости от назначения фаолитовая масса готовится при разном соотношении смолы и наполнителя. Фаолит выпускается в виде сырой массы, замазки, сырых и отвержденных листов. Последние получают методом каландрирования, экструзии, прессования.

Изделия из фаолита можно формовать при обычных температурах беспрессовым методом с последующим отверждением при температуре 60 ... 130 °С по 30-часовому режиму в полимеризационных камерах. К другим методам переработки сырой фаолитовой массы относятся прессование, контактное формование и выдавливание.

Трубы изготавливают из фаолита марок А, В, Т методом экструзии, формования, прессования. Внутреннюю и наружную поверхности труб покрывают бакелитовым лаком; торцы труб и фасонных частей к ним обрезают перпендикулярно оси. Соединяют трубы металлическими фланцами с прокладкой или склеивают фаолитовой замазкой. Из-за хрупкости материала не рекомендуется применение резьбовых муфт.

Фторопласты (фторлоны) — полимеры фторпроизводных этиленового ряда. Они характеризуются высокими термостойкостью, прочностью, диэлектрическими и ан-

трифрикционными свойствами, химической стойкостью при сохранении механических свойств [8].

При контакте полимеров с агрессивной средой наблюдаются явления сорбции и адсорбции. Сорбция вызывает ослабление межмолекулярных связей в полимере, адсорбция приводит к изменению значения поверхностной энергии на границе полимер—среда. В результате этих процессов, особенно при повышенной температуре и наличии нагрузки, могут изменяться механические, диэлектрические свойства полимеров, их адгезионная способность.

В неорганических средах (водных растворах солей, кислотах, окислителях, воде) изменение прочностных характеристик, даже при повышенных температурах, незначительно и не выходит за пределы $\pm 3\%$. Наибольшее влияние оказывают на прочностные и деформационные характеристики среды окислительного характера, например аммиак, органические среды, особенно ароматические углеводороды.

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) устойчив в агрессивных средах при температурах от -269 до $+260^\circ\text{C}$. Вступает во взаимодействие с расплавленными щелочными металлами, их комплексными соединениями с аммиаком, нафталином, пиридином, с трехфтористым хлором, газосборным фтором при 150°C ; выше 327°C набухает в жидких фторуглеродах (перфторкеросине); при 20°C набухает ($3 \dots 9\%$) в фторсодержащих газах; выше температуры 350°C реагирует со щелочноземельными металлами, их окислами и карбонатами, окислами некоторых металлов — свинца, кадмия, меди; при 400°C и выше может бурно реагировать с алюминием, магнием, титаном. Все другие виды фторопластов уступают по химической стойкости Ф-4.

Политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ), кроме указанных выше сред, набухает ($9 \dots 12\%$) в среде жидкого хлора, в тетраокиси азота (8%), нестойк в 100% -ном олеуме. В 98% -ной серной кислоте коэффициент стойкости по прочностным характеристикам равен $0,1$.

Поливинилфторид (ПВФ) стоек в большинстве неорганических кислот неокислительного типа, при комнатной температуре устойчив в обычных растворителях (углеводородах, хлорированных углеводородах). При $100 \dots 110^\circ\text{C}$ растворяется в полярных растворителях — ди-

метилформамиде (ДМФА), диметилсульфоксиде (ДМС), диметилацетамиде (ДМА), в высококипящих кетонах, тетраметилсульфоне (ТМС), мизитиле, дихлорбензофториде, *o*-хлорбензофториде, толуоле, ксилоле, диметилсебацinate, дибутиладипинате.

Поливинилиденфторид (ПВДФ) устойчив в агрессивных средах в интервале температур 20 ... 130 °С; растворяется при 35 ... 50 °С в аминах, ацетоне, ДМФА, ДМС, ДМАЦМ и ряде других полярных растворителей; нестоек в олеуме, дымящей серной кислоте, безводной уксусной кислоте.

Сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (ТФЭ—ГФП) по химической стойкости близок к ТФЭ. Нестоек в расплавах щелочных металлов, фторе при повышенных температурах, фторирующих агентах, например трехфтористом хлоре. В жидком и газообразном аммиаке предел прочности при растяжении составляет 60 ... 66 % от исходного.

Сополимер тетрафторэтилена с этиленом (ТФЭ—Э) нестоек в среде фтора. Стойкость в остальных средах представлена в табл. 26.2.

Сополимер тетрафторэтилена с винилиденфторидом (ТФЭ—ВДФ) при содержании ТФЭ не менее 50 % мол. нерастворим ни в одном из известных органических растворителей; при содержании 20 ... 35 % ТФЭ сополимер растворяется при комнатной температуре в ацетоне, метилэтилкетоне, набухает в сложных эфирах, в ДМФА.

Сополимер тетрафторэтилена с трифторэтиленом (ТФЭ—ТрФЭ) стоек к высококонцентрированным кислотам, щелочам, сильным окислителям. Более подробные сведения приведены в табл. 26.2.

Сополимер трифторхлорэтилена с этиленом (ТФХЭ—Э) применим для работы в среде перекиси водорода, сухого брома при комнатной температуре, 70 %-ной азотной кислоте, 18 %-ном растворе гипохлорита натрия до 50 °С, царской водки, 50 %-ного раствора хлористого железа, хлористой меди до 100 °С, в 37 %-ной соляной кислоте, 48 %-ной фтористоводородной кислоте, 98 %-ной серной кислоте, 50 %-ной хромовой кислоте, 50 %-ном растворе гидроокиси натрия до температур 120 ... 150 °С. При температуре кипения растворяется в циклогексаноне (156 °С), ДМФА (158 °С), декалине (185 °С).

Таблица 26.2

**Химическая стойкость фторопластов
(при температуре 20 ... 150 °С)**

Условные обозначения: В — вполне стойкие, С — стойкие, О — относительно стойкие, Н — нестойкие. В числителе приведена стойкость при комнатной температуре, в знаменателе — при повышенных температурах; прочерк означает отсутствие сведений.

Среда	ПТФЭ	ПТФХЭ	ПВФ	ПВДФ	ТФЭ—ГФП	ТФЭ—Э
	Ф-4, Ф-4Д, Ф-4ДМ, Ф-4НГД	Ф-3	Ф-1	Ф-2, Ф-2М, Ф-2Б	Ф-4МБ, Ф-4МБ-2, Ф-4МД	Ф-40, Ф-40Д
Вода и растворы солей	В	В	В	В	В	В
Основания	В	В	В—С	В—С	В	В
Кислоты слабые	В	В	В	В—С	В	В
» сильные	В	В	В	В—С	В	В
Кислоты концентрированные *	В	В	В	В—С	В	В
Окислители, исключая кислоты	В	В	—	В—С	В	В
Бензин, жидкое топливо	В	С	В	В	В	—
Углеводороды алифатические	В	В—С	В	В	В	В
ароматические	В	С	В	В—С	В	В
Галогенуглеводороды	В	О/Н	В	В—С	В	В
Кетоны	В	С/—	О—Н	—/Н	С	В
Эфиры простые	В	О/Н	С	С	В	В
» сложные	В	О/Н	С/О	Н	В	В
Спирты	В	В	В	В	В	В

Продолжение табл. 26.2

Среда	ТФЭ—ВДФ	ТФЭ—ТрФЭ	ТФХЭ—Э	ТФХЭ—ВДФ	ВДФ—ГФП
	Ф-42	Ф-4НА	Ф-30	Ф-23, Ф-32Л, Ф-3М	Ф-26Л, Ф-26, СКФ-26
Вода и растворы солей	В	В	В	В	В
Основания	В	В/С	В	В/—	В
Кислоты слабые	В	С—Н	В	В/—	В
» сильные	В	В/С	В	В	В; О **
Кислоты концентрированные *	В	В/С	В	В/—	В; О—Н **
Окислители, исключая кислоты	В	В	В/—	В	—
Бензин, жидкое топливо	В **	—	С	С	С; Н ***
Углеводороды алифатические	В **	В	—	В—С	В; С ***
ароматические	С **	В/С	С/—	С—О/—	С; С—Н/Н * О—Н ***
Галогенуглеводороды	С	В/С	—	С—О/—	О—Н ***
Кетоны	О—Н **	Н	С/—	С—О	Н
Эфиры простые	О—Н **	С	С/—	О—Н	О/Н
» сложные	О—Н	Н	С	О—Н	—
Спирты	В	В	В	С	С

* В кислотах окислительного типа стойкость ниже. ** — Стойкость при содержании ТФЭ более 50 %. *** — Стойкость СКФ-26.

Сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (ТФХЭ—ВФ) по химической стойкости близок к ПТФХЭ. Набухаемость выше в кетонах, сложных эфирах, ароматических и хлорированных углеводородах; сополимер растворяется в гексахлорбензоле. Фторопласт марки Ф-23 при повышенных температурах набухает в концентрированных кислотах.

Таблица 26.3

Изделия из фторопластов промышленных марок
для защиты химического оборудования

Фторопласт	Изделия область применения	Методы переработки
<p>ПТФЭ (Ф-4, Ф-4А, Ф-4АТ, Ф-4Д, Ф-4НТД)</p>	<p>Изготовление изделий простой формы (пластины, кольца, диски, стержни, втулки, пленки) и изделий простой и сложной формы точных размеров; толстостенные трубы, стержни сечением до 50 ... 60 мм неограниченной длины; тонкостенные трубы, полые бесшовные изделия различной конфигурации и габаритов (монолитные, пористые) из чистого фторопласта и композиций на его основе. Получение различных изделий изостатическим прессованием (Ф-4А), поршневой экструзией (Ф-4А, Ф-4АТ); изготовление шлангов. Изготовление суспензий (Ф-4НТД), препаратов «Смазка сухая», «Фторлон», применение в качестве наполнителя пластмасс, каучуков, изготовление сырой каландрированной ленты. Получение композиций с различными наполнителями (кокс, стекла, графит, дисульфид молибдена), в том числе методом сухого смешения.</p>	<p>Прессование со свободным спеканием; штамповка в горячей и холодной пресс-форме; механическая обработка заготовок</p> <p>Поршневая экструзия предварительно размолотого и термообработанного Ф-4; спекание труб, полученных намоткой пленки на оправку; изостатическое прессование (формование изделий с эластичной оболочкой непосредственно в форме без использования прессов)</p>
<p>ПТФХЭ (Ф-3, Ф-3М)</p>	<p>Изготовление пленок, лент, трубок и других фасонных изделий, материалов оптического назначения (Ф-3М). Получение суспензий для противокоррозионных покрытий при защите различного оборудования (емкостей, бункеров, контейнеров, смесителей, насосов, клапанов и др.). Пропитка стеклотканей, изготовление слоистых пластиков</p>	<p>Экструзия, литье под давлением, прессование, порошковое напыление</p>

Фторопласт	Изделия область применения	Методы переработки
ПВФ (Ф-1)	<p>Изготовление листов и пленок различных размеров, пленок для дублирующего слоя (пленки могут наноситься на неметаллические материалы — стекло, дерево, асбобетон, усиленные стекловолокном полиэфиром).</p> <p>Покрытия или облицовочный материал для труб, вентилях, реакторов, сушильных подносов; футерование емкостей, контейнеров, бочек (пленки склеиваются с металлами, фанерой, картоном, слоистыми пластиками)</p>	Прессование, формование, штамповка
ПВДФ (Ф-2, Ф-2М, Ф-2Б) ТФЭ—ГФП (Ф-4МБ, Ф-4МБ-2, Ф-4МБП — порошок, Ф-4МБ — по- рообразующий)	<p>Изготовление подшипников, трубопроводов. Конструкционный материал для проточной части центробежных насосов; облицовочный материал для футерования емкостей, насосов, кранов, заслонок, вентилях, фитингов; уплотнительный и прокладочный материал.</p> <p>Получение композиций с графитовыми наполнителями.</p> <p>Покрытия из суспензий, наносимые методом порошкового напыления на резервуары, автоклавы</p> <p>Пленки (экструзионные, строганные из заготовок), пластины, стержни, трубки, каркасы, трубки для теплообменной аппаратуры.</p> <p>Изготовление ректификационных колонн, насосов, труб, вентилях, клапанов, футеровочных плиток, уплотнений.</p> <p>Получение неокрашенных и окрашенных волокон, защитных покрытий</p>	<p>Прессование, штамповка литье под давлением, экструзия</p> <p>Покрытия наносят методом напыления; волокна получают формованием из расплавов</p>

Фторопласт	Изделия область применения	Методы переработки
ТФЭ—Э (Ф-40, Ф-40Б, Ф-40БМ, Ф-40Д, Ф-40ДП)	Изготовление конструкционных изделий (пленок, трубок, листов, стержней, уплотнений, прокладок, мембран, вентилях, гофрированных шлангов, полых изделий), тонкостенных и толстостенных изделий, деталей шестеренчатых насосов (корпусов, крыльчаток), деталей с формованным вкладышем, чехлов для датчиков, футерование оборудования.	Экструзия, литье под давлением, пресс-литье, ротационное формование, формование с раздувом
ТФЭ—ВФ (Ф-42, Ф-42НМ)	Получение защитных покрытий из суспензий, лакотканей Получение литевых изделий сложной конфигураций; футерование химического оборудования, изготовление волокна и пленок из раствора в ацетоне, прокладочных уплотнений и конструкционных деталей.	Прессование, литье под давлением, экструзия, пресс-литье (переработка не требует применения стабилизатора)
ТФХЭ—Э (Ф-30)	Получение лаков, эмалей, антифрикционных покрытий, лакотканей Футеровка емкостей листовым материалом с последующей сваркой.	Прессование, экструзия с раздувом, экструзия и литье под давлением
ТФХЭ—ВФ (Ф-3М, Ф-3М—дисперсионный)	Конструкционный материал для арматуры (\varnothing 50 мм, $p_{\text{раб}} = 0,59$ МПа; \varnothing 50 мм, $p_{\text{раб}} = 0,29$ МПа); изготовление химической посуды, спиралеобразных трубок \varnothing 3 ... 13 мм с различной толщиной стенки ($p_{\text{раб}} = 7$ МПа), фильтровальных тканей; получение концентрированных суспензий Изготовление пленок, лент, трубок, фасонных изделий, слонстых пластиков (сочетание пленки фторопласта Ф-3М с полиолефинами, тканями, фольгой), облицовочного материала для защиты емкостей, цистерн; покрытия для емкостей, труб, арматуры; концентрированные лаки	Экструзия, литье под давлением, порошковое напыление покрытий

Фторопласт	Изделия область применения	Методы переработки
Ф-32Л	Лаки, эмали влагозащитные, коррозионно-стойкие, антиадгезионные, экструзионные пленки, уплотнительные материалы, концентрированные латексы для пропитки тканей и придания им механической прочности и коррозионной стойкости	Экструзия, порошковое напыление покрытий
Ф-23	Компонент резиновой смеси и композиция с эпоксидными смолами	То же
СКФ-32	Получение резинотехнических изделий, работающих в среде растворителей, агрессивных средах в интервале температур $-20 \dots +200^{\circ}\text{C}$	Экструзия, порошковое напыление
ВДФ—ГФП (Ф-26)	Изготовление эластичных мембран, прокладок, емкостей, рукавов для транспортирования агрессивных сред, герметизация ткани фторлон (получение латекса ФЛТ-26), получение пленок, лаковых покрытий	То же
Фторкаучуки СКФ-26, СКФ-26НМ, СКФ-260НМ	Изготовление резинотехнических изделий (прокладок, уплотнений, уплотнительных колец, диафрагм), деталей насосов, сальников трубопроводов, транспортных лент, листового обкладочного материала; получение герметиков	»
ПТФЭ (Ф-50)	Изготовление пленок, листов, прокладок, мембран, облицовка труб, фитингов, вентиляей, колонн, емкостей; получение химической посуды, термостойких волокон, ганей Получение эластичных пленочных материалов, работающих в агрессивных средах, антикоррозионных и антиадгезионных покрытий; изготовление трубок, лент, волокон, производство универсального уплотнительного материала	Переработка из расплава. Изделия получают методом прессования, экструзии, литья под давлением Переработка прессованием, нанесение покрытий методом порошкового напыления

Сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом (ВДФ—ГФП) при содержании ГФП более 18 % мол. образует фторкаучуковые продукты СКФ-26. Ограничения в применении указаны в табл. 26.2.

Фторопласты применяются для футеровки труб, используемых для транспортирования агрессивных сред в широком диапазоне температур, изготовления деталей противокоррозионного назначения (поршневых колец, подшипников скольжения, фасонных частей к трубопроводам, сильфонов, компенсаторов, деталей химической аппаратуры с отбортовкой футеровки на фланцах) (табл. 26.3).

26.4. Углеродистые материалы

Углеродистые материалы характеризуются низкой плотностью, высокой химической стойкостью, сохранением прочности до температуры 2500 °С, сопротивлением термическим ударам. К недостаткам относятся хрупкость, низкая стойкость в окислительных средах, анизотропия физико-механических свойств, высокая пористость.

Прочность, жесткость, теплопроводность и электропроводность этих материалов высоки в направлениях, параллельных гексагональным плоскостям, и малы в перпендикулярном направлении [9].

Промышленные углеродистые материалы имеют открытые (сквозные) и закрытые (тупиковые) поры. Общая пористость (табл. 26.4) изменяется в интервале 5...50 %.

Уменьшения проницаемости углеродистых материалов можно добиться нанесением защитных покрытий; введением в сырье кремния, фосфора; уплотнением пропиткой органическими веществами с последующей термической обработкой; уплотнением пропиткой расплавами металлов или их солей; осаждением углерода из газовой фазы на поверхности изделия или в поры графита.

Углеродистые материалы классифицируются следующим образом.

Крупнозернистые углеродные материалы ГМЗ, ППГ, ПРОГ-2400, ВПП и др. Получают на основе нефтяного кокса. Пропиточным материалом служит нефтяной пек; после пропитки проходят термообработку. Марки ППГ, ВПП, ГТИ характеризуются повышенной плотностью.

Таблица 26.4

Характеристика пористой структуры углеграфитовых материалов

Марка графита	Открытая пористость, %	Коэффициент газопроницаемости, см ² /с	Ртутная порометрия	
			Удельный объем пор, см ³ /г	Преобладающий размер пор, нм
ГМЗ	21,0 ... 25,3	1,9 ... 7,8	0,10 ... 0,12	1778 ... 2512
ПРОГ-2400	21,0 ... 27,0	6,9	0,10 ... 0,15	4416 ... 7330
АРВ	30,0 ... 32,0	2,6 ... 2,8	0,17 ... 0,18	3758
МГ	—	—	0,14	3981
МПГ-6	14,6 ... 20,2	—	0,09	1412,5
ПГ-50	47,6	—	0,46 ... 0,49	3 981 ... 7 080
ВПП	9,8	16,0	0,05 ... 0,08	11 220 ... 8 912
МГ-1	26,4	—	0,12	4467

Мелкозернистые углеродные материалы МГ, МГ-1, АРВ-2. Получают методом холодного прессования с последующим обжигом и графитизацией.

Антифрикционные материалы АО-1500, АГ-1500, ЭГ-01, «Нигран», АФГМ. Получают на основе нефтяного кокса, каменноугольного пека с добавкой природного графита. В результате пропитки металлическими сплавами происходит повышение прочности, плотности, износостойкости. Графитофторопластовые изделия получают из искусственного графита и высокополимерного связующего.

Пиролитические графиты ПГВ, ПГН, ПГИ — поликристаллические материалы. Получают методом химического газофазного осаждения. Отличаются закрытой пористостью, газонепроницаемостью, равномерным распределением фаз, высокой чистотой, коррозионной стойкостью. Легирование бором, кремнием, цирконием позволяет получить материалы с хорошей межслоевой прочностью и сопротивлением к окислению.

Графиты, уплотненные пироуглеродом, ГМЗ-ПУ, ПГ-50-ПУ, ЭГ-0-ПУ. Уплотняют графит осаждением пироуглерода в порах изделия путем термического разложения газообразных углеводородов. В результате изделия приобретают эрозионную стойкость и прочность по сравнению с исходными [7].

Особо чистые графиты. Получают рафинированием активными газами конструкционных графитов: крупнозернистых (ГМЗ, ППГ, ЗОПГ), мелкозернистых (ППГ-6, МГ, МПГ-8) или рекристаллизованных (ГТМ) в процессе графитизации. Проходят повторную графитизацию. В результате поверхностного уплотнения пироуглеродом получают особо чистые высокопрочные графиты с защитным покрытием (МПГ-6У, МПГ-8У). Проницаемость графитов с защитным слоем на порядок понижается.

Пористые углеродные материалы ПГ-50, ВК-20, ВК-900. Получают при введении в шихту порообразующих добавок, испаряющихся при обжиге, графитизации (ПГ-50) или карбонизации пенопласта на основе фенолформальдегидной смолы (ВК-20, ВК-900).

Углеродные композиционные материалы УКМ-1 (композиция, образованная волокнистым наполнителем в виде углеграфитовой ткани УУТ-2 или ее аналогов и пироуглеродной матрицей), УКМ-2 (композиция на основе карбонизованного углепластика и пироуглеродной матрицы).

Импрегнированные графиты. Получают в результате пропитки графитов МПГ (мелкозернистый материал на основе искусственного графита), ЭГ (электродный графит) терморезактивными смолами — резольными фенолформальдегидной (ФФ), фурилофенолформальдегидной (ФФФ). Отечественной промышленностью выпускается графит следующих марок: МПГ-О-ФФ, МПГ-О-ФФФ; МПГ-Г-ФФ, МПГ-Г-ФФФ, ЭГ-ФФ, ЭГ-ФФФ, (О — обожженный, Г — графитизированный).

Графитопласты АТМ, АТМ-1Т (термообработанный). Конструкционные прессованные композиции на основе размолотого графита, фенолформальдегидной смолы, уротропина, стеариновой кислоты.

Разработан способ получения практически непроницаемого графита с повышенной пластичностью. Частицы графита подвергаются формованию без добавления полимерного связующего и термообработки [А. с. 767023 (СССР)]. Переработка — методом прессования или вальцеванием при температуре 15 ... 30 °С.

В импрегнированных графитах МПГ-6, МГ-1, ППГ применяют для пропитки ароматические ненасыщенные углеводороды — дивинилбензол, этилстирол, фуриловый

Таблица 26.5

Химическая стойкость углеграфитовых материалов

Характеристика	Потеря массы, %	Набухание, %	σ_p сж	σ_p и
Стойкий	До 3	До 5	До 15	До 20
Относительно стойкий	3 ... 5	5 ... 8	15 ... 20	20 ... 25
Нестойкий	Более 5	Более 8	Более 20	Более 25

спирт с последующей полимеризацией. Новый материал имеет газопроницаемость 10^{-6} см²/с, размер пор 0,28 ... 0,26 мкм, общую пористость 7,8 ... 8,8 % [12].

Критерием химической стойкости служит относительное изменение массы и механических показателей (табл. 26.5).

Проницаемость углеродных материалов зависит от физико-химических свойств среды (растворяющего действия по отношению к углероду и связующему, вязкости, температуры, давления), от структуры материала (наличия дефектов — пор, трещин в углеродном материале и связующем).

Углеграфитовые материалы подвержены окислению, могут образовывать слоистые соединения, растворяться в карбидообразующих металлах при повышенных температурах.

Окисление углеграфитовых материалов вызывают: кислород воздуха при температуре 400 °С; сильные кислоты и их смеси в присутствии окислителей ($H_2SO_4 + HNO_3 + HCl + H_2Cr_2O_7$; $H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7$; $HClO_4 + K_2Cr_2O_7$) при умеренных температурах; концентрированные сильные кислоты (H_2SO_4 ; H_3PO_4) при повышенных температурах. В результате взаимодействия образуется угольная кислота, поверхность материалов становится ноздреватой, а прочностные свойства значительно понижаются.

Наиболее высокая химическая стойкость у графитов, пропитанных фторопластом. Материал устойчив в большинстве агрессивных сред химических производств до температуры 230 °С.

Вследствие проникновения атомов, молекул, ионов между гексагональными плоскостями графита происходит образование слоистых соединений. В результате

увеличивается расстояние между углеродными атомами и происходит полное разрушение кристаллита по отдельным плоскостям.

Из углеграфитов изготавливают:

уплотнительные кольца, упорные и радиальные подшипники для химических агрегатов и насосов, футеровку химической аппаратуры, устойчивой в окислительных средах (из силицированного графита СГ-Т, СГ-П, СГ-М);

устройства для перемешивания расплавов, торцовые уплотнения, крыльчатки насосов, трубы, насадки для распыления абразивных химически активных сред (из боросилицированного графита);

нагреватели, контейнеры для работы в среде растворов и расплавов щелочных металлов, неорганических кислот при температуре кипения (из пиролитического графита);

уплотнительные материалы для высокоагрессивных сред, детали химической аппаратуры (из углеситалла);

нагревательные элементы, электроды электролизеров, фильтры из графитизированной ткани; эта ткань нашла также применение в качестве армирующего наполнителя в углепластиках; более широкое применение имеет графитизированная ткань с пироуглеродными или карбидными покрытиями [2];

детали теплообменной аппаратуры, колонны, футеровочные плитки, блоки, трубы, детали насосов (из импрегнированных графитов);

изделия любого профиля методом прессования в пресс-форме, вальцеванием при нормальной температуре, листовые (толщиной 0,2 ... 3 мм) и ленточные материалы (толщиной 0,1 ... 0,5 мм) с значительной пластичностью, антифрикционные и уплотнительные элементы для химической аппаратуры.

Углеродные волокна нашли применение в качестве армирующего компонента армированных пластмасс и при изготовлении фильтрующих материалов, работающих в агрессивных средах.

26.5. Применение стекла

Преимущество стеклянной аппаратуры заключается в высокой химической стойкости, сохранении чистоты продукта, меньшем зарастании стенок трубопроводов

продуктами коррозии и деструкции полимеров, сохранении теплопроводности, относительно низкой стоимости.

Основная область применения технического стекла в химической промышленности — изготовление трубопроводов. Стекланные трубы используют для гидро-, пневмо- и вакуумтранспортирования ряда агрессивных веществ в твердом, жидком и газообразном состоянии, в виде парожидкостных смесей, зернистых и порошковых продуктов. Прозрачность материала позволяет контролировать процесс.

Отечественной промышленностью химическая аппаратура, трубы и соединительные детали трубопроводов изготавливаются из алюмоборосиликатного стекла и не содержащего бора малощелочного стекла марки 13-в.

Стекланные изделия практически устойчивы во всех химически активных средах, за исключением плавиковой кислоты, фтористого водорода и кремнефтористоводородной кислоты. Скорость растворения стекла в щелочных средах несколько выше, чем в кислых.

Стекланные трубопроводы применяют в производствах каучука, ацетальдегида, изобутилена, наирита, катализаторов, присадок, синтетических смол, солей, кислот, химических реактивов, хлора и каустика, минеральных удобрений, неорганических продуктов и красителей, химического волокна (искусственного и синтетического), хлоркаучука, бутилкаучука, синтетических жирных кислот, минеральных масел; на линиях песчаной пульпы, в условиях нейтрализации сточных вод, а также при транспортировании под вакуумом агрессивных газов и обвязке аппаратуры.

Особенно эффективно применение стеклнной аппаратуры (трубопроводов и насосов) в производствах с повышенными требованиями к чистоте продукта и ограничениями по содержанию ионов металла (производство герметиков, суспензионного и эмульсионного поливинилхлорида).

Повышенной термостойкостью и химической стойкостью обладает кварцевое стекло, состоящее более чем на 96 % из кремнезема. Оно устойчивее в среде H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , CH_3COOH при 20 ... 200 °С, чем боросиликатное стекло и стекло 13-в.

Таблица 26.6

Виды соединений стеклянных труб

Тип трубы	Соединение	
	разъемное	неразъемное
С гладкими концами, с буртами	Болтовое фланцевое с резиновой прокладкой; материал фланцев — чугун, алюминий, пластмассы (волокнит ВЛ-1, ВЛ-2, асбоволокнит К-6, стеклопластик АГ-4С)	Сварное, клеевое (встык, встык с применением стеклянной муфты, встык с навивкой бандажей из ткани или стеклоткани, пропитанной смолами)
С гладкими концами	Универсальное фланцевое со стяжными резиновыми кольцами ($p \leq \leq 0,6$ МПа), Муфтовое: муфто-резьбовое; бочкообразной муфтой из резины, ПВХ, ПЭ, ПА; муфтой, армированной тканью ($p \leq \leq 0,8$ МПа); сальниковое (для малых D_y)	
С буртами	Болтовое фланцевое с вкладышами из твердой резины, асбеста, картона, пластмассы; между торцами труб — тонкая эластичная прокладка из асбеста, паронита, фторопласта	

Из непрозрачного кварцевого стекла изготовляют детали трубопроводов, арматуру; из прозрачного и особо чистого стекла — трубы.

Промышленностью выпускаются трубы с гладкими концами и буртами конической или сферической формы. Для технологических линий в химической промышленности предпочтительнее трубы с буртами, позволяющие работать при максимально высоком для стекла давлении. В табл. 26.6 приведены типы соединений стеклянных труб.

Соединение стеклянных труб с гладкими концами позволяет получить трубу со съёмным буртом. На поверх-

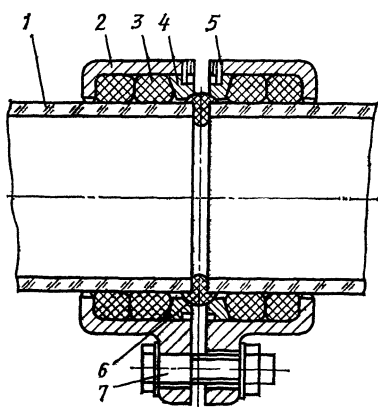


Рис. 26.1. Соединение стеклянных труб с гладкими концами:

1 — стеклянная труба, 2 — фланец; 3 — натяжное кольцо; 4 — опорно-натяжное кольцо, 5 — штифт, 6 — T-образная прокладка, 7 — болт, гайка, шайба

наличия резиновых деталей. Трубопроводы с буртами могут уплотняться более жесткими и тонкими прокладками (табл. 26.7), что позволяет использовать их при транспортировании сред с повышенными требованиями к плотности стыков.

Стеклянные трубы с коническими буртами присоединяются к металлическим трубам, арматуре и штуцерам насосов посредством приваренного к трубе металлического патрубка, выполненного в форме конического бурта (рис. 26.2).

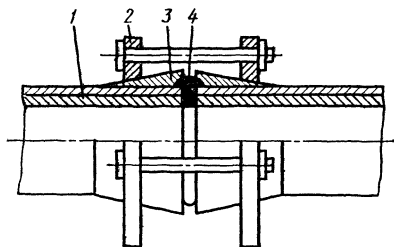


Рис. 26.2. Фланцевое соединение с пластмассовыми коническими буртами:

1 — стеклянная труба с оболочкой, 2 — накидные фланцы, 3 — приваренные бурты, 4 — упругая прокладка

ность стеклянной трубы надевают фланец, натяжные и опорно-натяжные кольца. С помощью специальной установки внутренняя полость фланца заполняется резиновыми кольцами, обеспечивающими плотную посадку фланца на стеклянную трубу (рис. 26.1).

При совмещении торцовых поверхностей фланца, опорно-натяжного кольца и трубы в отверстия фланца устанавливают штифты.

Трубопроводы с гладкими концами имеют ограниченные температурные пределы и давления из-за

Таблица 26.7

Допустимые удельные давления на прокладки трубопроводов с различными средами

Материал прокладки	Рабочая среда	Давление МПа	
		мини-мальное	макси-мальное
Резина листовая техническая: маслостойкая	Вода, рассол, нефть, бензин, мазут, масла	21	50
	с тканевыми прослойками Вода, рассол, конденсат	7	20
Картон прокладочный марок А и Б	Воздух, азот, жидкое топливо, смазочные масла, конденсат	14	56
Картон асбестовый со связующим толщиной, мм. 3,2 1,6 0,8	Горячие газы, газовые смеси, керосин, бензин	11,2	130
		25,9	130
		45,5	130
Асбестовая ткань прорезиненная трехслойная двухслойная однослойная	Нагретый воздух, спирты, аммиак, масла, бензин, слабые кислоты	15,4	
		20,3	
		25,9	
Паронит	Вода, пар, конденсат, рассол, бензин, мазут, газовые смеси, сырец метакриловой кислоты	15	130
Пробко-резиновые материалы	Вода, бензин, масла, конденсат, рассол, спирты, олифа	14	31,5
Фторопласт листовой толщиной, мм: 3,2 2,4 1,6 0,8	Большинство сред, кроме расплавленных щелочных металлов, трехфтористого хлора и элементарного хлора	11,2	130
		14,0	130
		25,9	130
		43,4	130

Материал прокладок должен обеспечивать их химическую стойкость и термостойкость в транспортируемых средах и средах, применяемых для промывки трубопроводов. Выбор материала прокладок проводится по ГОСТ 24188—80 и ГОСТ 24192—80

Наилучшими уплотнительными материалами благодаря эластичности остаются резины. Применяют марки резин 1024, ИРП-1225, на основе фторкаучука СКФ-32 и др. При повышенных температуре и давлении в трубопроводе используют резиновые прокладки с тканевыми прослойками, отличающиеся теплостойкостью и упругостью.

Практически во всех агрессивных средах в интервале температур $-30 \dots +140 \text{ }^\circ\text{C}$ устойчивы комбинированные прокладки — резина во фторопластовом чехле, фторопластовый материал ФУМ.

Для уплотнения поверхности изделий применяют прокладки типа шип—паз, Т-образной и бочкообразной форм.

Наличие защитной оболочки позволяет повысить рабочее давление стеклянных трубопроводов до 1,0 ... 1,6 МПа. Освоена технология изготовления труб из технического стекла с защитной оболочкой на основе стекловолоконистых наполнителей и модифицированных эпоксидных смол, термопластов. Разработана технология изготовления стеклянных труб с металлической защитной оболочкой. Она состоит из трехслойного покрытия. химически осажденного серебра, меди или никеля и основного слоя — железа толщиной до 1 мм, наносимого электрохимическим методом. Покрытие плотно прилегает к трубе. При растрескивании или разрушении стекла осколки остаются на оболочке.

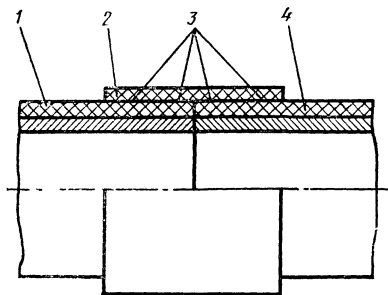


Рис. 26.3. Термомеханическое соединение стеклянных труб: 1, 4 — соединяемые трубы, 2 — муфта с «замороженными» деформациями, 3 — место сварки с защитной оболочкой трубы

Таблица 26.8

Стоимость трубопроводов

Материал трубопровода	Стоимость 1 м смонтированного трубопровода		Срок службы трубопровода по сравнению со стеклянным	Стоимость 1 м трубопровода с учетом срока эксплуатации	
	руб	относительная		руб	относительная
Стекло	7,54	1,0	1,0	7,54	1,0
Фаолит	8,75	1,2	0,2	43,75	5,8
Винипласт	5,34	0,7	0,2	26,70	3,5
Полиэтилен	7,82	1,0	0,2	39,10	5,1
Латунь	22,20	2,9	0,4	55,50	7,3
Медь луженая	16,10	2,1	0,4	40,27	5,3
Сталь коррозионно-стойкая	13,10	1,7	0,4	32,75	4,3
Свинец	17,10	2,3	0,4	42,75	5,6
Фарфор	10,50	1,4	1,0	10,54	1,4

Для высоконапорных трубопроводов с защитной оболочкой разработано термомеханическое соединение на основе термоуплотняющихся пластмассовых муфт (рис. 26.3).

В табл. 26.8 приведена стоимость трубопроводов.

26.6. Эмалирование

Эмалирование заключается в нанесении на металлическую поверхность силикатного покрытия с последующим закреплением его посредством термообработки. Покрытие при термообработке частично или полностью расплавляется.

Покрытия на основе эмалей устойчивы во всех средах, за исключением плавиковой и кремнефтористоводородной кислот; работают в широком диапазоне температур ($-30 \dots +300^\circ\text{C}$).

Эмали по своему назначению делятся на грунтовые и покровные. Грунтовыми эмалями покрывают поверхность изделия с целью компенсации механических напряжений, возникающих в системе металл—эмаль, и повышения прочности сцепления покрытия с подложкой. Покровную

эмаль наносят на грунтовую после обжига грунтовой эмали. В последние годы разработаны однослойные эмали, сочетающие свойства грунтовых и покровных.

Грунтовые эмали наносят на поверхность изделий шликерным (мокрым) способом, покровные эмали можно наносить пудровым (сухим) или шликерным методом. Пудровый метод применяют при эмалировании крупных изделий из чугуна, шликерный — при эмалировании стальных изделий и мелкого чугунного литья, изделий из цветных металлов. Общая толщина эмалевого покрытия при пудровом методе эмалирования 1 ... 2 мм, при шликерном — 0,1 ... 0,3 мм на тонкостенных и 1 ... 1,5 мм на толстостенных изделиях.

В состав эмалевых покрытий входят кремнезем (55 ... 65 %), окислы щелочных и щелочноземельных металлов, окислы бора, циркония, олова, титана, алюминия (15 ... 25 %).

Эмалевые покрытия подразделяются на кислотостойкие стеклоэмалевые, кислотощелочестойкие (универсальные), кислотостойкие стеклокристаллические, кислотощелочестойкие (универсальные) стеклокристаллические, композиционные, покрытия с повышенной электропроводностью, кратковременного действия (технологические).

В кислых средах эмали более устойчивы, чем в щелочных. При действии кислоты на покрытие в раствор переходят основные окислы, а на поверхности образуются кремнийсодержащие пленки. Высокой кислотостойкостью обладают покрытия, в состав которых входит 65 ... 70 % кремнезема.

От содержания кремнезема зависят и физико химические свойства пленок — плотность, толщина. На поверхности эмалей с высоким содержанием кремнезема получают тонкие пленки (1,0 ... 1,5 мм), которые обладают более высокими защитными свойствами. При недостаточном содержании кремнезема образуются толстые рыхлые пленки, проницаемые для водных растворов.

Устойчивость эмалей к кислотам повышается в следующем порядке при добавлении окислов: $K_2O \rightarrow Na_2O \rightarrow Li_2O \rightarrow PbO \rightarrow BaO \rightarrow MgO \rightarrow CaO \rightarrow ZnO \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow TiO_2 \rightarrow ZrO_2$.

Повышение щелочестойкости эмалевых покрытий достигается при увеличении содержания окислов циркония

и олова за счет кремнезема. Наиболее высокой щелочестойкостью обладают составы, содержащие ZrO_2 , SnO_2 в количестве 17,5 ... 32,5 % мас. Потеря массы этих стекол в растворах щелочи составляет 0,05 ... 0,3 %.

Химическая активность кислот по отношению к эмалям возрастает с увеличением константы диссоциации кислоты в следующем порядке: угольная — уксусная — молоч-

Таблица 26 9

Химическая стойкость аппаратурных эмалей в агрессивных средах при температуре кипения (В — вполне стойкий, С — стойкий, Н — нестойкий, М — малостойкий, О — ограниченно стойкий)

Среда	Концентрация, % вес	УЭС-200	УЭС-300	261	УЧ-200	25	1513Ц	54	Н-24	301-3П	143 (280) 54
HCl	5	С	С	—	—	О	В	В	В	—	В
	20	С	С	С	С	М	В	В	В	М	В
H ₂ SO ₄	5	В	В	—	В	—	В	В	В	С	В
	15	—	—	—	—	—	В	В	В	—	В
	20	С	С	—	В	—	—	—	—	—	—
	30	С	С	—	В	—	В	С	В	О	В
H ₃ PO ₄	90	—	—	—	—	—	О	—	О	—	—
	5	С	С	В	—	—	В	В	В	—	В
HNO ₃	20	С	С	В	В	—	В	В	В	—	В
	50	С	С	С	О	—	С	С	В	С	С
	5	В	В	—	—	—	—	—	—	—	—
H ₂ C ₂ O ₄	20	В	В	—	—	—	—	С	В	О	—
	50	—	—	—	—	—	В	В	В	—	—
	5	—	—	—	—	С	В	В	В	—	В
CH ₃ COOH	10	В	—	—	В	О	В	С	В	О	В
	50	В	—	—	В	С	—	—	—	—	—
NaOH, (T = 80 °C):	50	—	—	—	—	В	—	—	—	—	—
	pH = 14	4	С	С	Н	С	—	Н	Н	Н	—
	pH = 13	0,4	С	С	—	С	—	Н	Н	Н	—
	pH = 12	0,04	С	С	—	С	—	О	Н	—	—
	pH = 11	0,004	С	С	—	С	—	С	—	—	—
H ₂ O (дистиллированная)	—	В	В	О	С	О	В	О	О	С	—

Примечание. Срок службы покрытия для класса стойкости В — более 10 лет, С — 5 ... 10 лет, О — 2 ... 5 лет, М — 1 ... 2 года, Н — менее года.

Таблица 26.10

Влияние среды на допустимые температуры эксплуатации стеклоэмалей

Условия работы	Допустимая температура, °С, для эмали					
	54	1513Ц	УЭС-200	УЧ-200	УЧ-250	УЭС-300
Нейтральная среда	230 ... 250	250	230	200	250	300
20 %-ная HCl	—	130	120	130	—	—
90 %-ная H ₂ SO ₄	—	250	230	200	—	—
Кислая среда	—	—	—	—	250	300
Раствор NaOH:						
pH = 8 ... 10	—	—	—	150	150	155
pH = 12	—	115	110	110	—	—
pH = 14	—	85	80	80	80	80

ная — винная — лимонная — щавелевая. Наиболее агрессивна по отношению к эмалевым покрытиям плавиковая кислота, так как она растворяет кремнезем и препятствует образованию защитной пленки.

При повышенных температурах и кипении избирательное выщелачивание эмали вызывает вода. Степень выщелачивания зависит от содержания окислов в покрытии.

Наиболее высокими эксплуатационными качествами обладают универсальные стеклоэмали УЭС-300 (для сталей) и УЧ-250 (для чугунов). Термомеханические свойства эмалей улучшены благодаря увеличению содержания оксида кобальта и введению наполнителей в шликер. Разработанный состав эмалей позволяет проводить нагрев аппарата со скоростью 4 ... 5 °С/мин и выдерживать термоудар до 120 °С. В табл. 26.9 представлена химическая стойкость стеклоэмалей промышленных марок, в табл. 26.10 — температурные пределы эксплуатации в зависимости от состава среды.

Оценка химической стойкости эмалевых покрытий производится по пятибалльной системе: условное обозначение В (скорость растворения 0,1 мм/год); С (0,1 ... 0,2); О (0,2 ... 0,5); М (0,5 ... 1); Н (>1).

Срок службы стальной эмалированной химической аппаратуры в соляной кислоте разной концентрации при

Таблица 26.11

Свойства и область применения промышленных стеклоэмалевых покрытий

Эмаль	Вид покрытия	Кислотостойкость, мг/см ²	Щелочестойкость, мг/см ²	Прочность на удар, Дж	Термостойкость, °С	Область применения
1513Ц	Кислотощелочестойкое	0,05 ... 0,10	0,11 ... 0,12	6 ... 8	250 ... 280	Стальная химическая аппаратура вместимостью до 50 м ³ и комплектующие детали к ней
261	Кислотостойкое с повышенной щелочестойкостью	0,03 ... 0,08	0,5 ... 0,7	6 ... 8	200 ... 220	Стальная химическая аппаратура (в том числе из стали 08X18H10T)
УЭС-200	Универсальное кислотощелочестойкое	0,05 ... 0,11	0,15 ... 0,27	5 ... 6	120 ... 230	Стальная химическая аппаратура
163	Кислотостойкое	0,05	0,6 ... 0,8	5 ... 6	300 ... 320	Стальная химическая аппаратура, предназначенная для работы при высоком давлении
УЭС-300	Универсальное кислотощелочестойкое	0,02 ... 0,08	0,15 ... 0,10	6 ... 9	300	Стальная химическая аппаратура

Продолжение табл. 26.11

Эмаль	Вид покрытия	Кислотостойкость, мг/см ²	Щелочестойкость, мг/см ²	Прочность на удар, Дж	Термостойкость °С	Область применения
<u>143 (280)-15</u> 54	Кислотостойкое композитное	0,04 ... 0,06	1 ... 1,2	6 ... 7	300 ... 310	Стальная аппаратура, более устойчивая к резким перепадам температур
301-3П	Кислотостойкое легкоплавкое	0,12 ... 0,2	—	4 ... 5	200 ... 240	Стальная химическая аппаратура для сред с пониженной агрессивностью
УЧ-200	Универсальное кислотощелочестойкое	0,08 ... 0,10	0,3 ... 0,4	5 ... 6	200	Чугунная химическая аппаратура
УЧ-250	То же	0,08 ... 0,10	0,10 ... 0,15	5 ... 6	250	То же
25/А-32	Кислотощелочестойкое	0,061	0,32	9	260 ... 280	Защита внутренней поверхности труб, фасонных соединительных деталей (тройников, отводов, вставок, переходов) с приваренными фланцами

температуре до 100 °С составляет 3 года, при температуре 101 ... 160 °С — 1,4 года; чугунная аппаратура при температуре 101 ... 160 °С в этой среде может эксплуатироваться до 2 лет. В серной кислоте различной концентрации при температуре 100 °С стальная аппаратура работает в среднем 4,3 года, чугунная — 5,1 лет; при температуре 101 ... 160 °С срок службы стальной аппаратуры составляет 2,1 года. В нейтральных средах при температуре 0 ... 100 °С стальная и чугунная аппаратура работает 9 и 12 лет соответственно. Области применения стекломалей приведены в табл. 26.11.

26.7. Стеклокристаллические и композиционные покрытия

Стеклокристаллические покрытия представляют собой тонкий слой частично закристаллизованного стекла. Особенностью технологического процесса по сравнению с получением стекломалевого покрытия является проведение дополнительной термообработки с целью кристаллизации. Во избежание образования трещин направленную кристаллизацию проводят в условиях, при которых покрытие находится в расплавленном состоянии. Образование плотного защитного покрытия и его стеклокристаллической структуры происходит одновременно, что улучшает термомеханические свойства защитного слоя.

Стеклокристаллические покрытия превосходят стекломалевого по устойчивости к механическим воздействиям, абразивному износу и термомеханическим свойствам — способности выдерживать относительно высокие перепады температур и скорости нагрева. Недостатком является сложность технологического процесса формирования покрытия и, как следствие этого, ограниченное применение для защиты крупногабаритной аппаратуры.

При контакте с агрессивными средами стеклокристаллические покрытия подвергаются химическому (путем реакции обмена) и физическому (унос средой кристаллической составляющей) видам разрушения. В результате обменных реакций в раствор переходят такие компоненты покрытия, как литий, натрий, кальций, алюминий, бор. Скорость растворения в кислых средах 0,1 ... 0,5 мг/см², в щелочных 0,4 мг/см².

Таблица 26.12

Скорость растворения безгрунтовых покрытий 10-1, К-17

Среда	Температура, °C	Скорость растворения, мм/год	
		10-1	К-17
20 %-ная HCl	110	0,35	0,06
30 %-ная H ₂ SO ₄	108	0,06	0,04
20 %-ная HNO ₃	104	0,06	0,04
20 %-ная H ₃ PO ₄	104	0,03	—
50 %-ная H ₃ PO ₄	108	—	0,06
80 %-ная H ₃ PO ₄	140	0,98	—
9 %-ная HOOCOOH	102	0,05	0,04
Дистиллированная H ₂ O	100	0,26	0,27

Разработаны специальные стеклокристаллические покрытия для оборудования из стали 12X18H10T, которые можно эксплуатировать 1000 ч и более при температуре 500 °C в расплавах щелочных металлов, при воздействии проникающей радиации. Покрытия наносят на предварительно подготовленную окисленную поверхность без грунтового подслоя. Необходима дополнительная термическая обработка в течение 1 ... 2 ч.

Стеклоэмалевые безгрунтовые покрытия 10-1, К-17 предназначены для стали 08X18H10T. Их химическая стойкость приведена в табл. 26.12.

Оба покрытия устойчивы в парах йода, йодистого натрия, йодистого калия, йодистого цезия, хлоридов редких металлов.

Композиционное покрытие УЭСК-300 получают последовательным наплавлением на металлическую поверхность стеклокристаллической и стекловидной эмалей.

В качестве химически стойкого слоя используют стеклосмэмали 1513Ц, УЭС-200. Химическая и термическая стойкость обусловлены высокой температурой начала размягчения, наличием в покрытии тугоплавких кристаллических фаз BaO·2SiO₂, Cr₂O₃, α-кварца, термической стабильностью стекловидной и стеклокристаллической составляющих. Термомеханические свойства покрытия обеспечиваются стеклокристаллической эмалью 122 при условии нанесения не менее трех-четырех слоев. Общая тол-

Таблица 26.13

Свойства стеклокристаллических и композиционных покрытий

Показатель	81	11-12	122	СТ-14	УЭСК-300
Микротвердость, МПа	—	—	7000 ... 8000	6500 ... 6700	—
Прочность на удар, Дж (по ОСТ 26-0-1—70)	8 ... 10	До 10	8 ... 12	11 ... 12	9 ... 11
Термостойкость, °С	420 ... 470	460 ... 480	400 ... 480	480	410
Температурный коэф- фициент линейного расширения $\alpha \cdot 10^7$, °С ⁻¹	110	90 ... 95	110 ... 117	110 ... 120	—
Допустимая скорость нагрева, °С/мин	3 ... 6	—	3 ... 6	3	—

Таблица 26.14

Химическая стойкость стеклокристаллических
и композиционных покрытий

Среда	Стеклокристаллические			Среда	Композиционные		
	122	СТ-14	УЭСК-300		122	СТ-14	УЭСК-300
HCl:				HNO ₃			
5 %-ная	О	В	С	5 %-ная	В	—	В
20 %-ная	О	С	—	20 %-ная	О	—	В
H ₂ SO ₄ :				CH ₃ COOH:			
5 %-ная	В	В	В	10 %-ная	В	—	В
15 %-ная	О	В	—	50 %-ная	В	—	—
36 %-ная	О	В	С	100 %-ная	В	—	—
H ₃ PO ₄ :				NaOH:			
5 %-ная	С	В	—	0,004 %-ная	Н	Н	О
20 %-ная	С	В	С	(80 °С)	(80 °С)	(80 °С)	(80 °С)
50 %-ная	С	В	С	0,04 %-ная	Н	Н	О
				(80 °С)	(80 °С)	(80 °С)	(80 °С)

щина покрытия каждой эмалью определяется свойствами композиции в целом.

Данные химической стойкости покрытий приведены в табл. 26.13 и 26.14.

Стеклокристаллические покрытия 11-12, 81 рекомендуются для защиты химического оборудования; 122 — для защиты реакционной аппаратуры вместимостью до 6,3 м³ и комплектующих к ней, крупногабаритной аппаратуры вместимостью до 25 м³; покрытие СТ-14 рекомендуется для химической аппаратуры объемом до 25 м³. Композиционное покрытие УЭСК-300 применяется для защиты химической аппаратуры вместимостью до 3,2 м³.

Список литературы

1. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 295 с.
2. Защита от коррозии в химической промышленности. М.: ВНИИХ, НИИТЭхим, 1982. 132 с.
3. Колотыркин Я. М., Агафонова Н. Н., Залкинд Ц. И. Научно-технические прогнозы в области коррозии. М.: НИИТЭхим, 1982. 59 с.
4. Коррозионная стойкость реакторных материалов: Справочник/Под ред. В. Г. Герасимова. М.: Атомиздат, 1980. 508 с.
5. Манин В. Н., Громов А. Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980. С. 110, 226.
6. Моисеев Ю. В., Зайков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979. 288 с.
7. Набоков В. С., Антонов А. Н., Фиалков В. А. Получение высокоплотных графитов. Противокоррозионная защита в химической промышленности. М.: ВНИИК, НИИТЭхим, 1983. 145 с.
8. Паншин Ю. А., Машкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 230 с.
9. Рогайлин М. И., Чалых Е. Ф. Справочник по углеграфитовым материалам. М.: Химия, 1974. 208 с.
10. Рячев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. М.: Мир, 1982. 519 с.
11. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов: Справочник. Л.: Химия, 1975. 408 с.
12. Свойства конструкционных материалов на основе углерода/Под ред. В. П. Соседова. М.: Metallургия, 1975. 335 с.
13. Туфанов Д. Г. Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов. М.: Metallургия, 1982. 352 с.
14. Ульянин Е. А. Коррозионно-стойкие стали и сплавы: Справочник. М.: Metallургия, 1980. 208 с.

Глава 27

Коррозия и защита строительных сооружений

Технически проблема защиты стальных строительных конструкций от коррозии практически решена. Для разных условий эксплуатации разработаны системы лакокрасочных, металлизационных и металлизационно-лакокрасочных покрытий. Общие указания по защите изложены в СНиП III-23—76, СНиП II-28—73 и ряде ГОСТов.

27.1. Модели коррозионного процесса

Натурные обследования металлоконструкций промышленных зданий, эксплуатируемых в различных по степени агрессивности средах, и статистические данные позволили установить, что коррозионный износ удовлетворительно описывается показательной функцией [1]

$$P = A\tau^n, \quad (1)$$

где P — коррозионные потери, мм; A и n — постоянные параметры; τ — время, лет.

Показатель степени n во всех исследованных средах для конструкций из стали Ст3 близок к 1/3, а коэффициент A возрастает от 0,08 (слабоагрессивная среда) до 0,45 (сильноагрессивная среда). Учитывая эту закономерность, а также такие факторы, как вероятностный характер коррозии и неравномерность разрушения по периметру сечения элементов, можно прогнозировать изменение несущей способности металлоконструкций в процессе эксплуатации, что особенно необходимо при реконструкции действующих предприятий и оценке пригодности сооружений к дальнейшей эксплуатации.

Установлена также формула [2] для определения срока службы в годах (τ) цинковых покрытий на тонколистовой стали на металлургических заводах:

$$\tau = M_0 \pm v_{cp} v_f W_0 W_v, \quad (2)$$

где M_0 — среднее значение исходной толщины цинкового покрытия; W_0 — коэффициент вариации исходной тол-

щины; v_{cp} — среднее значение скорости коррозии цинкового покрытия; W_b — коэффициент вариации скорости коррозии; v_F — значение скорости коррозии в выбранной точке.

Значения M_0 и W_0 для листов стали с цинковым покрытием толщиной класса 1 (по ГОСТ 14918—80) могут быть приняты равными 25 мкм и 0,1 соответственно.

На значения v_{cp} большое влияние оказывают сернистый газ, конденсация водяных паров на поверхности цинкового покрытия, а также отложения магнетитовой пыли, которая является катодом по отношению к цинку.

Для наружных поверхностей стен зависимость v_{cp} от максимальной концентрации сернистого газа в воздухе K_{SO_2} при низкой влажности можно представить в виде

$$v_{cp} = 0,2 + 1,2 \sqrt{K_{SO_2}}. \quad (3)$$

Для внутренней поверхности стен и покрытий в зданиях с повышенным тепловыделением, расположенных в сухой зоне, эта зависимость принимает вид

$$v_{cp} = 2 + 0,4K_{SO_2}. \quad (4)$$

Испытания показали, что скорость коррозии цинковых покрытий с различной исходной толщиной (15 ... 60 мкм) мало зависит от толщины, несмотря на различия в фазовом составе покрытия. Установлено также, что цинковые покрытия корродируют практически с постоянной скоростью. Значение W_b изменяется в пределах 0,15 ... 0,25. Для практических расчетов его можно принимать равным 0,2. Значение v_F равно 0,67.

Расчеты по формуле (2) показали, что в неагрессивной среде срок службы цинкового покрытия толщиной класса 1 составляет не менее 35 лет, а для покрытий толщиной класса 2 ($M_0 = 12$ мкм) такая долговечность может быть обеспечена в неагрессивных средах внутри отапливаемых зданий с относительной влажностью воздуха не более 60 % и содержанием сернистого газа до 0,5 мг/м³ (группа газов А).

Целесообразно выделить условия эксплуатации конструкций на открытом воздухе при низкой влажности с концентрацией сернистого газа менее 0,5 мг/м³. В этих условиях срок службы цинкового покрытия толщиной

класса I на вертикальной поверхности стен составляет 25 ... 30 лет, что позволяет применять их без дополнительной защиты.

27.2. Рациональное проектирование

Устойчивость металлических конструкций к коррозии обуславливается не только видом металла, но и конструктивной формой. Поэтому мероприятия по защите строительных конструкций от коррозии должны быть предусмотрены еще на стадии проектирования путем выбора конструктивных форм. Элементы конструкции следует проектировать так, чтобы на них можно было периодически возобновлять защитные покрытия. Если это требование выполнить невозможно, то должна быть предусмотрена такая защита, которая обеспечит проектный срок эксплуатации конструкции.

При проектировании конструктивной формы необходимо учитывать, что на элементах конструкций не должны скапливаться пыль, застаиваться жидкость и газы; использоваться составные сечения из уголков и швеллеров, в которых образуются щели, недоступные для возобновления защитных покрытий в них; места с резкими искривлениями (острые ребра), так как на них лакокрасочные и другие защитные покрытия труднее сформировать, а образовавшееся покрытие быстрее разрушается. Кроме того, конструкции должны быть как можно более обтекаемыми и хорошо продуваемыми ветром.

Надо иметь в виду, что целесообразно применять трубчатые профили, которые имеют меньшую площадь: их легче окрашивать, а долговечность ЛКП на внешней поверхности трубы выше, чем на плоской поверхности прокатных профилей. Следует исключать контакты поверхностей, а в случае невозможности этого — предусмотреть изоляцию мест контакта; надо правильно выбирать материал для заклепок (с учетом их электродного потенциала), знать принципы их постановки и защиты.

27.3. Лакокрасочные покрытия

Основным методом защиты от коррозии стальных строительных конструкций является нанесение ЛКП, которые в зависимости от условий эксплуатации подраз-

деляют на стойкие к воздействию климатических факторов и стойкие в особых средах. Условия эксплуатации классифицируются: У — умеренный климат; УХЛ — умеренный и холодный; ХЛ — холодный; ТВ — тропический влажный; ТС — тропический сухой; Т — тропический; О — любой, кроме очень холодного; М — умеренный морской; ТМ — тропический морской; ОМ — тропический морской и умеренно холодный; В — любой.

Кроме этой классификации, имеется понятие «категория изделий», которым пользуются для указания мест размещения изделий при продолжительной эксплуатации: категория 1 — на открытом воздухе; категория 2 — под навесом или в неотапливаемых помещениях; категория 3 — в помещениях с теплоизолирующими, но неотапливаемыми ограждениями; категория 4 — в закрытых отапливаемых помещениях; категория 5 — в помещениях с повышенной влажностью (подвалы, шахты и т. д.).

Классификация покрытий, стойких в особых средах, приведена в табл. 27.1.

Среди лакокрасочных материалов различают грунтовки, эмали, лаки, краски, порошковые краски, шпатлевки. Каждому лакокрасочному материалу соответствует определенное условное обозначение, обычно состоящее из пяти групп знаков

ЛКП наносят кистью, валиком, пневматическим распылителем, безвоздушным распылением, в электростатическом поле, электрофорезом, автофорезом, напылением порошковых композиций.

Окрашивание кистью применяют при небольшом объеме работ. Оно трудоемко, но позволяет экономно расходовать лакокрасочный материал.

Окрашивание валиком производят при нанесении покрытий на плоские поверхности.

Окрашивание пневматическим распылением производят краскораспылителями различных типов (табл. 27.2).

Окрашивание безвоздушным распылением основано на дроблении лакокрасочного материала при выходе его с большой скоростью из сопла за счет перепада давления. По сравнению с пневматическим методом безвоздушное распыление позволяет: снизить расход лакокрасочного материала на 20 ... 30 % за счет уменьшения потерь на туманообразование; уменьшить расход растворителей на

Таблица 27.1

Классификация ЛКП, стойких в особых средах

Покрытие	Среда или воздействующий фактор	Обозначение условия эксплуатации
Водостойкое	Морская, пресная вода и ее пары	4
	Пресная вода и ее пары	4/1
	Морская вода	4/2
Специальное	Рентгеновские и другие виды излучений, глубокий холод, открытое пламя, биологические воздействия и др.	5
	Минеральные масла и смазки, бензин, керосин и другие нефтепродукты	6
Маслобензостойкое	Минеральные масла и смазки	6/1
Маслостойкое	Бензин, керосин и другие нефтепродукты	6/2
Химически стойкое	Различные химические реагенты	7
	Агрессивные газы, пары и жидкости	7/1
	Растворы кислот	7/2
	Растворы щелочей	7/3
Термостойкое	Повышенная температура (60 ... 500 °С)	8
Электроизоляционное	Электрический ток, коронные и бо- верхностные разряды	9

Примечание. К обозначению условий эксплуатации термостойких и электроизоляционных покрытий добавляют значение предельной температуры в градусах Цельсия, например 8₁₆₀ °С, 9₂₀₀ °С. При необходимости значение предельной температуры добавляют в обозначение условий эксплуатации других покрытий, например 460 °С. 6/1150 °С.

Таблица 27.2

Техническая характеристика краскораспылителя

Краскораспылитель	Производительность, м ² /ч	Расход воздуха, м ³ /ч	Давление, МПа		Масса, кг
			воздуха	на краску	
СО-19А	60	24	0,2	—	0,65
СО-43	50 ... 600	30	0,4 ... 0,5	0,15 ... 0,30	1,3
СО-71	400	20	0,3 ... 0,4	—	0,75
СО-44А	50	50	2	—	0,5
С-592	75	16	0,3	0,2	0,7
СО-6А	18	2,4	0,2 ... 0,3	—	0,36
КРУ-1	27 ... 30	6 ... 11	0,4 ... 0,5	0,12 ... 0,20	0,56

Таблица 27.3

Техническая характеристика установок безвоздушного распыления

Параметр	«Радуга 0,63»	«Радуга 12»	«Радуга 20»	«Факел»	УБРХ-1М	«Виза»
Производительность, кг/ч	36	72	120	42	72	60
Давление на лакокрасочный материал, МПа	20	20	20	16	19	10 ... 16
Объем бака для краски, л	30	30	50	—	—	26
Длина шлангов, м	15	15	15	15	8 ... 10	5
Масса, кг	22,5	28	60	16	50	21

15 ... 25 %, так как можно распылять более вязкие материалы; увеличить производительность труда в 1,5 ... 3 раза, поскольку можно уменьшить число слоев покрытия; улучшить санитарно-гигиенические условия труда, так как уменьшается загрязнение атмосферы вредными веществами.

Лакокрасочные материалы, содержащие цемент, песок, каменную муку, алюминиевую пудру, большое количество мела, для нанесения агрегатами безвоздушного распыления непригодны.

Металлоконструкции, изготовленные из узких профилей (перила, сетки, стержни, трубы малых диаметров, оконные переплеты) окрашивать этим методом нецелесообразно из-за больших потерь лакокрасочного материала.

Характеристика установок безвоздушного распыления приведена в табл. 27.3.

Окрашивание в электростатическом поле может быть использовано для нанесения покрытий на металлические конструкции, а также неметаллические изделия, поверхностям которых придана электропроводимость. Этот метод экономичнее предыдущих. Для него пригодны лакокрасочные материалы, удельное объемное сопротивление которых $5 \cdot 10^6 \dots 5 \cdot 10^7$ Ом·см, диэлектрическая проницаемость при частоте 50 Гц 6 ... 11 и вязкость (по вискозиметру ВЗ-4) не более 30 с. Для разведения лакокрасочных материалов до рабочей вязкости используют разбавители для электроокраски типа РЭ (ГОСТ 18187—72).

Таблица 27.4

Характеристика установок электроокраски

Параметр	УРЭГ	УЭРЦ-4, УЭРЦ-5	«Хэндспрей»	УГЭР
Производительность, кг/ч	30	3 ... 15	—	18 ... 36
Потребляемая мощность, кВт	0,1	250	150	50
Напряжение на выходе, кВ	8 ... 14	90 ± 10	80	60
Масса установки, кг	0,5	90 ... 95	—	50

Для электростатического окрашивания металлических строительных конструкций применяют установки УРЭГ-1, УРЭГ-2 и др.

Характеристика установок для электростатического окрашивания приведена в табл. 27.4.

Электрофорез заключается в отложении на поверхности электрически заряженного изделия ЛКП из водной лакокрасочной системы, в которой пленкообразователь является водорастворимым полимером

Электрофоретическим способом можно нанести на изделие только один слой — грунтовочный. В настоящее время этим способом окрашивают в основном изделия машиностроения, автомобилестроения (кузова автомашин, рамы, колеса и т. п.) и отдельные элементы строительных металлоконструкций. Метод требует специальных материалов (грунтовок для электрофореза) и оборудования.

Автофорез отличается от электрофореза тем, что поверхность изделия под ЛКП электрически не заряжена.

Механизм формирования покрытия при этом способе окрашивания заключается в потере растворимости пленкообразователем вследствие взаимодействия с ионами металла, образующимися под действием композиции для автофореза.

Метод нанесения ЛКП напылением порошковых композиций более совершенен и производителен. Известно около 20 вариантов этого метода, которые условно можно разделить на три группы: порошок напыляется на изделие, нагретое выше температуры плавления краски; на изделие напыляются предварительно заряженные ча-

стицы порошка; на изделие напыляются расплавленные частицы порошка.

Первая группа включает напыление в псевдооживленном слое, пневматическое распыление, центробежное распыление, вихревое напыление.

Вторая группа включает пневмоэлектростатическое распыление, напыление в ионизированном кипящем слое, комбинированное электростатическое распыление и электризацию частиц краски (частицы порошковой краски приобретают заряд за счет трения воздушно-порошковой смеси о внутренние стенки шлангов, по которым она транспортируется к распылителям)

Применение этого метода упрощает конструкцию распылителей и процесс нанесения, сокращает стоимость применяемого оборудования и производственные площади, повышает безопасность эксплуатации установок.

Третья группа включает газопламенное напыление и плазменное распыление.

Технология нанесения покрытий из порошковых красок предполагает следующие операции: подготовку краски к напылению; подготовку поверхности изделия; изолирование мест, не подлежащих напылению; грунтование; предварительный нагрев изделия; нанесение краски; оплавление слоя; охлаждение покрытия; контроль

Изделия, на которые предполагается нанесение покрытия из порошковых красок, должны выдерживать нагрев во время процесса напыления, их поверхности не должны иметь дефектов и зазоров более 0,05 мм

Для подготовки поверхности к нанесению ЛКП рекомендованы обезжиривающие составы: состав 1 — триэтиламин (5 .. 10 г/л), неионное поверхностно-активное вещество ОП-7 (5 .. 10 г/л), нитрит натрия (0,5 .. 1 г/л); состав 2 — ЭК-1-5-100 с пониженной горючестью и токсичностью (НПО «Лакокраспокрытие», Хотьково).

При защите металлоконструкций модификаторами коррозии на основе фосфорной кислоты целесообразно использование обезжиривающе-фосфатирующих композиций, например: фосфорная кислота — 15 .. 20 г/л, синтанол ДС-10 — 5 .. 10 г/л.

Очистку металлоконструкций от продуктов коррозии производят с помощью травящих ингибированных паст (табл. 27.5).

Таблица 27.5

Составы травящих ингибированных паст

Компонент	1	2	3	4	5	6
Фосфорная кислота 85— 90 %-ная, мл	—	—	14	14	0,8	—
Серная кислота 96 %-ная, мл	—	86	—	42	28	280
Соляная кислота 36 %-ная, мл	470	280	500	180	9	90
Бумажная масса, г	40	40	30	—	—	—
«Уникол» МН, мл	—	—	—	5	1	10
Уротропин, г	10	10	—	—	—	—
Формалин, мл	—	—	10	—	—	—
Сульфитцеллюлозный щелок, г	10	—	—	146	1,4	14
Контакт Петрова, мл	—	—	—	5	0,6	8
Жидкое стекло (модуль 2,8), мл	50	50	50	—	—	—
Инфузорная земля, г	—	—	360	80 ... 100	—	—
Вода, мл	445	570	500	170	53	600

Пасты готовят на месте применения смешиванием компонентов, наносят на очищенную от грязи и жира поверхность металла кистью или шпателем. Слой пасты выдерживают на поверхности до полного удаления продуктов коррозии.

После удаления пасты поверхность промывают водой, нейтрализуют 3 %-ным раствором карбоната натрия или фосфата натрия с помощью кисти или распылителя, опять промывают водой и сушат горячим воздухом.

Очистка поверхности огневым (термическим) методом заключается в воздействии на очищаемую поверхность пламени ацетилено-кислородной горелки или паяльной лампы. Окалина при этом растрескивается и отслаивается от металла, а ржавчина разрыхляется. Если на очищаемой поверхности было ЛКП, то оно сгорает. Данный метод разрешается применять лишь для изделий, толщина стенок которых не менее 5 мм. Пламя горелки должно быть с избытком кислорода до 30 %. Скорость передвижения горелки — около 1 м/мин. После огневой очистки поверхность доочищают сначала мягкими проволочными щетками, а затем чистой ветошью.

Метод очистки определяют исходя из необходимой глубины ее, которая, в свою очередь, предопределяется

необходимым сроком службы покрытия в определенной агрессивной среде.

Установлены четыре степени очистки изделий из черных металлов от продуктов коррозии (ГОСТ 9.402—80; ГОСТ 9.025—74).

Первая степень очистки характеризует поверхность, при осмотре которой через лупу с 6-кратным увеличением продукты коррозии не просматриваются.

Вторая степень характеризует поверхность, при осмотре которой невооруженным глазом продукты коррозии, пригар, остатки формовочной земли и другие загрязнения не обнаруживаются.

Третья степень характеризует поверхность, до 5 % площади которой покрыто прочно сцепленной окалиной, литейной коркой.

Четвертая степень характеризует поверхность, с которой удалены ржавчина и отслоившаяся окалина (допускается до 20 % прочно сцепленных окислов).

В табл. 27.6 приведена взаимосвязь между условиями эксплуатации изделий, необходимой степенью очистки и методом, позволяющим достичь этой степени, а также видом покрытия, которое способно обеспечить заданную продолжительность службы конструкций. В табл. 27.7 даются сведения об изделиях, предназначенных для песко-, дробеструйной и других способов очистки.

К началу окрасочных работ должны быть полностью закончены все монтажные и общестроительные работы. В холодное время года в помещениях должна быть обеспечена температура не менее $+8^{\circ}\text{C}$ и относительная влажность воздуха не более 70 % (исключение делается для лакокрасочных материалов, обладающих способностью твердеть и при низкой температуре). Для предотвращения неравномерного высыхания недопустимы сквозняки.

Для обеспечения адгезии ЛКП с поверхностью строительных металлоконструкций применяют грунтовки.

В соответствии со СНиП III-23—76 слой грунта должен быть не менее: 8 мкм — при использовании грунтовок на основе перхлорвиниловых, сополимервинилхлоридных, фенолформальдегидных, глифталевых и акриловых смол; 15 мкм — при использовании грунтовок на основе хлорсульфинированного полиэтилена, хлоркаучука, полиуретана; 25 мкм — при использовании грунтовок на основе

Таблица 27.6

Выбор степени очистки, метода очистки и типа покрытия в зависимости от условий эксплуатации

Условия эксплуатации	Степень очистки поверхности перед нанесением покрытия	Тип покрытия	Способ очистки
Длительно в речной или морской воде	Первая	ЛКП, металлizationно-лакокрасочные То же	Дробеструйный (пескоструйный), дробеметный, химический
Периодически в воде и в атмосфере В открытой атмосфере	Первая или вторая Вторая или третья	То же »	То же Дробеметный (пескоструйный), дробеструйный, механизированным инструментом (иглофрезами, электрическими или пневматическими щетками, шарошками) То же
Внутри зданий, сооружений при влажности воздуха до 75 % На воздухе, внутри зданий, сооружений при влажности до 65 %, в неагрессивных средах	Третья Третья (допускается четвертая)	ЛКП ЛКП	То же »

эпоксидных и эпоксидно-каменноугольных смол; 50 мкм — при использовании грунтовок протекторных, а также грунтовок на основе густотертых масляных составов. Наряду с выполнением функций адгезионно-активного подслоя некоторые грунтовки пассивируют металл (в них содержатся пассивирующие пигменты: кроны, фосфаты, молибдаты и т. п.), фосфатируют металл фосфорной кислотой и ее солями, защищают металл протекторно. Такие грунтовки называют соответственно пассивирующими,

Таблица 27.7

Характеристика оборудования для проведения песко- и дробеструйной очистки

Оборудование	Производительность, м ² /ч	Рабочее давление, МПа	Расход воздуха, м ³ /ч	Масса, кг	Мощность двигателя, кВт
Пескоструйный аппарат:					
ПА-60	2 ... 8	0,3	60	87	—
ПА-140	4 ... 10	0,6	140	110	—
Беспыльный аппарат	2	0,5	0,9 ...	3	—
ПБА-1-65			1,6		
Беспыльная дробеструйная установка БДУ-Э2	4 ... 8	0,5 ...	400	260	—
		0,7			
Облегченный дробеструйный аппарат	2 ... 10	0,4 ...	5 ... 6	60	—
		0,6			
Двухкамерный дробеструйный аппарат ЗЗ4М	—	0,6	4,2	750	18,4
Пневматические турбины с шарошками Малаховского	3,5	0,5 ...	—	3,4	0,37
		0,6			
Пневматический вибрационный инструмент с ротационным двигателем					
ПМ-6	—	—	0,8	3,0	0,37
ЭП-1099	—	—	0,5	2,25	0,37
ШР-2	—	—	1,7	6,7	1,05
И-44А	—	—	1,8	4,75	1,05

фосфатирующими, протекторными. Особую группу грунтовок составляют грунтовок-модификаторы коррозии.

Каждая грунтовка предназначена для определенных покрытий.

Для защиты от коррозии стальных строительных конструкций рекомендуются лакокрасочные материалы, приведенные в табл. 27.8. Эти материалы разделены на группы по способности противостоять агрессивным воздействиям. Первая группа — химически нестойкие лакокрасочные материалы, но атмосфероустойчивые; вторая — химически стойкие покрытия для внутренних помещений и открытых площадок; третья — химически стойкие покрытия для внутренних помещений и открытых площадок, но предназ-

Таблица 27.8

Сведения о лакокрасочных материалах, рекомендуемых для защиты от коррозии стальных строительных конструкций

Материал	Стандарт	Примечание
Первая группа		
Лаки ПФ-170 и ПФ-171 с 10 ... 15 % алюминиевой пудры	ГОСТ 15907—70 ГОСТ 5494—71	Наносятся по грунтовкам ГФ-021, ГФ-0119, ПФ-020 или без грунтовки (термостойкие до 300 °С, до этой температуры наносятся без грунтовок)
Эмаль ПФ-115	ГОСТ 6465—76	Наносится по грунтовкам I группы
Эмаль ПФ-133	ГОСТ 926—82	То же
Эмаль ПФ-1126	ТУ 6-10-1540—76	»
Эмаль ПФ-1189	ТУ 6-10-1710—79	Наносится без грунтовок
Грунтовка ПФ-020	ГОСТ 18186—72	Под эмали и краски I группы
Грунтовка ПФ-0142	ТУ 6-10-11-56-28—75	Под атмосферостойкие эмали I и II групп
Грунтовка ГФ-021	ГОСТ 25129—82	Под эмали I группы, допускаются перхлорвиниловые и сополимерные эмали I и III групп
Грунтовка ГФ-0119	ГОСТ 23343—78	То же
Грунтовка ГФ-0163 коричневая	ОСТ 6-10-409—77	То же, грунтовка горячей и холодной сушки
Грунтовка ГФ-017	ТУ 6-10-1185—76	То же, для конструкций, монтируемых или эксплуатируемых при температуре ниже минус 40 °С
Эмаль УРФ-1128	ТУ 6-10-1421—76	Наносится по грунтовкам I группы
Грунтовка МС-0141	ТУ 6-10-11-41-28—75	Под атмосферостойкие эмали I и II групп
Грунтовка МС-067	ТУ 6-10-789—74	Для межоперационной консервации стального проката с последующим перекрытием эмалями или грунтовками и эмалями

Материал	Стандарт	Примечание
Грунтовка ЭФ-0121 Краски масляные и алкидные цветные густотертые для внутренних работ Краски масляные цветные густотертые для наружных работ	ТУ 6-10-1499—75 ГОСТ 695—77	То же Небистойкие; не рекомендуются для производственных зданий
Железный сурик густотертый на олифе «оксоль» Краска БТ-577	ГОСТ 8292—75 ГОСТ 8866—76 ГОСТ 5681—79	Наносятся по железному сурику на олифе «оксоль», грунтовкам ГФ-021, ПФ-020, ГФ-0119 Под масляные краски Наносится по грунтовкам ГФ-021, ПФ-020 или металлу. Термостойкая (до 300 ... 350 °С при периодическом действии температур и до 200 ... 250 °С при длительном); наносится без грунтовки
Вторая группа		
Грунтовка ФЛ-03К	ГОСТ 9109—81	Под эмали II и III групп (перхлорвиниловые, сополимерные, хлоркаучуковые)
Грунтовка ФЛ-03Ж	ГОСТ 9109—81	То же, для алюминия и оцинкованной стали Для грунтования алюминия и оцинкованной стали
Грунтовки АК-069, АК-070	ОСТ 6-10-401—76	Наносятся на оцинкованную тонколистовую сталь на линиях окраски рулонного металла по грунтовке ЭП-0020 перед профилированием
Эмаль АС-1171	ТУ-6-10-11-28-27—74	Наносятся на оцинкованную тонколистовую сталь на линиях окраски рулонного металла по грунтовке ЭП-0020 перед профилированием
Эмаль АС-5122 Эмаль МЛ-1202	ТУ 6-10-11-28-27—74 ТУ 6-10-800-6—77	То же »

Продолжение табл. 27.8

Материал	Стандарт	Примечание
Грунтовка ВЛ-02	ГОСТ 12707—77	Фосфатирующая с последующим перекрытием грунтовками и эмальями — для стали; самостоятельная — для алюминия и оцинкованной стали
Грунтовка ВЛ-023	ГОСТ 12707—77	Для межоперационной консервации стального проката с последующим перекрытием грунтовками и эмальями
Эмаль ВЛ-515	ТУ 6-10-1052—75	Водостойкая; наносится без грунтовок, как бензо- и масло-стойкая — по грунтовке ВЛ-02
Эмаль КЧ-172	МРТУ 6-10-819—69	Наносится по грунтовкам ГФ-021, ФЛ-03К, ХС-010, ХС-068, ХВ-050
Эмаль КЧ-1108 Эмаль ХВ-16	ВТУ НЧ-20243—70 ТУ 6-10-1301—78	То же Наносится по грунтовкам ГФ-021, ГФ-0119, ФЛ-03К, ПФ-020 на сталь и грунтовкам ФЛ-03Ж и АК-070 на алюминий и оцинкованную сталь
Эмаль ХВ-113 Эмаль ХВ-110 Эмаль ХС-119	ГОСТ 18374—79 ГОСТ 18374—79 ГОСТ 21824—76	То же » Наносится по грунтовкам ГФ-021, ГФ-0119, ФЛ-03К, ПФ-020, ХВ-050, ХС-010
Эмали ХВ-124, ХВ-125	ГОСТ 10144—74	То же
Третья группа		
Грунтовки ФЛ-03К ФЛ-03Ж Эмаль УР-175	См. вторую группу ТУ 6-10-682—76	См. вторую группу Наносится по грунтовке УР-012
Грунтовка УР-01	МРТУ 6-10-680—67	Под эмаль УР-175

Материал	Стандарт	Примечание
Эмаль КЧ-749	МРТУ 6-10-795—69	Наносится по грунтовкам ХС-010, ХС-068, ХВ-050
Эмаль ЭП-773	ГОСТ 23143—78	Наносится по шпатлевке ЭП-0010 и по металлу; как маслостойкие — без грунтовки
Эмаль ЭП-140	ТУ 6-10-59—74	Наносится без грунтовки
Эмаль ЭП-575	ТУ 6-10-1634—77	То же
Эмаль ЭП-1155	ТУ 6-10-1504—75	По грунтовке ЭП-057, шпатлевке ЭП-0010
Протекторная грунтовка ЭП-057	ТУ 6-10-1117—75	или по металлу Наносится по пескоструенной поверхности под эпоксидные, перхлорвиниловые и сополимерные эмали
Грунтовка ЭП-0020	ТУ 6-10-1694—79	Под акрил вые, акрил-силиконовые и полиэфирсиликоновые эмали, наносимые на оцинкованную сталь перед профилированием
Шпатлевка ЭП-0010	ГОСТ 10277—76	Под эпоксидные эмали, а также в качестве самостоятельного химически, водо-, масло- и бензостойкого покрытия
Эмаль ХВ-1100	ГОСТ 6993—70	Наносится по грунтовкам ХС-010, ХС-068, ХВ-050, ХС-059, ГФ-021, ГФ-0119, ФЛ-03К, ПФ-020 на сталь и по грунтовкам; АК-069, АК-070, ФЛ-03Ж на оцинкованную сталь и алюминий

Продолжение табл. 27.8

Материал	Стандарт	Примечание
Эмали ХВ-124 и ХВ-125	ГОСТ 10144—74	Наносятся по грунтовкам ХС-010, ХС-068, ХВ-050, ХС-059, ГФ-021, ГФ-0119, ФЛ-03К, ПФ-020 на сталь и по грунтовкам; АК-069, АК-070, ФЛ-03Ж на оцинкованную сталь и алюминий
Грунтовка ХВ-050	ОСТ 6-10-314—74	Под перхлорвиниловые и сополимерные эмали для покрытий, стойких в атмосфере с газами групп Б—Г, а также под покрытия, стойкие в жидких средах. Наносятся по опескоструенной поверхности
Грунтовка ХС-010	ОСТ 9355—60	То же
Грунтовка ХС-068	ТУ 6-10-820—76	»
Грунтовка ХС-059	ГОСТ 23794—79	»
Эмаль ХС-717	ТУ 6-10-961—76	Наносится по грунтовкам ХС-010, ВЛ-023 и без грунтовки
Эмаль КО-198	ТУ 6-02-841—74	Наносится по опескоструенной поверхности без грунтовки. Покрытие стойко к перепаду температур от —60 до +300 °С
Эмаль КО-811	ГОСТ 23122—78	Наносится по фосфатированной или опескоструенной поверхности без грунтовки. Стойкая к воздействию температуры до +400 °С
Эмаль КО-813	—	Наносится по грунтовкам ГФ-021, ФЛ-03К, ГФ-0119, ПФ-020; маслостойкая и термостойкая до температуры +500 °С; наносится без грунтовки

Материал	Стандарт	Примечание
Четвертая группа		
Эмаль ХВ-785	ГОСТ 7313—75	Наносится по грунтовкам ХС-010, ХС-068, ХВ 050
Лак ХВ-784	ГОСТ 7113—75	Наносится на эмали ХВ-785 для повышения химической стойкости; как водостойкий наносится по грунтовке ХС-010
Эмаль ХС-710	ГОСТ 9355—60	Наносится по грунтовке ХС-010. Стойка к действию 40 %-ного раствора щелочи
Лак ХС-76	ГОСТ 9355—81	Наносится по грунтовке ХС-010
Эмаль ХС-759	ГОСТ 23404—79	Наносится по грунтовке ХС-059
Эмаль ХС-717 Лак ХС-724	См. вторую группу ТУ 6-10-1115—75	См. вторую группу Наносится на эмаль ХС-759 для повышения химической стойкости
Шпатлевка ЭП-0010	ГОСТ 10277—76	Под эмали ЭП-773 и как самостоятельное водостойкое, химически, масло- и бензостойкое средство
Эмаль ЭП-773	ГОСТ 23143—78	Наносится по шпатлевке ЭП-0010; как маслостойкая — без грунтовок
Эмаль ЭП-575 Протекторная грун- товка ЭП-057	См. вторую группу То же	См. вторую группу То же
Эмаль ЭП-1155 (тол- стослойная)	»	»
Эмаль ЭП-5116	ТУ 6-10-1369—73	Наносится на опеско- струенную поверх- ность

значенные для более жестких условий эксплуатации; четвертая — химически стойкие для весьма жестких условий эксплуатации.

Наряду с приведенными в табл. 27.8 к настоящему времени рекомендованы новые лакокрасочные материалы, наиболее перспективными из которых являются лакокрасочные материалы первой группы (в соответствии с приведенной классификацией). К ним относятся:

грунтовка НП-0221 (ТУ 6-10-18-45—79); ее основные свойства совпадают со свойствами грунтовки ГФ-021, однако перхлорвиниловые лакокрасочные материалы с ней не сочетаются;

эмаль НП-1215 (ТУ 6-10-18-56—79); предназначена для окрашивания стали, бетона, древесины, кирпича; образует покрытия, устойчивые к атмосферным воздействиям в интервале температур от -20 до $+60$ °С, а также водо-и маслостойкие;

сланцевиниловая эмаль СП-426 (ТУ 6-10-1852—82); предназначена для защиты металлоконструкций, эксплуатируемых в атмосфере при температуре воздуха от -15 до $+35$ °С, в пресной, а также морской воде; наносят в три—четыре слоя по металлу, не загрунтованному или окрашенному фосфатирующими грунтовками ВЛ-02 или ВЛ-023, а также по остаткам этинолевых, виниловых и хлоркаучуковых покрытий; срок службы трехслойного покрытия — не менее 2 лет. В случае необходимости эмаль разбавляют до рабочей вязкости толуолом, ксилолом, растворителем Р-4 или сольвентом, причем добавлять их можно в количестве не более 10 % от массы эмали; по покрытию эмали могут быть нанесены противообрастающие эмали ХВ-5153 или ХВ-5243.

К лакокрасочным материалам второй группы относятся:

лак ХП-734 (ТУ 6-02-1152—78) и эмаль ХП-799 (ТУ 84-618—80); для повышения химической стойкости покрытий рекомендуется в лак и в эмаль вводить перед употреблением отвердитель БФА (2,5 ... 3 мас. части на 100 мас. частей полимера); покрытия рекомендовано эксплуатировать при температурах 213 ... 373 К в атмосфере, содержащей такие агрессивные газы как хлор, диоксид серы, диоксид азота, хлороводород, аэрозоль серного ангидрида, озон; они стойки к растворам

азотной, серной, фосфорной и хромовой кислот, а также едкого натра;

эмаль ХВ-714 (ТУ 6-10-701—75); предназначена для получения химически стойких покрытий, которые можно эксплуатировать в различных климатических районах как в атмосферных условиях, так и внутри помещения; наносят их по грунтам АК-070 или ВЛ-02;

эмаль ХС-119 (ГОСТ 21824—76), в сочетании с различными грунтовками обеспечивает надежную защиту в атмосферных условиях.

К лакокрасочным материалам третьей группы относятся: химически стойкий комплекс (ГОСТ 23494—79), включающий грунтовку ХС-059, эмаль ХС-759, лак ХС-724; предназначен для окрашивания стальных и железобетонных изделий, подвергающихся воздействию растворов кислот, щелочей, агрессивных газов с температурой не выше 60 °С и эксплуатируемых в атмосферных условиях различных климатических районов, а также внутри помещений;

эмаль УР-41 (ТУ 88-095—76); предназначена для защиты конструкций и оборудования, эксплуатируемых в атмосфере химических предприятий, а также в растворах агрессивных веществ; покрытия из нее сочетают эластичность с высокой твердостью и повышенной абразивостойкостью; низкие и постоянные во времени внутренние напряжения дают возможность эксплуатировать покрытие при температурах от -40 до +60 °С; наносят по однослойному покрытию из грунта ВЛ-023; затраты на 1 м², приведенные к одному году эксплуатации покрытия, для эмали УР-41 в 3 раза ниже, чем для эпоксидной шпательки ЭП-0010 и перхлорвиниловых лакокрасочных материалов;

эмаль УР-1176 (ТУ 6-10-1810—81); состоит из основы и отвердителя, которые смешивают за 30 мин до употребления; предназначена для защиты металлоконструкций, эксплуатируемых в атмосфере в любом макроклиматическом районе; наносят в два слоя на поверхности, окрашенные грунтовками ЭФ-094 или ЭФ-065, пневматическим или безвоздушным распылением при температуре от 0 до 30 °С; допускается нанесение кистью или валиком;

эмаль ЭП-43 (ТУ 6-10-1639—77); пленкообразователем является эпоксидная смола, совмещенная с каучуком;

покрытия рекомендуется наносить на изделия, стойкие к коррозии в условиях эрозийного износа и кавитационных воздействий; высоковязкая; наносить следует безвоздушным распылением, пневматическим распылением, кистью; разбавляют растворителями Р-4 и РКБ

27.4. Металлизационные покрытия

Тонкие пленки металлов (цинк, алюминий, их сплавы), нанесенные на строительные металлоконструкции газопламенным, электродуговым или плазменным напылением, называют металлизационными покрытиями. Предусматривают эти покрытия в тех случаях, когда объекты необходимо защитить на срок, существенно больший, чем это можно сделать с помощью ЛКП. Например, в слабоагрессивной среде ориентировочный срок службы металлизационных покрытий не менее 20 лет, в среднеагрессивной — не менее 10 ... 15 лет. Полагают, что срок службы цинковых покрытий в обычной атмосфере — до 30 лет, а алюминиевых — до 50 лет. Металлизационные покрытия можно наносить как в заводских условиях, так и на монтажной площадке.

Все виды металлизационных покрытий обозначают «Мет.». Например, алюминиевое металлизационное покрытие толщиной 160 мкм обозначают «Мет. А160». В обозначении многослойных металлизационных покрытий указывают металл и толщину послойно в порядке их нанесения, например: «Мет. Ц60.А160». При необходимости после буквы, обозначающей металл, в скобках указывают его чистоту в процентах, например: «Мет. А (99,5) 160». Если покрытие из сплава, то в обозначении это отражают так: «Мет. Ц-А (85) 120». Если покрытие из псевдосплава, т. е. сформировано при одновременном нанесении нескольких металлов или их смеси, то после условного обозначения указывают их объемные соотношения, например: «Мет. Ц-А (1 : 1) 160».

Сведения о типовых объектах, защищаемых металлизацией, приведены в табл. 27.9.

Металлизацией защищают как элементы конструкций, так и готовые конструкции, причем процесс можно проводить и в заводских условиях и на монтажной площадке.

Таблица 27.9

Объекты, защищаемые металлизацией

Объект	Вид конструкций, применяемых на объекте	Примечание
Крупногабаритные конструкции: мосты, дымовые трубы, резервуары, гидротехнические сооружения Элементы каркасов зданий и сооружений	Готовые конструкции на монтаже	При отсутствии возможности изготовления в заводских условиях защищают поэлементно На монтаже осуществляется только заделка монтажных соединений
	Готовые металлоконструкции и сооружения	
Конструкции со значительным объемом сварочных работ Конструкции из прокатного профиля и листового проката	Элементы конструкций после заводской сварки	— Возможна механизация и автоматизация процесса
	Элементы и заготовки до заводской сварки	

Металлизационный слой наносится на открытые поверхности конструкций, при возможности направления струй расплавленного металла под углом от 45 до 90°.

Поверхность, предназначенная под металлизацию, должна быть очищена до степени 2 (ГОСТ 9025—74).

Рекомендуемые параметры шероховатости поверхности (ГОСТ 2789—73), подлежащей металлизации, в зависимости от толщины покрытия приведены в табл. 27.10.

Подготовку поверхности под металлизацию производят дробеструйной или дробеметной обработкой. Поверхно-

Таблица 27.10

Параметры шероховатости при различных толщинах покрытий

Толщина металлизационного покрытия, мкм		Микрорельеф подготовленной поверхности R_a , мкм	
Цинк	Алюминий	Цинк	Алюминий
80 ... 120	—	6 ... 8	20 ... 30
200	120	10 ... 12	40 ... 50
Более 200	300	Не менее 25	80 ... 100

сти, подлежащие такой обработке, не должны иметь заусенцев, острых кромок, сварочных брызг, остатков флюса. Радиус закруглений должен быть не менее 1,5 мм. Перед обработкой поверхности обезжиривают. При очистке в условиях закрытых камер применяют абразив многократного использования, например чугунную колотую дробь ДЧК-08 или ДЧК-1 (ГОСТ 11984—66), или электрокорундовое шлифзерно №№ 100, 80 (ГОСТ 3647—269).

Для обеспечения адгезии разрыв во времени между подготовкой поверхности и металлизацией не должен превышать: 6 ч — в закрытых помещениях; 3 ч — на открытом воздухе в сухую погоду и 0,5 ч — под навесом в сырую погоду.

Для снижения термических внутренних напряжений процесс металлизации следует вести с перерывами между отдельными проходами аппарата, не допуская нагрева металлируемой поверхности.

Для нанесения цинковых покрытий применяют проволоку марки Ц1 (ГОСТ 13073—67) диаметром 1,5 и 2,0 мм, алюминиевых покрытий — проволоку АД1 (ГОСТ 7871—63). Для металлизации используют электродуговые или газопламенные металлизационные аппараты (ГОСТ 11966—66). Свойства покрытий, нанесенных как газопламенным, так и электродуговым аппаратами, равноценны.

Для работ, выполняемых вручную, используют электродуговые аппараты ЭМ-10, ЭМ-14, комплект КДМ-1, в который входят электрометаллизатор ЭМ-14, выпрямитель, приборы и устройства для дистанционного управления, и газопламенные аппараты МГИ-2, МГИ-4

Нанесение покрытий в заводских условиях производят с помощью стационарных высокопроизводительных электродуговых аппаратов ЭМ-12, ЭМ-15 или газопламенных аппаратов МГИ-5.

27.5. Комбинированные покрытия

К комбинированным покрытиям, используемым для защиты стальных строительных металлоконструкций, относят металлизационно-лакокрасочные покрытия, представляющие собой двухслойные системы, **нежный** слой

Таблица 27 11

**Лакокрасочные материалы для металлизационно-лакокрасочных покрытий.
Режимы нанесения и сушки**

Материал	Стандарт	Вязкость по вискозиметру ВЗ-4, с		Время высыхания при температуре 18—23 °С, ч	Растворитель, разбавитель
		для первого слоя	для покрывных слоев		
Грунтовки ВЛ-02, ВЛ-08, Грунтовка ХС-068 Грунтовки ФЛ-03Ж, ФС-03К	ГОСТ 12707—67	15	—	0,25	48
	ТУ 6-10-820—75	15	—	1	Р-4
	ГОСТ 9109—81	18—20	—	12 ... 24	Смесь уайт-спирита с сольвентом (1 : 1)
Эмаль КЧ-749 Шпатлевка эпоксидная ЭП-00-10 Эмаль ПФ-115	ТУ 6-10-795—69	—	17	20	Ксилол
	ГОСТ 10277—76	20	24	24	648
	ГОСТ 6465—63	—	25	48 (междуслойная 24)	Уайт-спирит
Эмаль ПФ-133 Эмаль перхлорвиниловая ХВ-1100 Эмаль ХВ-124 серая Эмаль ХВ-125 алюминиевая Эмаль ХВ-785 Эмаль поливинилбутиральная ВЛ-515	ГОСТ 926 63	—	25	25	То же
	ГОСТ 6993—70	—	18 ... 22	1	Р-5
	ГОСТ 10144—62	—	18 ... 22	2	Р-5
	ГОСТ 10144—62	—	18 ... 22	1	Р-5
	ГОСТ 7313—75	—	18 .. 22	1	Р-5
	ТУ 6-10-1025—75	24	24	24	Р-6
Лак «этиноль» Эмаль КЧ-172	ТУ 6-10-819—69	20	30	12	Ксилол, сольвент
		—	17	20	Ксилол

которых получен металлизацией, а верхний — нанесенном ЛКП.

Срок службы комбинированных покрытий за счет синергизма существенно больше, чем сумма сроков службы каждого слоя в отдельности, поэтому в соответствии со СНиП II-28—73 их следует применять для долговременной защиты от коррозии стальных конструкций, которые будут эксплуатироваться в средне- и сильноагрессивных средах внутри зданий, на открытом воздухе и под навесами, а также в жидких органических и неорганических средах.

Лакокрасочные материалы, рекомендуемые для покрытий в сочетании с металлизационными покрытиями, приведены в табл. 27.11.

Лакокрасочные материалы наносят на металлизационный слой без подготовки поверхности. При наличии загрязнений их удаляют протирочным материалом, смоченным уайт-спиритом.

27.6. Гуммирование

Гуммирование — это метод противокоррозионной защиты, заключающийся в оклеивании (обмазывании) изделий сырыми (в виде листовых материалов) или жидкими резиновыми смесями с последующей вулканизацией непосредственно на изделии. Образующееся при этом покрытие стойко к воздействию различных сред, эластично, вибростойко, водо- и газонепроницаемо; поэтому оно защищает от коррозии, кавитации, эрозии, образования искр. Гуммированием защищают преимущественно оборудование.

В зависимости от содержания в резиновой смеси серы как основного вулканизирующего агента резины подразделяют на три типа: резины мягкие и средней твердости; полуэбониты; эбониты.

Выбор типа покрытия определяется условиями эксплуатации, агрессивностью, скоростью движения среды, температурой, давлением, эрозионным воздействием. Резина обладает хорошей сопротивляемостью к истиранию, поэтому при равной с полуэбонитом или эбонитом химической стойкостью ее следует использовать для оборудования, в котором среда эрозионно-активна, а на стенке

действуют растягивающие усилия или ударные нагрузки.

При повышенных температурах более высокой, чем резина, химической стойкостью обладают, как правило, полуэбонит и эбонит. Они менее склонны к окислению и набуханию.

Для крепления листов из сырой резины на металлической поверхности используют клеи горячего или холодного отверждения.

Жидкие резиновые смеси представляют собой растворы синтетических каучуков, к которым добавлены другие ингредиенты. На поверхность защищаемых изделий их можно наносить кистью, валиком, поливом, окунанием. К настоящему времени из жидких резиновых смесей наибольшее применение нашли жидкий наирит НТ, тиоколовый герметик У-30М, герметики 51-Г-10, 51-Г-17 на основе термоэластопластов, герметик «Полан-М» на основе водной дисперсии синтетического каучука, литурен-10, литурен-65 и др.

Гуммировочные работы разрешается выполнять при температуре окружающего воздуха не ниже $+10^{\circ}\text{C}$, при этом такой же должна быть температура применяемых материалов и защищаемого изделия. Поверхность металла очищают песко- или дробеструйным способом, обезжиривают и наносят на нее несколько слоев клея.

Параллельно с подготовкой поверхности из резиновых листов раскраивают по шаблонам заготовки. При необходимости получения покрытия большой толщины отдельные листы склеивают (дублируют) между собой.

Перед обкладкой заготовки протирают бензином и промазывают клеем со стороны, которая будет прилегать к металлу. Клей применяют такой же, какой нанесен последним слоем на поверхность металла. Промазанную поверхность сушат в течение 15 ... 30 мин (до полного испарения бензина). Затем заготовки накладывают на холст стороной, смазанной клеем, сворачивают вместе с холстом в рулон и доставляют в аппарат, где рулон разворачивают так, чтобы на поверхности металла лежал холст. После подгонки заготовки на месте холста постепенно вытаскивают из-под заготовки и резину прикатывают к металлу.

Следующей операцией является вулканизация, т. е. термообработка загуммированных изделий, в результате

которой свежая резиновая смесь приобретает свойства резины. Непосредственно перед вулканизацией гуммированные изделия осматривают и простукивают, чтобы обнаружить дефекты резиновой обкладки (пузыри, расслоения и т. п.).

Вулканизацию осуществляют одним из следующих способов: в вулканизационных котлах — острым паром или горячим воздухом; в гуммировочном аппарате — теми же теплоносителями, а также горячей водой или раствором хлорида кальция. Процесс проводят по определенному режиму, предопределяемому типом резины, толщиной обкладки, видом теплоносителя, конструкцией гуммируемого изделия.

27.7. Защита сооружений из неорганических материалов

Из природных неорганических материалов наибольшее применение в строительстве находят осадочные породы — известняк, доломит. Они неустойчивы в кислотах, поэтому изделия из них необходимо защищать в условиях кислотной агрессии. Изверженные породы — андезит, базальт, габбро, гранит обладают высокой кислото- и щелочестойкостью, поэтому изделия из них специальной защиты от разрушения под действием внешних факторов не требуют. Напротив, штучные материалы из них (блоки и плиты правильной формы) используют для защиты строительных конструкций и технологического оборудования на химических предприятиях. При изготовлении защитных покрытий соединения между отдельными блоками и плитами, крепление их к основаниям производят с помощью кислотоупорных замазок: арзамита, эпоксидных, полиэфирных, силикатных [3].

К искусственным неорганическим материалам относят глиняный обыкновенный кирпич, керамические плитки для полов, кислотоупорный кирпич, кислотоупорные плитки, шамотный кирпич, каменные плиты, ситаллы и шлакоситаллы. Эти материалы проявляют достаточно высокую устойчивость к различным агрессивным воздействиям, поэтому сооружения из них специальной защиты также не требуют, напротив, они могут применяться для защиты строительных конструкций от коррозии. При изготовлении защитных покрытий из таких материалов

соединения осуществляют так же, как и из природных каменных материалов.

Кислотоупорный цемент — это композитный материал, получаемый смешиванием жидкого стекла, отвердителя и наполнителя. Его применяют для изготовления кислотоупорных замазок, растворов и бетонов. С помощью замазок и растворов производят крепление штучных кислотоупорных материалов при футеровке строительных конструкций и химической аппаратуры, из бетонов изготавливают различные строительные конструкции и оборудование (различные эстакады, плиты перекрытий, полов, ванны и т. п.), предназначенные для эксплуатации в условиях сильноокислых сред. Для пластифицирования смеси вводят комплексную добавку (катапин + сульфол), которая проявляет свойства ингибитора коррозии.

Изделия из этих бетонов обладают низкой водостойкостью, которую усиливают добавлением в смесь фурилового спирта.

Кислотоупорный кирпич (ГОСТ 474—67), **кислотоупорные и термокислотоупорные керамические плитки** (ГОСТ 961—79) разных марок предназначены для облицовки строительных конструкций (фундаментов, полов) и оборудования (резервуаров, ванны, газоходов) с целью защиты от коррозии. Изделия обладают высокой механической прочностью, устойчивы к действию растворов минеральных кислот (кроме кремнефтористоводородной и плавиковой), щелочей и солей. В табл. 27.12 и 27.13 приведена информация о химической стойкости этих материалов, в табл. 27.14 дано назначение плиток.

Плавленные материалы — это изделия из каменного литья и шлакоситаллов, которые предназначены для защиты от коррозии строительных конструкций и оборудования. Они практически непроницаемы, обладают высокой химической стойкостью в водных растворах минеральных кислот (кроме кремнефтористоводородной и плавиковой), щелочей и солей. Представителями этих материалов являются диабазовые плиты из каменного литья (ТУ 21-РСФСР-682—76), плитки из шлакоситаллов (ТУ 21-УССР-903—75), лента из шлакоситалла (ГОСТ 19246—73).

Углеродистые материалы разделяют на угольные, графитированные и графитопластовые.

Таблица 27.12

Химическая стойкость кислотоупорного кирпича
в агрессивных средах

Среда	Концентрация, %	Температура, °С	Стойкость
Кислоты:			
азотная	Любая	До кипения	Стоек
кремнефтористоводородная	10	40	Относительно стоек
серная	Любая	До кипения	Стоек
соляная	»	То же	»
уксусная	»	»	»
фосфорная	10	20	»
фтористоводородная	70	100	Нестоек
хромовая	Любая	До кипения	Стоек
щавелевая	»	То же	»
Аммиак	Сухой газ	20	»
Азотнокислый аммоний	Любая	До кипения	»
Ацетон	—	То же	»
Бензол	—	»	»
Натр едкий	Любая	20	Относительно стоек
Сернистый натрий	»	20	Стоек
Сероводород	»	До кипения	»
Хлорное железо	»	То же	»
Хлор (влажный)	—	—	»
Фтор	—	—	Нестоек

Угольные материалы получают прессованием и последующим обжигом при температуре 1300 °С массы, состоящей из измельченного и прокаленного нефтяного кокса (или антрацита) и каменноугольного пека.

Графитопластовые материалы получают прессованием массы, состоящей из графитированного порошка и фенолформальдегидной смолы.

Углеродистые материалы проявляют высокую коррозионную стойкость к водным растворам минеральных кислот, в том числе кремнефтористоводородной и плавиковой. Предназначены для защиты от коррозии сооружений и оборудования химической промышленности.

Таблица 27.13

**Физико-химические и механические свойства керамических
кислотоупорных плиток**

Показатель	Сортность								
	высшего качества				1-й категории				
	КФ	ТКД	КШ	ТКШ	КФ	ТКД	КШ	ТКШ	КС
Кислотостойкость, %, не менее	99	98,3	97,3	97,3	99	98	97	97	96
Водопоглощение, %, не более	0,4	2	5,5	7,5	0,5	2,8	6	8	4,5
Предел прочности при сжатии, МПа, не менее	150	120	50	50	130	100	40	40	30
Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	35	20	15	15	30	20	10	10	10
Термическая стойкость (число теплосмен), не менее	2	15	2	8	2	15	2	8	2
Морозостойкость, число циклов	—	—	15	15	—	—	15	15	—

При защите от коррозии **штучными кислотоупорными материалами** (кирпичом, плитками) для предотвращения диффузии агрессивной жидкости на поверхности защищаемого изделия под футеровкой создают подслон из непроницаемого рулонного кислотостойкого материала. Наибольшее применение для этой цели нашли полиизобутиленовые пластины марки ПСГ (ТУ 38-105203—76). К металлическому основанию пластины прикрепляют клеем 88-Н В табл 27 15 приведены показатели химической стойкости этого материала Кроме пластин ПСГ, нашли применение:

материал бутилкор-С (ТУ 38-30337—78) листовой рулонный на основе бутилкаучука; поставляется комплектно с клеем БКНМ на основе продуктов деструкции бутилкаучука; бутилкор-С обладает высокой химической стойкостью при нормальной температуре в 30 %-ных водных растворах серной, соляной и фосфор-

Область применения плиток

Плитка	Марка	Назначение Условия эксплуатации
Кислотоупорная керамическая шамотная	КШ	Для защиты оборудования и строительных конструкций от воздействия агрессивных сред Перепады температур, высокие механические и гидравлические нагрузки не допускаются
Термокислотоупорная шамотная	ТКШ	Для футеровки оборудования и газопроводов, работающих в условиях воздействия агрессивных сред и при наличии резких перепадов температур Высокие механические и гидравлические нагрузки не допускаются
Кислотоупорная фарфоровая	КФ	Для футеровки оборудования, работающего в условиях воздействия сред высокой степени агрессивности и повышенных механических нагрузок Резкие перепады температур не допускаются
Термокислотоупорная дунитовая	ТКД	Для футеровки оборудования, работающего в условиях воздействия сред высокой степени агрессивности, повышенных механических нагрузок и резких температурных перепадов
Полусухого прессования	КС	Для облицовки строительных конструкций в условиях воздействия агрессивных сред

ной кислот, 20 %-ном водном растворе уксусной кислоты, 5 %-ном водном растворе едкого натра;

полиэтиленовая пленка (ГОСТ 10354—73); для обеспечения сцепления с защищаемой поверхностью ее обрабатывают коронным разрядом или дублируют со стеклотканью (в последнем случае получают материал ОКП-ПС, (ТУ 38-30559—71);

пленка (ГОСТ 16272—70) из поливинилхлоридного пластика, которую к поверхности защищаемых изделий приклеивают с помощью различных клеев, в том числе ГИПК-2120.

Таблица 27.15

Химическая стойкость полиизобутилена марки ПСГ

Среда	Концентрация %	Темпера- тура, °С	Стойкость
Кислоты:			
азотная	До 50	50	Стоек
	Любая	90	Нестоек
борная	5	60	Стоек
кремнефтористоводород- ная	До 32	60	»
муравьиная	До 10	60	»
	До 100	60	Относи- тельно стойк
фтористоводородная	40	60	Стоек
серная	До 80	60	»
	96	20	Относи- тельно стойк
олеум	—	20	Нестоек
соляная	До 30	80	Стоек
уксусная	До 80	40	»
	100	20	»
	100	60	Нестоек
фосфорная	До 80	80	Стоек
хлорсульфоновая	100	20	Нестоек
хромовая	До 50	50	»
Щелочи и соли:			
алюминий сернокислый	До 26	60	Стоек
гидроксид аммония	Насыщенный раствор	60	»
аммиак сжиженный	100	20	Нестоек
аммоний азотнокислый	Насыщенный раствор	80	Стоек
аммоний хлористый	До 27	20	»
железо хлористое	До 38	80	»
калия гидроксид	До 50	20	»
кальций хлористый	До 43	20	»
магний сернокислый	До 26	20	»
натрия гидроксид	До 52	20	»
натрий хлористый	До 26	20	»
Агрессивные газы:			
аммиак (сухой)	—	60	»
оксиды азота	Следы	60	»
ангидрид сернистый	Любая	80	»
ангидрид серный	»	20	Относи- тельно стойк

Продолжение табл. 27.15

Среда	Концентрация, %	Темпера- тура, °С	Стойкость
Агрессивные газы:			
сероводород (сухой)	100	60	Стоек
углерода двуокись	Любая	80	»
хлор газообразный	До 66	20	Нестоек
водород хлористый (сухой)	Любая	60	Стоек
водород фтористый (сухой)	Следы	80	»
Растворители:			
ацетон	—	20	Стоек
бензин, бензол, толуол	—	20	Нестоек
спирты бутиловый, метило- вый, этиловый	—	40	Стоек
углерод четыреххлористый	—	20	Нестоек

27.8. Защита деревянных строительных конструкций

Для защиты древесины и изделий из нее применяют ЛКП, перечень которых приведен в табл. 27.16.

Для защиты торцов деревянных клееных конструкций применяют тиоколовые мастики (герметики) У-30М и УТ-32 — высоконаполненные жидкие тиоколы, способные после смешивания с вулканизирующими агентами превращаться в резиновые пленки, приклеивающиеся к древесине. Эти пленки обладают малой влаго-, паро- и газопроницаемостью, высокими атмосферостойкостью и сопротивлением действию различных агрессивных сред, хорошо противостоят тепловому и радиационному старению, могут длительно эксплуатироваться при температурах от -60 до $+130$ °С, ремонтпригодны. Они вулканизируются как при комнатных, так и при более низких (до -20 °С) температурах. В процессе вулканизации практически не дают усадки. В табл. 27.17 приведены рецептуры тиоколовых мастик.

Для защиты торцов рекомендованы также эпоксидные компаунды К-115, К-153, а также составы на основе шпатлевки ЭП-0010. Рецептуры этих составов приведены в табл. 27.18.

Покрытия на основе тиоколовых мастик У-30М и УТ-32 состоят из грунтового и покровного слоев. В качестве грунта используются мастики У-30М и УТ-32, раз-

Таблица 27.16

Перечень ЛКП для защиты древесины и изделий из нее

Материал	Стандарт	Исходная вязкость по вискозиметру ВЗ—4, с	Прочность пленки		Твердость по маятниковому прибору М—3, не менее
			при изгибе по шкале гибкости, мм, не более	при ударе, кгс·см, не менее	
Перхлорвиниловые					
Эмаль:					
ХВ-110	ГОСТ 18374—79	60 ... 110	1	20	0,4
ХВ-124	ГОСТ 10144—74	35 ... 60	1	—	0,35
ХВ-1100	ГОСТ 6993—70	30 ... 70	1	50	0,25
ХВ-5169	ТУ 6-10-745—75	40 ... 120	1	30	—
Лак ХВ-784	ГОСТ 7313—75	20 ... 50	1	—	0,4
Пентафталевые					
Эмаль:					
ПФ-115	ГОСТ 6465—76	60 ... 100	1	50	0,35
ПФ-133	ГОСТ 926—63	40 ... 60	1	50	0,35
Лак:					
ПФ-170	ГОСТ 15907—70	40 ... 60	1	—	0,2
ПФ-171	ГОСТ 15907—70	60 ... 80	1	—	0,2
Уретановые					
Эмаль УР-49	ТУ 6-10-1579—76	30 ... 60	—	—	0,7
Лак:					
УР-293	ТУ 6-10-1462—74	40 ... 80	—	—	0,7
УР-294	ТУ 6-10-1462—74	45 ... 90	—	—	0,8
Уретаново-алкидные					
Эмаль УРФ-1128	ТУ 6-10-1421—76	Не менее 60	3	40	0,4
Масляно-смоляные					
Лак:					
ПФ-283	ГОСТ 5470—75	40 ... 60	3	—	0,35
ГФ-166	ГОСТ 5470—75	40 ... 60	3	—	0,18
Органосиликатные					
Органосиликатная композиция:					
ОС-12-01 зеленая	ТУ 84-725—78	Не менее 18	—	25	—
ОС-12-03 белая	ТУ 84-725—78	То же	—	25	—

Таблица 27.17

Составы тиоколовых мастик

Марка	Стандарт	Количество ингредиентов в частях по массе на 100 мас ч основной пасты		Цвет
		Паста № 9	ДФГ	
У-30М УТ-32	ГОСТ 13489—79 ТУ 38-105462—72	5 ... 9 9 ... 12	0,2 ... 0,5 0,4 ... 0,8	Черный Светло-серый

Таблица 27.18

Эпоксидные композиции для защиты торцов деревянных конструкций

Состав	Ингредиент	Массовые части в составе	
		I	II
На основе смолы К-153 или К-115	Смола К-153 (ТУ 6-05-1584—77) или К-115 (ТУ 6-05-1251—75)	100	100
	ПЭПА (ТУ 6-02-594—75)	15	15
	Ксилол (ГОСТ 9410—78) или толуол (ГОСТ 14710—78)	10	—
На основе шпатлевки ЭП-0010	Молотый пылевидный кварц (ГОСТ 9077—59), маршаллит или портландцемент М400 (ГОСТ 10178—76)	—	50
	Шпатлевка ЭП-0010 (ГОСТ 10277—76)	100	100
	Отвердитель № 1 (ТУ 6-10-1263—77)	8,5	8,5
	Растворитель Р-4, Р-5 (ГОСТ 7827—74) или 646 (ГОСТ 18188—72)	20	10
	Молотый пылевидный кварц, маршаллит или портландцемент М400	—	50

Примечание. Состав I применяется для грунтования поверхности, приклеивания и пропитки стеклоткани, состав II — для покровных слоев.

бавленные 15 ... 20 массовыми частями растворителя. Мастики, разбавленные 5 ... 10 массовыми частями растворителя, применяются для покровного слоя. Для разбавления мастик можно использовать ацетон с этилацетатом в соотношении 1 : 1, ацетон, этилацетат, растворители Р-4, Р-5, циклогексанон и метилэтилкетон. При использо-

ЛКП для защиты от увлажнения конструкций из древесины

Условия эксплуатации	Назначение зданий и сооружений	Эмаль		Лак	
		Марка	Толщина покрытия, мкм	Марка	Толщина покрытия, мкм
Внутри отапливаемых помещений при влажности 61 ... 75 %	Общественные здания и сооружения, здания птицеводческих фабрик и др.	ПФ-115, ПФ-133, УРФ-1128, УР-49, ОС-12-01, ОС-12-03	90	ПФ-283, ГФ-166, ПФ-170, ПФ-171, УР-293, УР-294, ХВ-784	70
То же, при влажности более 75 %, а также внутри неотапливаемых помещений с тепло- и влаговыделением	Картофельно- и овощехранилища, свинарники-откормочники, коровники и др.	ПФ-115, ПФ-133, УРФ-1128, УР-49, ОС-12-01, ОС-12-03	120	—	—
Внутри неотапливаемых помещений без тепло- и влаговыделений	Неотапливаемые склады различного назначения, здания для хранения сельхозтехники, навесы, чердачные помещения и др.	ХВ-1100, ХВ-110, ХВ-124, ХВ-5169, ПФ-115, ПФ-133, УРФ-1128, УР-49, ОС-12-01, ОС-12-03	150	—	—

вании низкокипящих растворителей (ацетона, этилацетата) жизнеспособность мастик значительно сокращается (в 1,5 ... 2 раза).

Жизнеспособность тиоколовых мастик, а также продолжительность вулканизации зависят от температуры и относительной влажности воздуха, содержания вулканизирующего агента и ускорителя вулканизации, а также от массы одновременно приготавливаемой мастики. При повышении температуры вулканизации на каждые 10 °С при прочих равных условиях жизнеспособность тиоколовых мастик снижается в 2 ... 3 раза, а при повышении

влажности на 10 % — в 1,2 раза. Жизнеспособность мастик составляет 2 ... 9 ч.

Для защиты от увлажнения конструкций из древесины, эксплуатируемых внутри помещений, применяют преимущественно ЛКП, перечень которых приведен в табл. 27.19

Для защиты древесины от возгорания рекомендованы покрытия из эмали ХВ-5169 и органосиликатных композиций ОС-12-01 и ОС-12-03 (см. табл. 27.16), композиции ВПМ-2Д ТУ 6-10-300-8—77, предназначенной для образования вспучивающегося покрытия

Покрытие из эмали ХВ-5169 переводит древесину в категорию трудновоспламеняемых материалов, обладает хорошими влагозащитными свойствами, устойчиво в условиях как умеренного климата, так и Крайнего Севера Защищает древесину от возгорания при расходе не менее 600 г/м², проявляет высокую адгезионную прочность к древесным подложкам, эластично, трещиностойко

Органосиликатные композиции ОС-12-01 и ОС-12-03 поставляются заводом-изготовителем в комплекте с отвердителем — полибутилтитанатом. Покрытия, образованные этими композициями, переводят древесину в категорию трудновоспламеняемых материалов (при толщине не менее 250 мкм), обладают малой водопроницаемостью и теплопроводностью, значительной термо- и морозостойкостью. Они выдерживают резкие перепады температур (от —60 до +600 °С), их можно наносить при нормальных и пониженных (до —20 °С) температурах. Недостатком покрытий является невысокая механическая прочность.

Композиция ВПМ-2Д представляет собой суспензию ряда веществ в поливинилацетатной дисперсии, негорюча, нетоксична. При расходе композиции до 700 г/м² образует покрытие, переводящее древесину в группу трудногорючих материалов.

Список литературы

1. Войтович В. А. Новые противокоррозионные материалы в строительстве. Горький: Волго-Вят кн изд-во, 1980. 96 с
2. Руководство по долговременной защите строительных стальных конструкций металлizationными и металлizationно-лакокрасочными покрытиями. М.: ЦНИИпроектстальконструкция, 1976. 34 с.
3. Чехов А. П. Защита строительных конструкций от коррозии. Киев: Вища школа, 1977. 216 с.

Коррозия и защита железобетонных конструкций

28.1. Механизм коррозии бетона и арматуры

В процессе эксплуатации бетонные и железобетонные конструкции находятся в постоянном контакте с окружающей средой.

Взаимодействие агрессивной среды с бетоном приводит к его коррозионному разрушению, механизм и интенсивность которого зависят от большого числа взаимосвязанных факторов.

Современная теория коррозии капиллярно-пористых цементных материалов основывается на классификации видов коррозии бетона В. М. Москвина [4]. В соответствии с этой классификацией все физико-химические процессы, определяющие коррозионное разрушение бетона, делятся на три основных вида.

К первому виду относятся процессы, связанные с действием на бетон воды с малой жесткостью и водных растворов некоторых солей, способных растворять цементный камень, не вступая при этом в химическое взаимодействие с его составляющими. Ослабление бетона в подобных случаях происходит в результате выноса растворенных компонентов цементного камня во внешнюю среду (коррозия выщелачивания). Особенно интенсивно эти процессы протекают при фильтрации воды через бетон конструкций и сооружений.

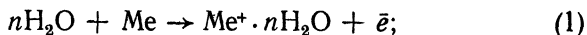
Ко второму виду относятся процессы, связанные с химическим взаимодействием между цементным камнем и агрессивными агентами, которое приводит к образованию либо легко растворимых продуктов, выносимых из бетона во внешнюю среду в результате диффузии или фильтрации, либо атмосферных веществ, не обладающих вяжущими свойствами и не способных препятствовать дальнейшему развитию коррозии. Процессы, отнесенные ко второму виду, имеют место в тех случаях, когда на бетон воздействуют растворы кислот и некоторых кислых солей. В этих средах разрушение бетона происходит во много раз интенсивнее, чем при коррозии выщелачивания.

К третьему виду относятся процессы, в результате которых в порах и капиллярах бетона происходит накопление кристаллических новообразований. По достижении критической степени заполнения порового пространства в толще бетона возникают внутренние напряжения, которые могут привести к его разрушению. Накопление кристаллических продуктов в порах бетона может происходить либо в результате химического взаимодействия агрессивной среды с цементным камнем, при котором в осадок выпадают труднорастворимые вещества, либо при циклическом воздействии растворов минеральных солей, когда насыщение бетона раствором чередуется с высушиванием.

Наиболее интенсивно коррозия при процессах третьего вида развивается в условиях, когда кристаллизация новообразований сопровождается значительным увеличением объема твердой фазы за счет образования солей-гидратов с большим содержанием кристаллизационной воды. Типичным примером коррозии при процессах третьего вида является разрушение бетона в сульфатсодержащих средах, когда в результате химического взаимодействия между агрессивной средой и алюминатными составляющими цементного камня в порах бетона образуется кристаллический гидросульфоалюминат кальция, молекула которого содержит в своем составе 32 молекулы химически связанной воды и по молекулярному объему во много раз превосходит суммарный молекулярный объем веществ, вступивших в реакцию.

Помимо трех основных видов коррозии, охватывающих подавляющее большинство процессов, которые приводят к разрушению бетона, исследованы также некоторые специфические виды коррозионного воздействия, из которых следует выделить процессы адсорбционного понижения прочности капиллярно-пористых материалов. Эти процессы развиваются при действии на бетон поверхностно-активных веществ, которые, адсорбируясь на цементном камне, существенно уменьшают его поверхностную энергию, что способствует развитию микротрещин в бетоне и понижению его прочности. Учитывать адсорбционное понижение прочности следует прежде всего в тех случаях, когда поверхностно-активные вещества воздействуют на бетон, находящийся в напряженном состоянии.

Коррозия стальной арматуры железобетонных конструкций является следствием электрохимических процессов, для реализации которых обязательны следующие условия: наличие разности потенциалов на поверхности металла; наличие электролитической связи между участками поверхности металла с различными потенциалами; активное состояние поверхности арматуры на анодных участках, где растворяется металл по реакции



наличие достаточного количества деполяризатора (кислорода), необходимого для ассимиляции избыточных электронов на катодных участках поверхности металла:



Первое условие выполняется повсеместно, так как арматурные стали весьма неоднородны по структуре, так же, как неоднородна структура контактного слоя бетона у поверхности арматуры.

Для выполнения второго условия необходимо, чтобы содержание влаги в бетоне было достаточным для существования на стенках капилляров непрерывных пленок поровой жидкости, обеспечивающих перемещение ионов между катодными и анодными участками. Такие пленки стабильно существуют в бетоне при относительной влажности окружающего воздуха не менее 50 %.

Реализация третьего условия возможна в тех случаях, когда по каким-либо причинам нарушается пассивное состояние арматурной стали, в котором она постоянно находится благодаря высокой щелочности жидкой фазы бетона.

Выполнение четвертого условия связано со скоростью диффузии кислорода в поверхность арматуры, которая может колебаться в широких пределах и зависит от плотности защитного слоя бетона и степени его водонасыщения. Доказано, что в железобетонных конструкциях, эксплуатируемых при реальных параметрах окружающей среды, первое, второе и четвертое условия в большинстве случаев обеспечиваются и что отсутствие повсеместной коррозии арматуры объясняется только тем, что сталь в щелочной среде бетона находится в пассивном состоянии. Защитные окисные пленки, образующиеся на поверхности стали в ре-

зультате действия щелочей, препятствуют растворению железа по реакции (1) и обеспечивают длительную сохранность арматуры.

Коррозия арматуры железобетонных конструкций может начаться лишь после ее депассивации (нарушения сплошности защитных пленок). Основными причинами депассивации являются: обнажение арматуры в результате механического повреждения защитного слоя бетона; нейтрализация защитного слоя бетона под воздействием кислых агрессивных сред, в результате чего понижается рН поровой жидкости в зоне расположения арматуры; действие на железобетон хлорсодержащих и некоторых других агрессивных сред, способных разрушать защитную пленку при высоких (более 12) значениях рН.

Если арматура находится в напряженном состоянии, то скорость ее коррозии в агрессивной среде может значительно повышаться, так как при высоких растягивающих напряжениях нарушается сплошность защитных оксидных пленок и поверхность в местах разрывов резко активизируется, что может привести к образованию анодных участков и локальных очагов коррозии. Особенно опасно совместное действие агрессивной среды и растягивающих напряжений для высокопрочной термически упрочненной арматуры, которая характеризуется пониженной пластичностью и склонностью к коррозионному растрескиванию. В таких случаях в структуре стали развиваются трещины, ориентированные нормально направлению растяжения и приводящие к хрупкому разрушению.

28.2. Классификация коррозионных сред

Сложные, в большинстве случаев недостаточно изученные процессы, определяющие механизм и интенсивность коррозионного разрушения бетонных и железобетонных конструкций, находятся в прямой связи со свойствами агрессивной среды, в контакте с которой они эксплуатируются.

Единая классификация агрессивных сред по отношению к бетону отсутствует. Однако в зависимости от конкретных задач, требующих практического решения, агрессивные среды могут быть классифицированы либо по признаку их происхождения, либо по их химической природе, либо по агрегатному состоянию.

Классификация агрессивных сред по их происхождению используется в основном при решении социальных задач, таких как защита окружающей среды от загрязнения, разработка основных направлений по борьбе с потерями от коррозии в народном хозяйстве и т. п. По происхождению различают два основных вида агрессивных сред: природные и образующиеся в результате человеческой деятельности. К природным агрессивным средам относятся атмосферные осадки, морские, речные, грунтовые, минеральные воды, солнечная радиация и т. п.

Перечень агрессивных сред, которые являются продуктами жизнедеятельности человека, более обширен. Эти среды классифицируются по трем группам: среды промышленных предприятий, среды сельскохозяйственного производства и среды современных городов.

К промышленным агрессивным средам относятся воздушная среда промышленных предприятий, технологические сточные воды и различные производственные вредности, выделение которых является результатом несовершенства технологических процессов, недостаточной герметичности оборудования и транспортных систем, эксплуатационных неполадок и т. п.

К агрессивным средам сельскохозяйственного производства относятся воздушная среда животноводческих помещений и птицекомплексов, сточные воды животноводческих помещений, среды, образующиеся при хранении и переработке силоса и других растительных продуктов.

К агрессивным средам современных городов относятся городская воздушная среда, бытовые сточные воды и среды, образующиеся в результате использования антиобледенителей в зимнее время.

В соответствии с **классификацией агрессивных сред по их химической природе** все коррозионно-активные вещества делятся на неорганические и органические. Эта классификация в значительной мере условна, так как в реальных условиях часто приходится сталкиваться с многокомпонентными агрессивными средами, в составе которых одновременно содержатся как органические, так и неорганические вещества. В то же время в практике исследовательских работ, связанных с изучением механизма коррозионного действия и степени агрессивности какого-

либо индивидуального вещества или группы веществ со сходными свойствами, целесообразность использования такой классификации несомненна.

К потенциально возможным неорганическим агрессивным средам относятся практически все водорастворимые окислы, кислоты, соли и щелочи. Анализ результатов многочисленных исследований механизма коррозионного действия водных растворов этих веществ на цементные материалы показывает, что неорганические агрессивные среды наиболее целесообразно классифицировать в соответствии с положениями теории о видах коррозии В. М. Москвина.

Органические агрессивные среды, так же как и неорганические, классифицируются в зависимости от характера их коррозионного действия на бетон. Однако ввиду большого разнообразия физико-химических свойств органических агрессивных сред их классификация в качестве основных критериев предусматривает не только химическую активность вещества, но и его отношение к воде. В соответствии с этим все органические агрессивные среды делятся на три основные группы.

Группа А — органические вещества, не растворимые в воде и не способные вступать в химическое взаимодействие с цементным камнем. Эта группа делится на три подгруппы.

Первая подгруппа — органические жидкости с низкой температурой замерзания. Эти жидкости обладают незначительной агрессивностью по отношению к бетону, ослабление которого под их воздействием определяется такими факторами, как проникающая и смачивающая способность, характер адсорбции на поверхности цементного камня, способность к расклиниванию микротрещин в капиллярно-пористых телах.

Вторая подгруппа — вещества, температура плавления которых находится в пределах, соответствующих реальным условиям эксплуатации строительных конструкций. При соответствующей температуре эти вещества, превращаясь в жидкость, способны проникать в поровое пространство бетона и выкристаллизовываться в нем. Коррозионное разрушение бетона при контакте с агрессивными средами этой подгруппы наиболее интенсивно развивается при переменном температурном режиме.

Третья подгруппа — ненасыщенные углеводороды (мономеры), способные к полимеризации или поликонденсации. Основными факторами, определяющими агрессивность сред этой подгруппы, являются их способность легко насыщать капиллярно-пористые тела и способность к самопроизвольной полимеризации в поровом пространстве бетона со значительным увеличением объема

Группа Б — органические вещества, растворимые в воде и не способные вступать в химическое взаимодействие с цементным камнем. Эта группа делится на две подгруппы.

Первая подгруппа — твердые органические соединения. Их насыщенные водные растворы могут проявлять весьма высокую агрессивность по отношению к бетону, которая определяется такими факторами, как способность вещества к повышению растворимости в воде с увеличением температуры, проникающая способность растворов и физические свойства кристаллов, заполняющих поровое пространство цементного камня в условиях капиллярного подсоса или при циклическом насыщении и высушивании.

Вторая подгруппа — органические жидкости, агрессивность которых зависит от их проникающей способности, характера адсорбции на поверхности цементного камня, способности обезвоживать бетон при испарении из его порового пространства, а также способности гидрофобизировать либо гидрофилизировать поверхность силикатов.

Группа В — органические вещества, способные вступать в химическое взаимодействие с цементным камнем. Механизм коррозионного действия и химическая активность по отношению к цементным материалам агрессивных сред этой группы могут быть весьма разнообразны. Наряду с элементарными обменными реакциями, итог которых можно легко предсказать, возможны и более сложные процессы, такие как взаимодействие на границе раздела фаз, реакции с длительным индукционным периодом, многостадийные превращения с неожиданным конечным результатом. Агрессивные среды этой группы делятся на три подгруппы

Первая подгруппа — органические вещества, хорошо растворимые в воде. Большинство представителей этой

подгруппы обладают высокой агрессивностью по отношению к бетону, степень которой зависит от их предельной растворимости в воде, степени диссоциации, скорости гидrolитического разложения, рН водных растворов, а также от физико-химических свойств продуктов их взаимодействия с цементным камнем.

Вторая подгруппа — органические жидкости, не растворимые или слабо растворимые в воде. Основными факторами, определяющими коррозионную активность этих веществ, являются проникающая и смачивающая способность, скорости гетерогенного взаимодействия с жидкой фазой цементного камня и топохимического взаимодействия с твердыми цементными минералами, а также растворимость новообразований в исходной среде.

Третья подгруппа — твердые вещества, не растворимые или слабо растворимые в воде. Как правило, эти вещества не являются агрессивными по отношению к бетону, однако, будучи растворенными в соответствующих органических растворителях они способны проявлять коррозионную активность подобно агрессивным средам второй подгруппы.

Классификация органических агрессивных сред может использоваться в качестве удобного инструмента не только при проведении исследовательских работ, но и при решении некоторых практических задач. В частности, экспресс-оценку степени агрессивности органической среды можно проводить в зависимости от ее места в классификационных группах. За редким исключением к группе А относятся вещества неагрессивные или слабоагрессивные, к группе Б — слабо- и среднеагрессивные, к группе В — средне- и сильноагрессивные.

Наибольшее практическое значение имеет **классификация агрессивных сред по их агрегатному состоянию**, в соответствии с которой они делятся на жидкие, твердые и газообразные.

К жидким агрессивным средам относятся в основном водные растворы различных коррозионно-активных веществ, а также некоторые органические жидкости и растворы на их основе (табл. 28.1).

Коррозионная активность жидких агрессивных сред определяется прежде всего их вещественным составом и концентрацией агрессивных компонентов. В водных рас-

Таблица 28.1

Коррозионная активность жидких агрессивных сред по отношению к бетону

Агрессивная среда	Концентрация, г/л	Степень агрессивности по отношению к бетону			
		нормальной плотности	повышенной плотности	особо плотному	
Неорганические вещества (водный раствор)					
Азотная кислота	Не менее 0,05	3	3	3	
Азотнокислый аммоний	Более 100	3	3	3	
	20 ... 100	3	3	2	
	5 ... 20	2	2	1	
Азотнокислый кальций	Насыщенный раствор	1	0	0	
	То же	0	0	0	
Гидроксид аммония	»	0	0	0	
Гидроксид кальция	Более 200	3	3	3	
Гидроксид калия	150 ... 200	3	3	2	
	100 ... 150	3	2	1	
	75 ... 100	2	1	0	
	Менее 75	0	0	0	
	Гидроксид натрия	Более 250	3	3	3
		175 ... 250	3	3	2
140 ... 175		3	2	1	
Роданистый натрий	90 ... 140	2	1	0	
	Менее 90	0	0	0	
	Более 100	2 **	2 **	1 **	
	20 ... 100	1 **	1 **	2 **	
Серная кислота	Не менее 0,05	3	3	3	
Сернокислый алюминий	Более 5 *	3	3	3	
Сернокислое железо	Более 5 *	3	3	3	
Сернокислый аммоний	Более 5 *	3	3	3	
Сернокислый калий	Более 5 *	3	3	3	
Сернокислый кальций	Насыщенный раствор *	3	2	2	
Сернокислый магний	Более 5 *	3	3	3	
Сернокислый натрий	Более 5 *	3	3	3	
Соляная кислота	Не менее 0,05	3	2	1	
Углекислый аммоний	Насыщенный раствор	1	0	0	
Углекислый калий	Более 200	2	2	1	
	50 ... 200	2	1	1	
	Менее 50	1	0	0	
Углекислый натрий	Более 200	2	2	1	
	50 ... 200	2	1	1	
	Менее 50	1	0	0	

Продолжение табл. 28.1

Агрессивная среда	Концентрация, г/л	Степень агрессивности по отношению к бетону		
		нормальной плотности	повышенной плотности	особо плотному
Угольная кислота	Не менее 0,04	2	1	0
	0,01 ... 0,04	1	0	0
Фосфорная кислота	Более 0,1	3	3	3
	0,05 ... 0,1	2	2	1
	Менее 0,05	1	0	0
Фосфорнокислый аммоний	Насыщенный раствор	0	0	0
Фосфорнокислый натрий	То же	0	0	0
Фтористоводородная кислота	Не менее 0,05	3	3	3
Хлористый алюминий	Более 15	3	3	3
	5 ... 15	2 **	2 **	1 **
	2 ... 5	1 **	1 **	0 **
Хлористый аммоний	Более 15	3	3	3
	5 ... 15	3	3	2
	1 ... 5	3	2 **	2 **
Хлористое железо	Более 15	3	3	3
	5 ... 15	2 **	2 **	1 **
	2 ... 5	1 **	1 **	0 **
Хлористый калий	Более 100	3	2 **	2 **
	20 ... 100	2 **	1 **	1 **
	5 ... 20	1 **	0 **	0 **
Хлористый кальций	Более 100	3	3	3
	20 ... 100	3	2 **	2 **
	5 ... 20	2 **	2 **	1 **
	1 ... 5	1 **	1 **	0 **
Хлористый магний	Более 15	3	3	3
	5 ... 15	2 **	2 **	1 **
	2 ... 5	1 **	1 **	0 **
Хлористая медь	Более 15	3	3	3
	5 ... 15	3	2 **	2 **
	2 ... 5	2 **	2 **	1 **
Хлористый натрий	Более 100	2 **	2 **	1 **
	20 ... 100	1 **	1 **	0 **
Хромовая кислота	Не менее 0,05	3	3	3
Органические вещества				
Адипиновая кислота (водный раствор)	Насыщенный раствор	3	3	3
Ацетон	—	1	0	0
Бензол	—	1	0	0
Бензолсульфокислота (водный раствор)	Не менее 0,05	3	3	3

Продолжение табл. 28.1

Агрессивная среда	Концентрация, г/л	Степень агрессивности по отношению к бетону		
		нормальной плотности	повышенной плотности	особо плотному
Бромбензол	—	1	0	0
Бутиловый спирт	—	1	0	0
Бутиролактон	—	2	2	1
Валериановая кислота	—	3	3	3
Винная кислота (водный раствор)	Более 0,1	3	3	3
	0,05 ... 0,1	2	2	1
	Менее 0,05	1	0	0
Гептан	—	0	0	0
Гептиловый спирт	—	1	0	0
Глицерин (водный раствор)	Не менее 2	2	2	1
Декан	—	0	0	0
Диметилформамид (водный раствор)	Более 50	3	2	2
	20 ... 50	2	1	1
Дихлорбутен	—	2 **	2 **	1 **
Дихлорэтан	—	0	0	0
Дициандиамид (водный раствор)	Насыщенный раствор при 20 °С	1	1	0
	Насыщенный раствор при 50 °С	2	2	1
Каприловая кислота	—	3	3	2
Капроновая кислота	—	3	3	2
Карбамид (водный раствор)	Более 150	2	2	1
	50 ... 150	1	1	0
Ксилол	—	1	0	0
Лимонная кислота (водный раствор)	Не менее 0,05	3	3	3
Масляная кислота (водный раствор)	Не менее 0,05	3	3	3
Меланин (водный раствор)	Насыщенный раствор при 20 °С	1	0	0
	Насыщенный раствор при 50 °С	2	2	1
Метакриловая кислота (водный раствор)	Более 0,1	3	3	3
	0,05 ... 0,1	2	2	1
	Менее 0,05	1	1	0

Продолжение табл. 28.1

Агрессивная среда	Концентрация, г/л	Степень агрессивности по отношению к бетону		
		нормальной плотности	повышенной плотности	особо плотному
Метиловый спирт	—	1	0	0
Молочная кислота (водный раствор)	Не менее 0,05	3	3	3
Монохлоруксусная кислота (водный раствор)	Не менее 0,05	3	3	3
Муравьиная кислота (водный раствор)	Не менее 0,05	3	3	3
Нитробензол	—	1	0	0
Октан	—	0	0	0
Олеиновая кислота	—	3	2	2
Пальметиновая кислота	—	2	2	1
Пеларгиновая кислота	—	3	2	2
Себациновая кислота (водный раствор)	Насыщенный раствор при 20 °С	1	0	0
	Насыщенный раствор при 50 °С	2	2	1
Стеариновая кислота	—	2	2	1
Стирол	—	1	1	0
Тетрагидрофуран	—	2	1	1
Толуол	—	1	0	0
Уксусная кислота (водный раствор)	Не менее 0,05	3	3	3
Фенол (водный раствор)	Насыщенный раствор	2	2	2
Формальдегид (водный раствор)	Более 50	2	2	1
	20 ... 50	1	1	0
Фруктоза (водный раствор)	Более 1	2	1	1
	0,1 .. 1	1	1	0
Фталевая кислота (водный раствор)	Насыщенный раствор при 20 °С	2	1	1
	Насыщенный раствор при 50 °С	3	3	2
Хлорбензол	—	1	0	0
Хлорбутадиеп	—	3	3	2
Четыреххлористый углерод	—	0	0	0

Продолжение табл. 28.1

Агрессивная среда	Концентрация, г/л	Степень агрессивности по отношению к бетону		
		нормальной плотности	повышенной плотности	особо плотному
Щавелевая кислота (водный раствор)	Более 0,1	3	3	3
	0,05 ... 0,1	2	2	1
	Менее 0,05	1	1	0
Энантовая кислота	—	3	3	2
Этиленгликоль (водный раствор)	Не менее 2	2	2	1
Этиловый спирт	—	1	0	0
Яблочная кислота	Не менее 0,05	3	3	3
Нефть и нефтепродукты				
Бензин	—	0	0	0
Дизельное топливо	—	1	1	0
Керосин	—	1	1	0
Мазут	—	2	1	1
Минеральные масла	—	1	1	0
Нефть сырая	—	2	1	1
Пищевые продукты				
Вино виноградное	—	2	2	1
Жиры животные	—	3	2	2
Масла растительные	—	2	2	1
Молоко и кислые молочные продукты	—	2	1	1
Пиво	—	2	2	1
Соки фруктовые	—	2	1	1

* По отношению к бетону на рядовом портландцементе. Более подробно о стойкости бетона в сульфатсодержащих средах см. табл. 28.8.

** По отношению к железобетону степень агрессивности возрастает на одну ступень.

творях в качестве таких компонентов могут присутствовать ионы K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , $COOH^-$ и др. В зависимости от концентрации агрессивных ионов и соотношения между ними растворы могут иметь кислую, нейтральную либо щелочную реакцию. При прочих равных условиях повышенную агрессивность по отношению к железобетону проявляют кислые среды. Однако актив-

Таблица 28.2

Агрессивность кислых водных растворов по отношению к бетону в зависимости от рН

рН раствора	Степень агрессивности по отношению к бетону			рН раствора	Степень агрессивности по отношению к бетону		
	нормальной плотности	повышенной плотности	особо плотному		нормальной плотности	повышенной плотности	особо плотному
6,5 ... 5	1	0	0	3,5 ... 3	3	3	2
5 ... 4	2	1	0	Менее 3	3	3	3
4 ... 3,5	3	2	1				

ное развитие коррозионных процессов возможно и в нейтральных растворах, если они содержат достаточное количество хлоридов либо сульфатов.

Интенсивность коррозионного разрушения железобетонных конструкций в жидких агрессивных средах определяется не только физико-химическими свойствами среды, но и характером ее воздействия на конструкцию. При постоянном контакте с агрессивной жидкостью активно протекают процессы, характерные для коррозии бетона при процессах первого и второго видов, когда скорость разрушения зависит от ионного обмена с внешней средой. Наибольшую опасность в подобных случаях представляют кислые жидкости, агрессивность которых можно с достаточной точностью определять по их рН (табл. 28.2).

Условные обозначения агрессивности среды: неагрессивная (0); слабоагрессивная (1); среднеагрессивная (2); сильноагрессивная (3).

При циклическом воздействии агрессивной среды, когда увлажнение конструкции чередуется с высушиванием, высокую коррозионную активность проявляют растворы различных минеральных солей. После каждого последующего цикла воздействия таких растворов в поровом пространстве бетона откладываются кристаллы этих солей или продуктов их взаимодействия с цементным камнем. Накопление кристаллических продуктов в порах и капиллярах бетона сопровождается развитием внутрен-

них структурных напряжений, которые могут привести к разрушению материала. Очевидно, что в условиях циклического воздействия коррозионно опасными могут быть не только жидкости, способные к активному химическому взаимодействию, но и растворы веществ, химически инертных по отношению к цементному камню. Установлено, что при действии таких растворов коррозионное разрушение бетона начинается, когда его поровое пространство заполняется кристаллами соли на 85 ... 95 %. При известной концентрации агрессивного раствора число циклов насыщения-высушивания (n), необходимое для достижения критической концентрации твердого вещества в поровом пространстве бетона, может быть выражено моделью

$$n = \ln(1 - r) / \ln(1 - V), \quad (3)$$

где r — часть порового пространства, которое должно быть заполнено кристаллами; V — отношение объема твердой фазы после выпаривания раствора к общему объему исходного раствора.

Модель (3) может быть использована при решении задач, связанных с прогнозированием сроков службы строительных конструкций, подверженных действию годных растворов веществ, не способных вступать в химическое взаимодействие с цементным камнем.

Накопление агрессивного агента в поровом пространстве бетона может происходить также в условиях капиллярного подсоса при наличии испаряющей поверхности, т. е. в тех случаях, когда железобетонная конструкция частично погружена в агрессивный раствор. При таком механизме действия жидких агрессивных сред разрушение бетона строительных конструкций происходит, как правило, более интенсивно, чем при попеременном увлажнении и высушивании.

С циклическим воздействием среды связано также морозное разрушение бетонных и железобетонных конструкций, когда механизм коррозии определяется процессами замерзания и оттаивания поровой жидкости бетона.

Твердые агрессивные среды (пыль, порошки, гранулы минеральных и органических веществ) могут представлять опасность для железобетонных конструкций, только будучи увлажненными до степени образования раствора.

Увлажнение твердых веществ на поверхности строительных конструкций может происходить либо за счет прямого воздействия воды, либо за счет поглощения ими влаги из воздуха. По существу, как в первом, так и во втором случае имеет место образование водных растворов, т. е. жидких агрессивных сред. Однако процесс увлажнения вещества путем поглощения влаги из окружающего воздуха имеет характерные особенности, которые необходимо учитывать при оценке коррозионной активности твердых агрессивных сред. В частности, важнейшим свойством, определяющим агрессивность твердых веществ, является их гигроскопичность, которая для каждого вещества характеризуется собственной гигроскопической точкой, выражающейся в процентах и равняющейся влажности воздуха над насыщенным водным раствором этого вещества при данной температуре. С повышением температуры гигроскопическая точка любого вещества понижается.

Если относительная влажность окружающего воздуха превышает гигроскопическую точку данного вещества, то это вещество насыщается влагой и со временем может трансформироваться в раствор.

По степени гигроскопичности твердые вещества классифицируются следующим образом.

Степень гигроскопичности	Гигроскопическая точка при 20 °С, %
Практически негигроскопично	Более 85
Почти негигроскопично	80 ... 85
Слабо гигроскопично	75 ... 80
Несколько гигроскопично	70 ... 75
Гигроскопично	60 ... 70
Сильно гигроскопично	50 ... 60
Очень сильно гигроскопично	Менее 50

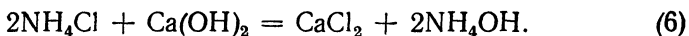
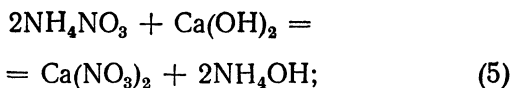
Чем ниже гигроскопическая точка твердого вещества, тем активнее оно поглощает влагу из окружающего воздуха и тем большую коррозионную опасность для строительных конструкций представляет его воздействие.

Скорость поглощения атмосферной влаги твердыми веществами вычисляется по модели О. Ю. Кузнецовой:

$$\frac{\partial W}{\partial t} = k(\varphi - h), \quad (4)$$

где k — коэффициент скорости поглощения влаги, зависящий от дисперсии (гранулометрии) твердого вещества, его растворимости в воде и температуры, сут^{-1} ; φ — относительная влажность воздуха, %; h — гигроскопическая точка вещества, %.

Скорость поглощения влаги твердыми веществами может значительно увеличиваться, если они находятся в контакте с цементными материалами и взаимодействуют с ними с образованием более гигроскопичных соединений. Так, в случае попадания на бетонную поверхность нитрата аммония либо хлорида аммония взаимодействие между ними и гидроксидом кальция, входящим в состав цементного камня, приведет к образованию хлорида и нитрата кальция соответственно:



Поскольку гигроскопичность продуктов реакции ($h_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 55,1\%$; $h_{\text{CaCl}_2} = 32,3\%$) намного выше, чем гигроскопичность исходных веществ ($h_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 66,9\%$; $h_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 79,5\%$), то очевидно, что скорость поглощения влаги должна возрасти. Экспериментальные исследования этих процессов показали, что на бетонной поверхности скорость поглощения атмосферной влаги порошком NH_4NO_3 в 2 раза, а порошком NH_4Cl в 2,5 раза выше, чем на стекле.

К наиболее широко распространенным твердым агрессивным средам относятся сыпучие минеральные удобрения, большинство из которых в соответствующих условиях способны проявлять достаточно высокую агрессивность по отношению к бетону. Коррозионная активность этих веществ определяется двумя основными характеристиками: степенью гигроскопичности и агрессивностью их водных растворов. В соответствии с этим все твердые минеральные удобрения делятся на три группы.

Первая группа — вещества, способные при любых реальных параметрах окружающего воздуха поглощать атмосферную влагу и трансформироваться в растворы, агрессивные по отношению к бетону (аммиачная селитра,

хлористый аммоний, калийно-аммиачная селитра, нитрофоска, нитроаммофоска и другие сложные удобрения на основе нитрата аммония). Железобетонные конструкции, на поверхности которых по тем или иным причинам скапливаются эти вещества, необходимо защищать от коррозии повсеместно.

Вторая группа — вещества, не агрессивные по отношению к бетону (суперфосфаты, калийная селитра, аммофосы, фосфоритная мука), а также практически негигроскопичный сульфат калия. Порошки и пыль этих веществ не представляют опасности для железобетонных конструкций.

Третья группа — вещества, скорость насыщения и агрессивность которых зависят от температурно-влажностных параметров окружающего воздуха (хлористый калий, 40 %-ная калийная соль, сульфат аммония, карбамид). Степень коррозионной активности этих веществ оценивается по специальной методике, в основу которой положена модель (4).

Такая оценка особенно важна при проектировании неотапливаемых складов минеральных удобрений, микроклимат которых находится в прямой зависимости от климатических условий района строительства. К выбору мер по обеспечению долговечности железобетонных конструкций складов хлористого калия, 40 %-ной калийной соли, сульфата аммония и карбамида следует подходить дифференцированно с учетом степени агрессивности пыли (порошков) этих веществ в данном климатическом районе (табл. 28.3).

Помимо минеральных удобрений к числу распространенных твердых агрессивных сред относятся хлориды натрия, кальция, железа, сульфаты натрия и железа, а также некоторые органические продукты (сахар, монохлоруксусная и винная кислоты, бензолсульфокислота и др.).

Отдельно следует отметить сверхагрессивность кристаллического фенола. В отличие от большинства известных твердых сред, степень агрессивности которых соизмерима с агрессивностью их растворов, кристаллический фенол по коррозионной активности в несколько раз превосходит свой насыщенный водный раствор. При влажности воздуха более 60 % и температуре 25 ... 35 °С полное разрушение бетонных балок с сечением 7×7 см под воз-

Таблица 28.3

Степень агрессивности порошков (пыли) некоторых веществ по отношению к железобетонным конструкциям неотапливаемых складов в различных климатических районах СССР

Пункт					Пункт				
	Карбамид	Сульфат аммония	Хлористый калий	40 %-ная калийная соль		Карбамид	Сульфат аммония	Хлористый калий	40 %-ная калийная соль
Актюбинск	0	1	1	1	Новгород	2	3	3	3
Армавир	1	2	2	3	Новотроицк	0	1	1	1
Волгоград	0	1	1	1	Одесса	1	1	2	3
Воронеж	1	1	2	2	Омск	1	1	1	2
Гродно	2	3	3	3	Орел	1	2	2	3
Губаха	1	1	2	2	Ростов-на-Дону	1	1	1	1
Иркутск	2	3	3	3	Рязань	1	1	2	2
Казань	1	1	2	2	Салават	1	1	2	2
Каунас	2	3	3	3	Саратов	0	1	1	1
Кемерово	1	1	2	3	Северодонецк	1	1	1	1
Киев	1	1	2	3	Смоленск	3	3	3	3
Кишинев	1	1	2	2	Солигорск	2	3	3	3
Комсомольск-на-Амуре	3	3	3	3	Сочи	3	3	3	3
Кохтла-Ярве	3	3	3	3	Стерлитамак	1	1	2	2
Красноводск	0	1	1	1	Таллин	3	3	3	3
Красноярск	1	1	2	3	Ташкент	0	1	1	1
Куйбышев	1	1	2	2	Томск	1	1	2	3
Курган-Тюбе	0	1	1	1	Чарджоу	0	1	1	1
Курск	1	1	2	2	Череповец	1	2	2	3
Львов	3	3	3	3	Черкассы	2	3	3	3
Невинномысск	1	2	2	3	Чирчик	0	1	1	1
					Щекино	1	2	2	3

действием избытка кристаллического фенола происходит менее чем за 20 ч.

К газообразным агрессивным средам относятся кп слые пары и газы. Их классифицируют в зависимости от концентрации агрессивных агентов (табл. 28.4) и влажности воздуха (табл. 28.5).

При постоянном контакте с бетонной поверхностью агрессивные пары и газы постепенно насыщают поровую жидкость бетона, сообщая ей свойства агрессивного раствора. По механизму коррозионного действия на цемент-

Таблица 28.4

Классификация агрессивных газов

Газ	Концентрация, мг/м ³ , в группах агрессивности			
	А	Б	В	Г
Углекислый	До 1000 0,5	Более 1000 0,5 ... 10	— 10 ... 200	— 200 ... 1000
Сернистый ангидрид				
Фтористый водород	0,02	0,02 ... 0,5	0,5 ... 10	10 ... 50
Сероводород	0,1	0,1 ... 10	10 ... 200	200 ... 1000
Оксиды азота	0,1	0,1 ... 5	5 ... 100	100 ... 500
Хлор	0,1	0,1 ... 1	1 ... 20	20 ... 100
Хлористый водород	0,05	0,05 ... 5	5 ... 100	100 ... 500

Таблица 28.5

Коррозионная активность газовых агрессивных сред по отношению к бетону и железобетону

Относительная влажность воздуха, %	Группа газов	Степень агрессивности по отношению		Относительная влажность воздуха, %	Группа газов	Степень агрессивности по отношению	
		к бетону	к железобетону			к бетону	к железобетону
До 60	А	0	0	60 ... 75	В	0	2
	Б	0	0		Г	1	3
	В	0	0	Более 75	А	0	1
	Г	0	0		Б	0	2
60 ... 75	А	0	0	В	1	3	
	Б	0	1	Г	2	3	

ный камень такие растворы практически не отличаются от обычных агрессивных сред.

За редким исключением скорость коррозии собственно бетона в газообразных агрессивных средах незначительна, и поэтому их действие на строительные конструк-

ции рассматривается, как правило, в связи с процессами, приводящими к коррозии стальной арматуры. В этом аспекте агрессивные пары и газы целесообразно оценивать по механизму их коррозионного действия на железобетон. По этому признаку различают две группы газообразных агрессивных сред:

пары и газы, при действии которых на железобетонные конструкции коррозия стальной арматуры возможна лишь после нейтрализации защитного слоя бетона;

пары и газы, действие которых приводит к коррозии стальной арматуры даже в тех случаях, когда жидкая фаза бетона имеет щелочную реакцию ($\text{pH} > 12$).

К первой группе относятся углекислый газ, фтористый водород, серный и сернистый ангидрид, сероводород, окислы азота, пары фосфорной, щавелевой, уксусной и некоторых других кислот.

Процесс коррозионного разрушения железобетона под воздействием этих агрессивных сред можно разделить на следующие этапы:

растворение газа в поровой жидкости цементного камня и диффузия агрессивных ионов в толщу защитного слоя бетона;

взаимодействие агрессивных агентов с цементным камнем, приводящее к постепенной нейтрализации защитного слоя бетона;

активная коррозия арматуры, которая в зависимости от индивидуальных свойств агрессивного агента может начаться после того, как значение pH окружающей поровой жидкости понизится до 11,0 ... 11,8 единиц;

накопление продуктов коррозии стали в теле бетона и разрушение защитного слоя под их воздействием.

Ко второй группе относятся хлористый водород, хлор, пары брома, иода, монохлоруксусной кислоты и некоторых других хлорсодержащих веществ. В этих агрессивных средах механизм коррозии железобетона суммируется из тех же процессов, что и в средах, отнесенных к первой группе. Отличие состоит в том, что в данном случае коррозия арматуры начинается задолго до нейтрализации защитного слоя бетона, а именно с момента, когда первые агрессивные ионы достигнут ее поверхности.

Очевидно, что газообразные агрессивные среды второй группы характеризуются повышенной коррозионной

активностью, и в случае их воздействия необходимо предусматривать специальные меры по обеспечению долговечности железобетонных конструкций.

28.3. Особенности коррозии железобетонных конструкций в экстремальных условиях эксплуатации

Сульфатная коррозия — один из широко распространенных видов химического разрушения цементных материалов. При контакте с бетоном сульфаты активно взаимодействуют с гидроксидом кальция и алюминатными составляющими цементного камня. В результате реакции сульфатов с гидроксидом кальция образуется $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, накопление которого в поровом пространстве бетона ведет к его постепенному разрушению. К более опасным последствиям приводит взаимодействие сульфатов с алюминийсодержащими минералами, в результате которого образуются различные формы гидросульфоалюмината кальция (ГСАК). Наиболее коррозионно опасной модификацией ГСАК является $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (эттрингит). Давление растущих кристаллов этой соли на структурные элементы цементного камня достигает значений, превышающих значения прочности бетона, что является основной причиной его интенсивного коррозионного разрушения под воздействием растворов, содержащих сульфаты.

Интенсивность коррозии бетона в сульфатсодержащих средах зависит от минералогического состава применяемого цемента. Бетоны, для изготовления которых используются цементы с ограниченным содержанием трехкальциевого силиката и особенно алюминийсодержащих минералов, обладают, как правило, повышенной сульфатостойкостью. По отношению к действию сульфатов все выпускаемые в СССР цементы можно классифицировать по трем группам (табл. 28.6, 28.7).

Снижение прочности бетона при многократном попеременном замораживании и оттаивании в воде принято называть **морозным разрушением**. Его основной причиной является образование в поровом пространстве бетона льда, объем которого на 9 % больше объема замерзшей воды. При прочих равных условиях скорость морозного

Таблица 28.6

Классификация цемента по сульфатостойкости

Группа цемента	Содержание нормируемых минералов, %, не более, в клинкере		
	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
Рядовые: портландцементы шлакопортландцементы	Не нормируется		
Повышенной сульфатостойкости: портландцементы шлакопортландцементы	7 10	22 Не нормируется	65
Сульфатостойкие: портландцементы шлакопортландцементы	5 8	22 Не нормируется	50

разрушения возрастает с повышением водонасыщения бетона.

Установлено, что разрушение бетона происходит в результате гидравлического давления воды, отжимаемой из пор и капилляров, в которых образуется лед. Если в бетоне есть достаточное количество резервных пор, не заполненных водой, в которые отжимается часть воды в процессе замораживания, то гидравлическое давление, вызываемое растущими кристаллами льда, не приводит или почти не приводит к деструктивным процессам. Если же резервных пор недостаточно, то циклическое замораживание и оттаивание может привести к весьма быстрому разрушению. Поэтому одним из основных факторов, определяющих морозостойкость бетонов, является соотношение между суммарным объемом пор, в которые свободно проникает вода, и суммарным объемом резервных, условно замкнутых пор, в которые вода может проникнуть только при избыточном давлении.

Бетон с хорошо сформированной структурой, когда резервные поры распределены равномерно, расстояния между ними не превышают 0,3 мм, а их суммарный объем

Таблица 28.7

Агрессивность сульфатсодержащих сред по отношению к бетонам на различных цементах

Группа цементов	Содержание SO ₂ в водном растворе мг/м ³	Степень агрессивности по отношению к бетону		
		нормальной плотности	повышенной плотности	особо плотному
Рядовые	До 0,25	0	0	0
	0,25 ... 0,5	1	0	0
	0,5 ... 1,0	2	1	0
	1,0 ... 1,2	3	2	1
	1,2 ... 1,5	3	3	2
	Более 1,5	3	3	3
Повышенной сульфатостойкости	До 1,5	0	0	0
	1,5 ... 2,0	1	0	0
	2,0 ... 2,5	2	1	0
	2,5 ... 3,5	3	2	1
	3,5 ... 5,0	3	3	2
	Более 5,0	3	3	3
Сульфатостойкие	До 3	0	0	0
	3 ... 6	1	0	0
	6 ... 8	2	1	0
	8 ... 12	3	2	1
	12 ... 15	3	3	2
	Более 15	3	3	3

составляет не менее 15 % от объема открытой пористости цементного камня, может без существенного понижения прочности выдерживать тысячу и более циклов попеременного насыщения водой и замораживания.

Интенсивность морозного разрушения значительно возрастает, если бетон насыщается не водой, а водными растворами многих неорганических и органических веществ. Так, скорость разрушения бетона при циклическом замораживании при температуре -15°C и оттаивании в 5 %-ных растворах хлоридов натрия, калия, кальция и сульфата натрия повышается в 5 ... 8 раз, в насыщенном растворе карбамида — в 10 раз, в 2 %-ных растворах глицерина и этиленгликоля — в 12 ... 15 раз по сравне-

нию со скоростью разрушения бетона, оттаивание которого происходит в чистой воде.

Механизм морозного разрушения бетона в солевых растворах связан со сложными фазовыми превращениями, происходящими с криогенными смесями в капиллярно-пористых структурах при охлаждении, которые пока еще изучены недостаточно.

При совместном действии низких температур и растворов многоатомных спиртов причиной интенсивного разрушения бетона на портландцементе являются адсорбционные процессы, в результате которых гидрофилизируется поверхность цементного камня и соответственно повышается степень насыщения бетона.

28.4. Методы повышения коррозионной стойкости бетона

Сохранность железобетонных конструкций в производствах с агрессивными средами в первую очередь зависит от коррозионной стойкости бетона и его способности защищать от коррозии стальную арматуру. Достаточную стойкость бетона в средах слабой и в отдельных случаях средней агрессивности можно обеспечить различными средствами направленного улучшения его эксплуатационных свойств, наиболее важными из которых являются выбор соответствующих исходных материалов, использование химических добавок и пропитка готовых железобетонных изделий.

При выборе основных материалов (вяжущее, крупный и мелкий заполнитель) для бетона необходимо учитывать будущие условия эксплуатации конструкций. Весьма важным в этом аспекте является выбор вяжущего, в качестве которого для подавляющего большинства современных строительных конструкций используются различные портландцементы (редко глиноземистые). Используя соответствующий цемент, можно в определенных пределах повышать такие свойства бетона, как морозостойкость, сульфатостойкость, солестойкость и т. п. (табл. 28.8). В отдельных случаях, например при сульфатной агрессии, выбор цемента играет первостепенную роль. В то же время бетоны на всех видах портландцемента нестойки в кислотах. Поэтому даже в слабокислых средах ($\text{pH} \geq 5$)

Таблица 28.8

Влияние вяжущего на коррозионную стойкость бетона

Вид коррозионной стойкости	Влияние на стойкость по сравнению с рядовым портландцементом *				
	Портландцемент с повышенным содержанием ТКС	Портландцемент с повышенным содержанием ДКС	Сульфатостойкий портландцемент	Пуццолановый и шлакопортландцементы	Глиноземистый цемент
Морозостойкость	Повышает	Не влияет	Повышает	Несколько понижает	Повышает
Сульфатостойкость	Несколько понижает	Несколько повышает	Значительно повышает	Повышает	Значительно повышает
Солестойкость	Не влияет	Не влияет	Несколько повышает	»	То же
Кислотостойкость	Понижает	Несколько повышает	То же	Несколько повышает	»
Щелочестойкость	Повышает	Несколько понижает	Не влияет	Понижает	Значительно понижает
Бензо-, маслостойкость	»	Не влияет	Несколько повышает	Несколько понижает	Значительно повышает
Защитное действие по отношению к стальной арматуре	»	Понижает	Не влияет	То же	То же

* Рядовой портландцемент содержит: трехкальциевого силиката (ТКС) 55 ... 60 %, двухкальциевого силиката (ДКС) 15 ... 22 %, трехкальциевого алюмината (C_3A) 5 ... 8 %, четырехкальциевого алюмоферрита 12 ... 18 %.

Показатели плотности бетона

Бетон	Марка по водонепроницаемости	Коэффициент фильтрации, см/с	Водопоглощение по массе, %	Водоцементное отношение (В/Ц)
Нормальной плотности Повышенной плотности Особоплотный	В4	$2 \cdot 10^{-9} \dots 7 \cdot 10^{-9}$	4,7 ... 5,7	0,55 ... 0,60
	В6	$6 \cdot 10^{-10} \dots 2 \cdot 10^{-9}$	4,2 ... 4,7	0,45 ... 0,55
	В8	$1 \cdot 10^{-10} \dots 6 \cdot 10^{-10}$	Менее 4,2	Менее 0,45

правильным выбором вяжущего можно лишь несколько замедлить скорость коррозии бетона.

При выборе заполнителей предпочтение следует отдавать щебню из изверженных пород (гранит, диабаз, базальт) и кварцевому песку, которые характеризуются высокой стойкостью при любых видах коррозионного воздействия. Карбонатные заполнители могут существенно снизить кислотостойкость бетонов, но в то же время их использование в производстве щелочестойких и морозостойких бетонов целесообразно.

Мощным средством улучшения эксплуатационных свойств бетона являются химические добавки. Их использование позволяет значительно (на три—четыре марки) повышать непроницаемость (плотность) бетона. В таких бетонах резко снижается скорость диффузионного переноса агрессивных агентов в поровом пространстве и соответственно скорость коррозионных процессов. По той же причине в железобетонных конструкциях из высокоплотных бетонов в более благоприятных условиях находится стальная арматура. Во многих случаях повышение непроницаемости бетона на одну марку позволяет повысить его коррозионную стойкость на порядок (табл. 28.9).

С помощью химических добавок можно существенно улучшать структурные характеристики цементного камня, в частности увеличивать в нем процентное содержание условно замкнутых пор и тем самым повышать морозостойкость бетона. Кроме того, использование соответствую-

ющих добавок позволяет повышать прочность бетона, гидрофобизировать его поверхность, ингибировать стальную арматуру и т. п.

Для повышения коррозионной стойкости многих видов железобетонных изделий (фундаментных свай, железобетонных труб, лотков и каналов) весьма эффективным средством является пропитка их различными химически стойкими веществами (битумом, метилметакрилатом, стиролом, петролатумом), серой. Этим достигается резкое повышение непроницаемости изделий, и поэтому пропитка может успешно конкурировать с такими методами, как устройство противокоррозионной защиты изолирующими материалами. Технология пропитки (последовательных операций) следующая: удаление из бетона жидкой фазы путем нагревания изделия при температуре 105 ... 120 °С; вакуумирование изделия; погружение в пропиточный состав, разогретый при необходимости до нужной вязкости; нагнетание пропиточного состава в поровое пространство бетона под давлением; извлечение изделия из пропиточного состава; медленное охлаждение изделия, пропитанного расплавами (битум, сера), либо полимеризационное отверждение мономеров в поровом пространстве бетона (метилметакрилат, стирол).

Пропитка железобетонных изделий по такой технологии — трудоемкий и дорогостоящий метод, однако в некоторых случаях, например при устройстве свайных оснований в сильноагрессивных грунтах, она является единственным способом обеспечения необходимой долговечности.

Широко используется в практике пропитка железобетонных изделий гидрофобизирующими жидкостями (в основном ГКЖ-94). Такая пропитка может осуществляться после монтажа конструкции или завершения строительства сооружения путем простого смачивания его поверхности. Гидрофобизация существенно снижает водопоглощение бетона, препятствует проникновению в его толщу агрессивных водных растворов, в 2 ... 3 раза повышает морозостойкость. Чаще всего для гидрофобизационной пропитки применяется 5 %-ный раствор жидкости ГКЖ-94 в толуоле. На конструкциях, находящихся на открытом воздухе, гидрофобизационную пропитку необходимо возобновлять через 5 ... 6 лет.

28.5. Добавки в бетонные смеси

Химические добавки применяют для улучшения технологических свойств бетонной смеси и физико-технических свойств готовых изделий, в том числе их долговечности. Наиболее распространены следующие типы химических добавок: пластифицирующие, воздухововлекающие, газообразующие, уплотняющие, замедлители схватывания, ускорители твердения, противоморозные, гидрофобизирующие и ингибиторы коррозии стальной арматуры.

Многие добавки обладают полифункциональным действием и улучшают одновременно несколько свойств бетона. В то же время некоторые добавки, улучшая одно свойство, могут отрицательно сказываться на ряде других. Это относится в основном к добавкам, предназначенным для улучшения технологичности бетонных смесей (пластифицирующие, ускорители твердения, противоморозные) и повышения коррозионной стойкости железобетонных конструкций.

Наиболее распространенными и перспективными являются следующие добавки.

1. *Сульфитно-дрожжевая бражка* СДБ — продукт переработки кальциевых солей лигносульфоновых кислот; относится к типу пластифицирующих добавок. Адсорбируясь на поверхности цементных зерен, устраняет слипание между ними, повышает подвижность бетонной смеси, способствует вовлечению в бетонную смесь воздуха. Поставляется в виде жидких и твердых концентратов. Вводится в бетонную смесь в количестве 0,15 ... 0,3 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Позволяет повышать прочность бетона на 5 ... 10 %, морозостойкость — в 1,5 ... 2 раза, водонепроницаемость — на одну марку, а также трещиностойкость и стойкость к воздействию растворов минеральных солей. Наибольший эффект достигается при введении в бетоны на быстротвердеющих и высокоалюминатных портландцементах.

2. *Мылонафт* — смесь натриевых солей нерастворимых в воде органических кислот; относится к типу пластифицирующих добавок. Способствует уменьшению трения между цементными зернами и одновременно с этим повышению однородности бетонной смеси и вовлечению воз-

духа. Поставляется в виде пастообразного продукта. Вводится в бетонную смесь в количестве 0,05 ... 0,15 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Позволяет повышать морозостойкость бетона не менее чем в 2 раза, водонепроницаемость — на две марки, трещиностойкость, стойкость к воздействию растворов минеральных солей. При превышении оптимальной дозировки прочность бетона на сжатие снижается.

3 *Кремнийорганические жидкости* ГКЖ-10 и ГКЖ-11 — этилсиликонат и метилсиликонат натрия; относятся к типу воздухововлекающих добавок. Улучшают структуру затвердевшего бетона; адсорбируясь на цементных частицах, гидрофобизируют стенки пор и капилляров. Поставляются в виде водно-спиртовых растворов с содержанием основного вещества около 30 %. Вводятся в бетонную смесь в количестве 0,05 ... 0,2 % от массы цемента. Повышают морозостойкость бетона в 2 ... 3 раза, водонепроницаемость — на две марки, трещиностойкость, стойкость к воздействию растворов минеральных солей, в том числе сульфатов, а также значительно понижают скорость капиллярного подсоса воды бетоном.

4 *Смола нейтрализованная воздухововлекающая* СНВ — абиетиновая смола, омыленная каустической содой; относится к типу воздухововлекающих добавок. Являясь активным пенообразователем, способствует вовлечению в бетонную смесь воздуха, повышению ее однородности. Поставляется в виде твердого продукта. Вводится в бетонную смесь в количестве 0,005 ... 0,035 % от массы цемента. Повышает морозостойкость бетона в 3 ... 4 раза. При превышении оптимальной дозировки прочность бетона на сжатие понижается.

5. *Синтетическая поверхностно-активная добавка* СПД — смесь натриевых солей высших жирных и алкилнафтенных кислот; относится к типу воздухововлекающих добавок. По механизму действия и положительному эффекту аналогична добавке СНВ. Поставляется в виде водного раствора с содержанием сухого вещества не менее 40 %. Вводится в бетонную смесь в количестве 0,005 ... 0,035 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество.

6. *Кремнийорганическая жидкость* ГКЖ-94 — полимер этилгидросилоксана, образующийся при гидролизе этилдихлорсилана; относится к типу газообразующих,

гидрофобизирующих добавок. При взаимодействии с составляющими цементного камня выделяется водород, что приводит к образованию равномерно распределенных замкнутых пор в бетоне. Активно гидрофобизирует стенки пор и капилляров цементного камня. Практически не оказывает влияния на реологические свойства бетонной смеси, но приводит к значительному замедлению твердения бетона на ранних стадиях. Поставляется в виде 100 %-ной жидкости или 50 %-ной водной эмульсии. В бетонную смесь вводится в количестве 0,03 ... 0,08 % от массы цемента в пересчете на 100 %-ную жидкость. Повышает морозостойкость бетона в 3 ... 4 раза, водонепроницаемость — на две марки, прочность на растяжение, а также значительно повышает стойкость к воздействию растворов минеральных солей в условиях капиллярного подсоса и попеременного увлажнения и высушивания.

7. *Сульфат железа* — уплотняющая добавка. При введении в бетонную смесь вступает в обменную реакцию с гидроокисью кальция с образованием труднорастворимой гидроокиси железа высокой дисперсности и двуводного гипса, которые активно участвуют в структурообразовании цементного камня на ранних стадиях твердения. Поставляется в виде кристаллического порошка. Вводится в бетонную смесь в количестве 1 ... 3 % от массы цемента. Повышает непроницаемость бетона на две марки, прочность — на 10 ... 15 %, стойкость к воздействию водных растворов минеральных солей, в том числе сульфатов. Наибольший эффект достигается при работе с цементами пониженной активности.

8. *Суперпластификатор С-3* — синтетический продукт на основе сульфированной нафталино-формальдегидной смолы; относится к типу пластифицирующих уплотняющих добавок. За счет адсорбции на цементных частицах способствует их активному диспергированию и облегчает смачивание, что приводит к значительному повышению подвижности бетонной смеси. Поставляется в виде водного раствора 33 ... 38 %-ной концентрации. Вводится в бетонную смесь в количестве 0,2 ... 1,2 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Повышает водонепроницаемость бетона на две-три марки, прочность — на 30 ... 40 %, стойкость к воздействию нефтепродуктов, а также растворов минеральных солей в условиях капил-

лярного подсоса и попеременного увлажнения и высушивания.

9. *Алифатические эпоксидные смолы* (водорастворимые) ДЭГ-1 и ТЭГ-1 — уплотняющие добавки. Поставляются в комплекте с отвердителем (полиэтиленполиамином). Вводятся в бетонную смесь с водой затворения в количестве 1,0 ... 1,5 % от массы цемента. Расход составляет 8 ... 12 % от массы смолы. Добавляются в воду затворения непосредственно перед приготовлением бетонной смеси. Эффект несколько выше, чем при использовании добавки С-3.

10. *Дивинилстирольный латекс* СКС-65 ГП — уплотняющая добавка. Адсорбируясь на поверхности цементных зерен, способствует формированию мелкопористой структуры, существенно уменьшая при этом время схватывания бетонной смеси. Поставляется в виде водной эмульсии с содержанием основного вещества не менее 45 %. Вводится в бетонную смесь в количестве 1,5 ... 2 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Повышает водонепроницаемость бетона на две-три марки, прочность на растяжение — на 10 ... 15 %, сопротивление истиранию, стойкость к воздействию растворов минеральных солей, в том числе сульфатов, нефтепродуктов и адсорбционно-активных сред. При превышении оптимальной дозировки прочность бетона на сжатие снижается.

11. *Нитрит-нитрат кальция* НКК — ускоритель твердения, ингибитор коррозии стальной арматуры. Понижая заряд цементных частиц, способствует интенсификации процесса гидратации цемента, уменьшению среднего радиуса пор и более равномерному их распределению в бетоне. Поставляется в виде пастообразного либо жидкого продукта. Вводится в бетонную смесь в количестве 2 ... 3 % от массы цемента в пересчете на сухое вещество. Повышает водонепроницаемость бетона на одну марку и в 1,5 ... 2 раза защитное действие по отношению к стальной арматуре в хлорсодержащих агрессивных средах.

12. *Сульфат натрия* — ускоритель твердения. В бетонной смеси вступает во взаимодействие с гидроокисью кальция и алюминатными составляющими цемента с образованием двуводного гипса и гидросульфалюмината кальция, что приводит к существенному ускорению твер-

дения и увеличению ранней прочности бетона. Поставляется в виде кристаллического либо гранулированного продукта. Вводится в бетонную смесь в количестве 0,5 ... 2 % от массы цемента. Повышает прочность бетона на 10 ... 15 %, стойкость к действию сульфатсодержащих агрессивных сред. Наибольший эффект достигается при введении в бетоны на низкоалюминатных цементах.

13. *Бихромат натрия и тетраборат натрия* — ингибиторы коррозии стали. При формировании и последующем твердении железобетонных изделий образуют на поверхности арматуры плотные окисные пленки, которые являются достаточно эффективной защитой стали от действия агрессивных агентов. Поставляются в виде кристаллического продукта. Вводятся в бетонную смесь в количестве 1 ... 2 % от массы цемента в пересчете на безводную соль. Повышают защитное действие бетона по отношению к стальной арматуре в 2 ... 3 раза. Наибольший эффект от использования достигается при их введении в бетон совместно с нитритом натрия.

Комплексные химические добавки применяют для повышения долговечности бетонных изделий. В их состав вводят два и большее число компонентов. Преимущество комплексных добавок по сравнению с однокомпонентными заключается в том, что их применение позволяет при необходимости управлять одновременно несколькими свойствами бетонной смеси и бетона, получать максимальный эффект, который не может быть достигнут применением индивидуальной добавки, уменьшать или полностью исключать негативное действие отдельных компонентов [2].

Составы наиболее распространенных комплексных добавок, эффективность которых подтверждена большим производственным опытом, приведены в табл. 28.10.

Подбор состава бетона с добавками проводят по показателям подвижности или жесткости бетонной смеси и прочности бетона на сжатие путем корректировки состава бетона без добавки, выбранного любым способом.

Как правило, химические добавки вводят в бетонную смесь с водой затворения. Для этого предварительно готовят их водные растворы повышенной концентрации, которые разбавляют водой непосредственно перед приготовлением бетонной смеси.

Таблица 28.10

Комплексные добавки

Основа	Состав. Рекомендуемый расход компонентов, % от массы цемента в пересчете на сухое вещество
Пластифицирующие и воздухововлекающие добавки	СДБ (0,1 ... 0,3) + СНВ (0,003 ... 0,02) СДБ (0,1 ... 0,3) + СПД (0,003 ... 0,02)
Пластифицирующие и газообразующие добавки	СДБ (0,1 ... 0,3) + ГКЖ-94 (0,05 ... 0,1)
Пластифицирующие добавки и ускорители твердения	СДБ (0,1 ... 0,3) + Na ₂ SO ₄ (0,3 ... 1,5) СДБ (0,1 ... 0,3) + НК (0,3 ... 1,5)
Пластифицирующие и уплотняющие добавки	СДБ (0,1 ... 0,3) + Fe ₂ (SO ₄) ₃ (0,5 ... 2)
Воздухововлекающие добавки и ускорители твердения	СНВ (0,005 ... 0,02) + Na ₂ SO ₄ (0,5 ... 1,5) СНВ (0,005 ... 0,02) + НК (0,5 ... 1,5) СПД (0,005 ... 0,02) + Na ₂ SO ₄ (0,5 ... 1,5) СПД (0,005 ... 0,02) + НК (0,5 ... 1,5) ГКЖ-10 (0,1 ... 0,2) + НК (0,5 ... 1,5) ГКЖ-11 (0,1 ... 0,2) + НК (0,5 ... 1,5)
Газообразующие добавки и ускорители твердения	ГКЖ-94 (0,05 ... 0,1) + НК (0,5 ... 1,5)
Пластифицирующие, воздухововлекающие добавки и ускорители твердения	СДБ (0,1 ... 0,2) + СНВ (0,005 ... 0,03) + + Na ₂ SO ₄ (0,5 ... 1,5) СДБ (0,1 ... 0,15) + СНВ (0,01 ... 0,03) + + НК (0,5 ... 1,5) СДБ (0,1 ... 0,2) + СПД (0,005 ... 0,03) + + Na ₂ SO ₄ (0,5 ... 1,5) СДБ (0,1 ... 0,15) + СПД (0,01 ... 0,03) + + НК (0,5 ... 1,5)
Пластифицирующие, газообразующие добавки и ускорители твердения	СДБ (0,1 ... 0,15) + ГКЖ-94 (0,05 ... 0,1) + + Na ₂ SO ₄ (0,5 ... 0,15)
Ингибиторы коррозии стали	Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O (0,15 ... 0,25) + NaNO ₂ (1,5 ... 2) Na ₂ Cr ₂ O ₇ ·2H ₂ O (0,3 ... 0,5) + NaNO ₂ (1,5 ... 2)

28.6. Защита железобетонных конструкций в агрессивных средах

В тех случаях, когда собственные защитные ресурсы железобетона не способны обеспечить его долговечность, необходимо применение специальной противокоррозионной защиты. Такая защита преимущественно применяется при действии на железобетонные конструкции сильно- и среднеагрессивных сред. Ее основное назначение — обеспечение максимально длительной и надежной изоляции конструкции от агрессивной среды. Кроме того, при необходимости от ней могут предъявляться требования по электропроводности, стойкости к истиранию, пылеотталиванию, декоративности и т. п.

Выбор материалов для защиты от коррозии проводится в зависимости от функционального назначения конструкции и условий ее эксплуатации. В этом аспекте все бетонные и железобетонные строительные конструкции можно разделить на две группы:

первая — подземные конструкции, полы, отдельные детали полов (каналы, лотки, трапы, приямки, плинтусы), фундаменты под технологическое оборудование, т. е. те элементы зданий, на которые могут воздействовать жидкие агрессивные среды; для защиты применяются штучные, листовые, мастичные, пленочные материалы, а также химически стойкие замазки, растворы и бетоны;

вторая — стены, колонны, различные элементы перекрытий, т. е. конструкции, в основном подвергающиеся действию газообразных и пылевидных агрессивных сред; для защиты чаще всего применяют лакокрасочные материалы.

Подземные железобетонные конструкции выполняются из бетона повышенной плотности со сплошным сечением (недопустимы пустотелые фундаментные блоки и полые сваи).

Тип и состав защиты от коррозии подземных конструкций назначается в зависимости от химического состава и коэффициента фильтрации (k_{ϕ}) грунта, агрессивности и уровня залегания грунтовых вод, а также с учетом возможности попадания в грунт производственных агрессивных жидкостей.

В слабофильтрующих грунтах ($k_{\text{ф}} < 0,1$ м/сут) при невысокой степени агрессивности среды защита подземных сооружений может быть выполнена в виде однослойного мастичного покрытия.

При высокой степени агрессивности грунтовых вод применяется многослойная противокоррозионная защита, состоящая из грунтовочного слоя, гидроизоляции и защитного покрытия. Для последнего могут быть использованы штучные материалы, укладываемые на соответствующих растворах, мастики, полимеррастворы, а также мягкая глина высокой пластичности. Гидроизоляционный слой должен обеспечивать герметизацию конструкции по всей поверхности от боковых стенок до подошвы. Наиболее целесообразной защитой фундаментных свай, предназначенных для эксплуатации в сильноагрессивных средах, является их пропитка химически стойкими материалами.

Материалы для противокоррозионной защиты подземных сооружений в каждом конкретном случае следует выбирать с учетом их химической стойкости в данной агрессивной среде и экономической целесообразности принимаемого варианта [1] (табл. 28.11).

В табл. 28.11 приняты следующие обозначения материалов: *штучные*: 1 — керамическая плитка; 2 — кислотоупорная керамическая плитка, кислотоупорный кирпич; 3 — диабазовая плитка; 4 — шлакоситалловая плитка; 5 — поливинилхлоридный пластикат; 6 — плитка из фурановой смолы с кислотостойким наполнителем; 7 — плитка из эпоксидной смолы с кислотостойким наполнителем; 8 — плитка из эпоксидной смолы с графитовым наполнителем; 9 — плитка из графитопласта; *для монолитных покрытий*: 10 — асфальт; 11 — кислотостойкий асфальт; 12 — фурановый полимерраствор; 13 — эпоксидный полимерраствор; 14 — эпоксидный полимерраствор, наполненный графитом; *гидроизоляционные*: 15 — рубероид; 16 — гидроизол; 17 — бризол; 18 — полихлорвиниловая пленка; 19 — полиэтиленовая пленка; 20 — полиизобутилен; 21 — полипропилен; 22 — эпоксидная мастика, армированная стеклотканью; 23 — эпоксидная мастика, наполненная графитом и армированная угольной тканью; *растворы, замазки, мастики*: 24 — кислотостойкий силикатный раствор; 25 — битумная мастика; 26 — полиэфирная мастика; 27 — замазка арзамит; 28 — фурановая

Таблица 28.11

Химическая стойкость материалов, применяемых для устройства полов и защиты фундаментов в производствах с сильно- и среднеагрессивной средой

Агрессивная среда	Материал		
	стойкий	относительно стойкий	нестойкий

Водные растворы неорганических веществ

<i>Кислоты</i>				
Азотная, хромовая концентрации: 10 ... 70 %	2, 3	4, 5, 9	1, 6, 7, 8, 10, 11, 12, 13, 14	
	19, 20, 21	18	15, 16, 17, 22, 23	
	24	27	25, 26, 28, 29, 30, 31	
	5 ... 10 %	2, 3, 4, 5, 9	7, 8	1, 6
		—	13, 14	10, 11, 12
		18, 19, 20, 21	22, 23	15, 16, 17
	до 5 %	24, 27	26, 29, 30	25, 28, 31
		2, 3, 4, 5, 7, 8, 9	1	6
		13, 14	11	10, 12
		18, 19, 20, 21, 22, 23	16, 17	15
24, 26, 27, 29, 30		25, 31	28	
Серная концентра- ции: 60 ... 90 %		2, 3, 4	5, 9	1, 6, 7, 8
	—	—	10, 11, 12, 13, 14	
	18, 19, 20, 21	—	15, 16, 17, 22, 23	
	24	26, 27, 28	25, 29, 30, 31	
	10 ... 60 %	2, 3, 4, 5, 6, 9	7, 8	1
		12	11, 13, 14	10
18, 19, 20, 21 24, 26, 27, 28		16, 22, 23 25, 29, 30, 31	15, 17 —	

Продолжение табл. 28.11

Агрессивная среда	Материал		
	стойкий	относительно стойкий	нестойкий
до 10 %	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 11, 12, 13, 14 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23 24, 25, 26, 27, 28 29, 30, 31	1 — 17 —	— 10 15 —
Соляная, фосфорная концентрации: более 15 %	2, 3, 4, 5 11 16, 18, 19, 21 24, 25, 26, 27	6, 9 12 17, 20 28, 31	1, 7, 8 10, 13, 14 15, 22, 23 29, 30
до 15 %	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 11, 12, 13, 14 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	1 10 15, 17 —	— — — —
Фтористоводородная, кремнефтористоводо- родная концентрации: более 5 %	8, 9 14 19, 20, 21, 23 30 5, 8, 9 11, 12, 13, 14 18, 19, 20, 21, 23 25, 27, 28, 29, 30	5, 6, 7 11, 12, 13 18 25, 27, 28, 29 6, 7 10 16, 17 31	1, 2, 3, 4 10 15, 16, 17, 22 24, 26, 31 1, 2, 3, 4 — 15, 22 24, 26
<i>Соли</i>			
Азотнокислый аммо- ний, сернокислые алюми- ний, аммоний, желе- зо; хлористые алюми- ний, аммоний, желе- зо, кальций, медь (на- сыщенные растворы)	2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 11, 12, 13, 14 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	1 10 15 —	— — — —

Продолжение табл. 28.11

Агрессивная среда	Материал			
	стойкий	относительно стойкий	нестойкий	
Сернокислые калий, кальций, магний, натрий; хлористые калий, натрий (насыщенные растворы)	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	—	—	
	10, 11, 12, 13, 14	—	—	
	15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	—	—	
	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	—	1	
	12, 13, 14	—	10, 11	
	18, 19, 20, 21, 22, 23	16, 17	15	
	26, 27, 28, 29, 30	—	24, 25, 31	
	<i>Щелочи</i>			
	Гидроксиды калия, натрия концентрации: более 10 %	3, 4, 9	5, 6, 7, 8	1, 2
		—	12, 13, 14	10, 11
18, 19, 20, 21, 27		22, 23	15, 16, 17	
3, 4, 5, 6, 7, 8, 9		28, 29, 30	24, 25, 26, 31	
12, 13, 14		1, 2	—	
до 10 %	18, 19, 20, 21, 23	—	10, 11	
	27, 28, 29, 30	22	15, 16, 17	
	—	—	24, 25, 26, 31	
	—	—	—	
<i>Органические вещества</i>				
<i>Кислоты</i> Адипиновая, себациновая, фталевая (насыщенные водные растворы)	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	—	—	
	10, 11, 12, 13, 14	—	—	
	15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23	—	—	
	24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	
	—	—	—	

Продолжение табл. 28.11

Агрессивная среда	Материал		
	стойкий	относительно стойкий	нестойкий
Каприловая, олеиновая, пальметиновая, пеларгиновая, стеариновая	2, 3, 4, 6, 9	1, 5, 7, 8	—
	12	13, 14	10, 11
	19, 21	22, 23	15, 16, 17, 18, 20
	24, 27, 28	26, 29, 30, 31,	25
Валериановая, капроновая, энантовая	2, 3, 4, 9	—	1, 5, 6, 7, 8
	—	—	10, 11, 12, 13, 14
	21	19	15, 16, 17, 18, 20, 22, 23
	24, 27	31	25, 26, 28, 29, 30
Бензосульфокислота (водные растворы) концентрации более 15 %	2, 3, 4, 5, 7, 8, 9	6	1
	13, 14	12	10, 11
	18, 19, 22, 23	—	15, 16, 17, 20, 21
	24, 26, 27, 29, 30	28, 31	25
То же, до 15 %	2, 3, 4, 5, 7, 8, 9	6	1
	11, 13, 14	10, 12	—
	16, 18, 19, 22, 23	20	15, 17, 21
	24, 25, 26, 27, 29, 30, 31	28	—
Муравьиная, уксусная (водные растворы) концентрации: более 10 %	2, 3, 4, 5, 9	6	1, 7, 8
	—	12	10, 11, 13, 14
	19, 21	20	15, 16, 17, 18, 22, 23
	24, 27	28, 31	25, 26, 29, 30
до 10 %	2, 3, 4, 5, 6, 9	7, 8	1
	11, 12	10, 13, 14	—
	16, 18, 19, 20, 21	22, 23	15, 17
	24, 25, 27, 28, 31	29, 30	26

Продолжение табл. 28.11

Агрессивная среда	Материал		
	стойкий	относительно стойкий	нестойкий
Монохлоруксусная (насыщенный водный раствор)	2, 3, 4, 5, 9 — 20, 21 24, 27	6, 7, 8 12, 13, 14 18, 19, 20, 22, 23 28, 29, 30, 31	1 10, 11 15, 16, 17 25, 26
Винная, лимонная, яблочная (насыщенные водные растворы)	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 11, 12, 13, 14 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	5 10 17 —	1 15 —
Масляная (насыщенный водный раствор)	2, 3, 4, 6, 9 12 21 24, 27, 28	7, 8 13, 14 19, 22, 23 29, 30, 31	1, 5 10, 11 15, 16, 17, 18, 20 25, 26
Молочная, щавелевая (насыщенные водные растворы)	2, 3, 4, 6, 9 12 19, 20, 21 24, 26, 27, 28	— 11 16, 18 25, 31	1, 5, 7, 8 10, 13, 14 15, 17, 22, 23 29, 30
<i>Прочие органические вещества</i>			
Бутиролактон	1, 2, 3, 4, 9 — 19, 21 24, 27	— — 20 —	5, 6, 7, 8 10, 11, 12, 13, 14 15, 16, 17, 18, 22, 23 25, 26, 28, 29, 30, 31
Глицерин, этиленгликоль (водные растворы любых концентраций)	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 12, 13, 14 18, 19, 20, 21, 22, 23 26, 27, 28, 29, 30	— — — — 24, 31	— 10, 11 15, 16, 17 25

Продолжение табл. 28.11

Агрессивная среда	Материал		
	стойкий	относительно стойкий	нестойкий
Диметилформамид (водные растворы) концентрации: более 40 %	1, 2, 3, 4, 9	—	5, 6, 7, 8
	—	—	10, 11, 12, 13, 14
	19, 21	20	15, 16, 17, 18, 22, 23
до 40 %	27	24	25, 26, 28, 29, 30, 31
	1, 2, 3, 4, 7, 8, 9, 11, 13, 14	10	5, 6 12
	19, 20, 21, 22, 23	15, 16, 17	18
Дихлорбутен	25, 27, 29, 30, 31	26	24, 28
	2, 3, 4, 9	1, 6	5, 7, 8
	—	12	10, 11, 13, 14
Дициандиамида, кар- бамид, меламина (на- сыщенные водные рас- творы)	21	19, 20	15, 16, 17, 18, 22, 23
	24, 27	28	25, 26, 29, 30, 31
	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	—	—
Тетрагидрофуран	10, 11, 12, 13, 14	—	—
	15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23	—	—
	25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	—	24
Тетрагидрофуран	1, 2, 3, 4, 9	—	5, 6, 7, 8
	—	—	10, 11, 12, 13, 14
	21	19, 20	15, 16, 17, 18, 22, 23
Тетрагидрофуран	24, 27	—	25, 26, 28, 29, 30, 31

Продолжение табл. 28.11

Агрессивная среда	Материал		
	стойкий	относительно стойкий	нестойкий
Фенол (насыщенный водный раствор)	2, 3, 4, 7, 8, 9	1, 5	6
	13, 14	10, 11	12
	19, 20, 21, 22, 23	15, 16, 17	18
	24, 27, 29, 30, 31	25	26, 28
Формальдегид (насыщенный водный раствор)	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	—	—
	10, 11, 12, 13, 14	—	—
	15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23	—	—
	24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	—	—
Фруктоза (насыщенный водный раствор)	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	—	—
	10, 11, 12, 13, 14	—	—
	16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23	15	—
	25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	24	—
Хлорбутадиеп	1, 2, 3, 4, 9	6	5, 7, 8
	—	12	10, 11, 13, 14
	19, 21	—	15, 16, 17, 18, 20, 22, 23
	24, 27	28	25, 26, 29, 30, 31

Нефть и нефтепродукты

Сырая нефть, мазут	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	—	—
	12, 13, 14	—	10, 11
	18, 19, 20, 21, 22, 23	—	15, 16, 17
	24, 26, 27, 28, 29	—	25, 31

Продолжение табл. 28.11

Агрессивная среда	Материал			
	стойкий	относительно стойкий	нестойкий	
Пищевые продукты				
Виноградное вино, пиво, фруктовые соки	2, 3, 4, 6, 7, 8, 9	5	1	
	11, 12, 13, 14	10	—	
	16, 18, 19, 20, 21, 22, 23	17	15	
	24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31	—	—	
	Жиры животные	2, 3, 4, 6, 9	1, 5, 7, 8	—
		12	13, 14	10, 11
19, 21		22, 23	15, 16, 17, 18, 20	
Масла растительные	24, 27, 28	26, 29, 30	25, 31	
	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9	—	—	
	12, 13, 14	—	10, 11	
	19, 20, 21, 22, 23	18	15, 16, 17	
	24, 26, 27, 28, 29, 30	—	25, 31	
	Молоко, кислые молочные продукты	2, 3, 4, 6, 9	—	1, 5, 7, 8
12		11	10, 13, 14	
19, 20, 21		16, 18	15, 17, 22, 23	
24, 26, 27, 28		25, 31	29, 30	

мастика; 29 — эпоксидная мастика; 30 — эпоксидная мастика, наполненная графитом; 31 — мастика на серном цементе.

Полы являются одним из важнейших элементов зданий и сооружений с агрессивными средами. Высокая химическая стойкость и непроницаемость полов являются гарантией долговечности перекрытий, колонн, стен, подземных конструкций, а также сохранности грунтов и грунтовых вод.

Химически стойкие полы в производствах с сильноагрессивными средами состоят из выравнивающего цементно-песчаного слоя (стяжки), укладываемого на бетонное основание или на железобетонное перекрытие, гидроизоля-

ции, прослойки из химически стойкого раствора (мастики, замазки) и покрытия (монокристаллического или из штучных материалов). В последнем случае, как правило, предусматривается заделка швов химически стойкими замазками (см. табл. 28.11).

В помещениях, где предусматривается мокрая уборка, полы должны иметь уклоны не менее 1 %, обеспечивающие сток агрессивных жидкостей к лоткам и каналам.

Защита от коррозии различных деталей пола (плитусов, бортиков, лотков, каналов, прямков, трапов) выполняется так же, как и защита полов, при этом все без исключения детали должны иметь единую гидроизоляцию с полом. В местах примыкания полов к стенам, колоннам и фундаментам под технологическое оборудование гидроизоляция должна заводиться на вертикальные поверхности на высоту не менее 150 мм.

При устройстве лотков, трапов, каналов, прямков, предназначенных для сбора и транспортирования агрессивных жидкостей, необходимо предусматривать дополнительные гидроизоляцию и покрытие из материалов с повышенной прочностью и стойкостью к истиранию.

Защита от коррозии **фундаментов** под оборудование выполняется из тех же материалов, что и полы, но с учетом дополнительных требований, связанных с режимом работы фундамента (динамические нагрузки, вибрация). При повышенной агрессивности среды фундаменты малых размеров могут быть выполнены целиком из химически стойких конструкционных материалов (полимербетона, кислотоупорного кирпича и т. п.).

Для противокоррозионной защиты **стен, колонн, потолков и других несущих и ограждающих конструкций** применяются в основном лакокрасочные материалы. Наиболее широко используются химически стойкие лаки и краски на основе перхлорвиниловых смол, наирита, тиокола и битума. Покрытия на основе глифталевых, пентафталевых и алкидных смол ввиду их невысокой химической стойкости применяются в основном в качестве отделочных и атмосферостойких. ЛКП наносятся на бетонные поверхности (так же, как и на металлические) в виде систем, состоящих из грунтовочного и покрывных слоев. В качестве грунтовочных материалов используются химически стойкие лаки (растворы пленкообразующих веществ в орга-

Таблица 28.12

Стойкость ЛКП в неорганических агрессивных средах
(«+» — стойкое, «-» — нестойкое)

Тип покрытия	Парогазовые среды (содержание газа, мг/м³)				Жидкие среды с содержанием агрессивных веществ до 10 %					
	SO ₂ (10 ... 50)	HCl (5 ... 10)	NO ₂ (5 ... 10)	NH ₃ (1 ... 5)	HCl	H ₂ SO ₄	HNO ₃	NH ₄ OH	KOH	NaOH
Эпоксидное	+	+	+	+	+	+	-	+	+	+
Полиуретановое	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Перхлорвиниловое	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Сополнмеры винилхлорида	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Хлорсульфированный полиэтилен	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Наиритовое	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Водная дисперсия тиокола	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Битумное	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-

нических растворителях), в качестве покрывных — эмали и краски (пигментированные растворы с наполнителями). Как правило, для каждого индивидуального покрытия грунт и покрывные слои выбираются из материалов на основе одного пленкообразующего. Однако возможны исключения, когда в качестве грунта используются лаки с повышенными адгезионными свойствами, а в качестве покрывных слоев — эмали, обладающие необходимой химической стойкостью, но при этом обязательным условием является хорошая совместимость между грунтовочным и покрывными слоями.

Основным условием, определяющим выбор типа ЛКП для железобетонных конструкций, является химическая стойкость в данной агрессивной среде (табл. 28.12, 28.13). Кроме того, покрытие должно иметь достаточные непроницаемость и адгезию к бетонной поверхности (сцепляемость не менее 1 МПа при нормальном отрыве).

Таблица 28.13

Стойкость ЛКП в жидких органических агрессивных средах
 («+» — стойкое, «-» — нестойкое, «~» — относительно
 стойкое)

Агрессивная среда	Стойкость лакокрасочной композиции на основе						
	силиката натрия	перхлорвиниловой смолы	сополимеров поливинилхлорида	эпоксидной смолы	хлорсульфированного полиэтилена	полиуретановой смолы	битума
Ацетон	+	-	-	-	-	-	-
Бензол	+	-	-	~	~	-	-
Ксилол, толуол	+	-	-	~	~	-	-
Октан, декан	+	+	+	+	+	+	-
Дихлорэтан	+	-	-	-	-	-	-
Четыреххлористый углерод	+	-	-	+	+	~	-
Этанол (водный раствор):							
30 %-ный	~	~	~	+	+	+	~
99 %-ный	+	~	~	~	+	+	~
Гептанол, деканол	+	~	~	+	+	+	~
Глицерин (30 %-ный водный раствор)	~	+	+	+	+	+	~
Диметилформамид (водный раствор):							
20 %-ный	~	~	~	+	+	~	+
60 %-ный	+	-	-	~	+	-	~
99 %-ный	+	-	-	-	+	-	+
Тетрагидрофуран	+	-	-	-	-	-	-
Бутиролактон	+	-	-	-	~	+	-
Фенол (насыщенный водный раствор)	+	+	+	-	+	~	+
Формалин	+	+	+	+	+	+	+
Бензолсульфокислота (водный раствор):							
15 %-ная	+	+	+	+	-	+	+
50 %-ная	+	+	+	+	-	~	~
80 %-ная	+	+	+	+	-	-	-
Уксусная кислота (водный раствор):							
10 %-ная	+	+	+	+	+	+	+
40 %-ная	+	~	~	-	-	-	+
60 %-ная	+	-	-	-	-	-	+
92 %-ная	+	-	-	-	-	-	+

Продолжение табл. 28.13

Агрессивная среда	Стойкость лакокрасочной композиции на основе						
	силиката натрия	перхлорвиниловой смолы	сополимеров поливинилхлорида	эпоксидной смолы	хлорсульфированного полиэтилена	полиуретановой смолы	битума
Муравьиная кислота (водный раствор):							
10 %-ная	+	~	~	+	+	+	+
20 %-ная	++	—	—	—	~	—	++
40 %-ная	++	—	—	—	—	—	++
80 %-ная	++	—	—	—	—	—	~
Себациновая, фталевая кислоты (насыщенные водные растворы)	+	+	+	+	+	+	+
Валериановая кислота	+	—	—	—	—	—	—
Энантовая кислота	++	—	—	—	—	~	—
Каприновая кислота	++	~	~	~	~	+	—
Бензин, керосин	+	—	—	+	—	—	—
Минеральные масла	+	+	+	+	+	+	+

Химическая стойкость ЛКП в парах органических веществ оценивается теми же показателями.

При условии сплошности, отсутствия трещин и отслоений непроницаемость ЛКП находится в прямой зависимости от его толщины (количества покрывных слоев). Опытным установлено, что оптимальная толщина химически стойких покрытий для железобетонных конструкций, эксплуатируемых в слабоагрессивных средах, составляет 100 ... 150 мкм, в среднеагрессивных средах — 150 ... 200 мкм и в сильноагрессивных средах — 200 ... 250 мкм. Дальнейшее увеличение толщины покрытий может отрицательно повлиять на их трещиностойкость, и, кроме того, дополнительный (сверх оптимального) расход лакокрасочных материалов экономически не оправдан, поскольку их долговечность ограничена (табл. 28.14).

Физико-химические свойства большинства химически стойких лакокрасочных материалов способны обеспечить достаточную адгезию покрытий к бетону, однако максимальная реализация адгезионных свойств может быть

Таблица 28.14

Долговечность химически стойких ЛКП на бетонной поверхности

Тип покрытия	Ориентировочный срок службы в годах при степени агрессивности среды		
	слабой	средней	сильной
Перхлорвиниловое	5 ... 6	4 ... 5	3 ... 4
Эпоксидное	5 ... 6	4 ... 5	4 ... 5
Полиуретановое	5 ... 6	4 ... 5	3 ... 4
Наиритовое	6 ... 8	5 ... 6	4 ... 6
Тиоколовое	5 ... 6	4 ... 5	4 ... 5
Хлорсульфированный полиэтилен	8 ... 10	6 ... 8	5 ... 6

достигнута только при условии тщательной подготовки бетонной поверхности. Обязательными операциями такой подготовки являются: удаление пыли и жировых пятен, заделка неровностей, раковин и крупных пор цементно-песчаным раствором, высушивание поверхностного слоя. После подготовки бетонная поверхность должна отвечать требованиям, изложенным в табл. 28.15.

Для защиты железобетонных конструкций, на поверхности которых в процессе эксплуатации возможно появление трещин, необходимо применять трещиностойкие ЛКП (наиритовые, тиоколовые, битумные и на основе хлорсульфированного полиэтилена). При высокой степени агрессивности среды для защиты наиболее ответственных сооружений следует применять армированные трещиностойкие покрытия, в которых в качестве армирующего материала могут быть использованы стеклоткань, графитированная ткань и т. п.

Обеспечение сохранности **арматуры и закладных деталей** достигается применением комплекса взаимодополняющих мер, из которых наиболее важными являются: выбор вяжущего для изготовления конструкции; выбор соответствующих классов арматурных сталей; обеспечение необходимой толщины защитного слоя бетона и его плотности; введение в бетонную смесь ингибиторов коррозии стали; противокоррозионная защита арматуры и закладных деталей.

Таблица 28.15

Требования к бетонной поверхности, подготовленной для нанесения ЛКП

Контролируемый показатель	Норма для плотного бетона
Прочность, МПа, не менее:	
бетона железобетонных конструкций	15
штукатурки	8
Щелочность поверхности бетона, единицы рН, не менее	7
Шероховатость, мм, не более	1,2
Влажность, % по массе, не более:	
при нанесении материалов на растворителях	5
при нанесении водосодержащих материалов	10 (без пленки влаги на поверхности)
Чистота (визуально)	Отсутствие пылевых и жировых загрязнений
Дефекты, повреждения	Отсутствие
Поверхностная пористость, %	5

При прочих равных условиях максимальным защитным действием по отношению к арматуре обладают бетоны на портландцементе с повышенным содержанием трехкальциевого силиката. Жидкая фаза таких бетонов имеет высокую щелочность, которая обеспечивает длительную пассивацию стальной арматуры. В менее благоприятных условиях находится арматура конструкций, изготовленных из пуццолановых и шлакопортландцементов. Бетоны на этих цементах содержат ограниченное количество свободного гидроксида кальция и при действии кислых агрессивных сред подвержены более интенсивной нейтрализации, чем бетоны на портландцементе.

Практически не защищают арматуру от коррозии бетоны на вяжущих, не способных обеспечить необходимую щелочность жидкой фазы. К ним относятся гипсовые, гипсошлаковые, золобетоны и бетоны на глиноземистом цементе.

Для изготовления железобетонных конструкций применяются следующие основные виды стальной арматуры: горячекатаная (классов А-I, А-II, А-III, А-IV, А-V, А-VI); упороченная вытяжкой (классов А-IIIв); термиче-

ски упрочненная (классов Ат-IV, Ат-V, Ат-VI); проволочная (классов В-I, В-II, Вр-II); арматурные канаты (классов К-7, К-19).

Выбор класса арматуры производится в зависимости от требований, предъявляемых к железобетонным конструкциям по трещиностойкости (в зависимости от назначения и условий эксплуатации железобетонные конструкции делятся на три категории по трещиностойкости: 1-я — образование трещин не допускается; 2-я — допускается кратковременное раскрытие трещин при условии обеспечения их последующего надежного закрытия; 3-я — допускается как кратковременное, так и длительное раскрытие трещин) и степени агрессивности среды, в контакте с которой конструкции будут эксплуатироваться. Для армирования предварительно напряженных конструкций, предназначенных для работы в агрессивных средах, предпочтительнее применять арматурные стали 3-й и 4-й групп (табл. 28.16).

Сохранность арматуры железобетонных конструкций в значительной мере определяется свойствами защитного слоя бетона, важнейшим из которых является проницаемость. При недостаточной плотности бетона облегчается диффузия агрессивных агентов в его толщу, что существенно ускоряет процесс нейтрализации цементного камня и может явиться причиной преждевременной коррозии арматуры. Поэтому проектировать железобетонные конструкции, предназначенные для эксплуатации в агрессивной среде, необходимо с учетом повышенных требований к толщине и непроницаемости защитного слоя бетона (табл. 28.17). Для повышения плотности (непроницаемости) бетона наиболее эффективным способом является применение специальных уплотняющих химических добавок в сочетании с различными технологическими приемами.

Весьма эффективным средством борьбы с коррозией арматуры являются также добавки-ингибиторы коррозии стали. Эти добавки вводятся в бетонную смесь с водой затворения и после изготовления конструкции постепенно диффундируют к арматуре, образуя на ее поверхности плотные пассивирующие пленки, надежно защищающие сталь от коррозионного действия агрессивных агентов. Наиболее высокими ингибирующими свойствами обладают комплексные химические добавки, в которых в качестве

Таблица 28.16

Требования к трещиностойкости железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивных средах

Группа	Класс арматуры *	Категория требований по трещиностойкости (в числителе) и допустимая ширина раскрытия трещин, мм (в знаменателе) **					
		при действии газообразных сред со степенью агрессивности			при действии жидких сред со степенью агрессивности		
		слабой	средней	сильной	слабой	средней	сильной
1	A-I, A-II, A-III, B-I	$\frac{3}{0,20 (0,25)}$	$\frac{3}{0,15 (0,20)}$	$\frac{3}{0,10 (0,15)}$	$\frac{3}{0,15 (0,20)}$	$\frac{3}{0,10 (0,15)}$	$\frac{3}{0,05 (0,10)}$
2	A-IIIв, A-IV, Ат-IVК	$\frac{3}{0,20 (0,25)}$	$\frac{3}{0,10 (0,15)}$	$\frac{2}{0,10}$	$\frac{3}{0,10 (0,15)}$	$\frac{3}{0,05 (0,10)}$	$\frac{2}{0,05}$
3	Ат-IVС, Ат-VСК, Ат-VIK	$\frac{3}{0,10 (0,15)}$	$\frac{2}{0,10}$	1	$\frac{3}{0,10 (0,15)}$	$\frac{2}{0,10}$	1
4	B-II, Вр-II, К-7, К-19 (с диаметром проволок 4 мм и более)	$\frac{2}{0,10}$	$\frac{2}{0,15}$	1	$\frac{2}{0,10}$	$\frac{2}{0,05}$	1

Группа	Класс арматуры *	Категория требований по трещиностойкости (в числителе) и допустимая ширина раскрытия трещин, мм (в знаменателе) **					
		при действии газообразных сред со степенью агрессивности			при действии жидких сред со степенью агрессивности		
		слабой	средней	сильной	слабой	средней	сильной
5	В-II, Вр-II, К-6, К-19 (с диаметром проволок менее 4 мм)	$\frac{2}{0,05}$	1	1	$\frac{2}{0,05}$	1	1
6	Ат-V, Ат-VI	$\frac{2}{0,10}$	1	1	$\frac{2}{0,10}$	1	Применять не рекомендуется
7	А-V, А-VI	$\frac{2}{0,10}$	1	Применять не рекомендуется	$\frac{2}{0,10}$	1	То же

* Арматура с индексом «К» — стойкая против коррозионного растрескивания, с индексом «С» — свариваемая.

** В знаменателе — ширина длительного раскрытия трещин; в скобках — ширина кратковременного раскрытия трещин.

Таблица 28.17

**Требования к толщине и плотности защитного слоя бетона
железобетонных конструкций, эксплуатируемых в
агрессивных средах**

Группа	Класс арматуры	Толщина защитного слоя бетона, мм, (в числителе) и марка бетона по водопроницаемости (в знаменателе)					
		при действии газообразных сред со степенью агрессивности			при действии жидких сред со степенью агрессивности		
		слабой	средней	сильной	слабой	средней	сильной
1, 2	A-I, A-II, A-III, B-I, A-IIIв, A-IV, Ат-IVк	$\frac{20}{B4}$	$\frac{20}{B6}$	$\frac{25}{B8}$	$\frac{20}{B4}$	$\frac{30}{B6}$	$\frac{30}{B8}$
3	Ат-IVс, Ат-VСК, Ат-VIK	$\frac{25}{B4}$	$\frac{25}{B6}$	$\frac{25}{B8}$	$\frac{25}{B6}$	$\frac{30}{B8}$	$\frac{35}{B8}$
4	B-II, Вр-II, К-7, К-19 (с диаметром проволоки 4 мм и более)	$\frac{25}{B4}$	$\frac{25}{B8}$	$\frac{25}{B8}$	$\frac{25}{B6}$	$\frac{30}{B8}$	$\frac{35}{B8}$
5	B-II, Вр-II, К-7, К-19 (с диаметром проволоки менее 4 мм)	$\frac{25}{B6}$	$\frac{25}{B8}$	$\frac{25}{B8}$	$\frac{25}{B6}$	$\frac{30}{B8}$	$\frac{35}{B8}$
6, 7	A-V, A-VI, Ат-V, Ат-VI	$\frac{25}{B6}$	$\frac{25}{B8}$	$\frac{25}{B8}$	$\frac{20}{B6}$	$\frac{30}{B6}$	Применять не рекомендуется

Таблица 28.18

**Обмазки для защиты арматуры в конструкциях
из легких и ячеистых бетонов [3]**

Компонент обмазок	Состав обмазок в частях по массе			
	1	2	3	4
Портландцемент	46	130 ... 200	100	100
Битум	10	—	—	40 ... 45
Полистирол	—	20	—	—
Латекс дивинилсти- рольный	—	—	20	—
Глина	—	—	—	8 ... 10
Известь	—	—	—	7 ... 10
Казеиновый клей	—	—	5	—
Уайт-спирит	14 ... 17	—	—	—
Скипидар	—	80	—	—
Вода	—	—	35 ... 37	34 ... 45

основных компонентов содержатся нитриты, хроматы или бораты щелочных металлов [5].

Защитные покрытия для арматуры применяются, как правило, в тех случаях, когда перечисленные выше способы обеспечения ее сохранности недостаточно эффективны. В основном это относится к ограждающим конструкциям из легкого и ячеистого бетонов, диффузионная проницаемость которых высока. Арматурные элементы, предназначенные для таких конструкций, защищаются обмазками, из которых наиболее распространены цементно-битумные, цементно-полистирольные цементно-латексные и цементно-битумно-глинистые (табл. 28.18).

Портландцемент вводится в составы противокоррозионных обмазок для того, чтобы наряду с изолирующими функциями они выполняли и роль пассиваторов стали за счет повышения щелочности непосредственно у поверхности арматуры. Для повышения эффективности обмазок в их состав могут быть введены также ингибиторы коррозии стали в количестве 1 ... 5 % по массе.

Обмазки наносят на поверхность арматурных элементов путем окунания или напыления в электростатическом поле. В зависимости от проницаемости защитного слоя бетона и степени агрессивности окружающей среды тол-

щина защитных покрытий на арматуре назначается в пределах от 0,3 до 1,0 мм.

Для защиты закладных деталей железобетонных конструкций используются в основном цинковые покрытия толщиной 40 ... 60 мкм. Эти покрытия наносятся на поверхность закладных деталей в заводских условиях способом горячего или диффузионного цинкования. После сварки закладных деталей в процессе монтажа конструкций поврежденные участки цинкового покрытия восстанавливаются методом металлизации, после чего обетонируются. Применяется бетон повышенной плотности. Небетонируемые части закладных деталей после восстановления цинкового покрытия при необходимости могут быть дополнительно защищены химически стойкими ПЛК.

Список литературы

1. Защита строительных конструкций и технологического оборудования от коррозии: Справочник строителя. М.: Стройиздат, 1981. 255 с.
2. Защита строительных конструкций от коррозии: СНиП II-28—73. М.: Стройиздат, 1980. 45 с.
3. Инструкция по изготовлению изделий из ячеистого бетона: СН-277—80. М.: Стройиздат, 1981. 46 с.
4. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты/В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Газеев, М.: Стройиздат, 1980. 535 с.
5. Фиалковский Я. и др. Антикоррозионная защита в промышленном строительстве. М.: Стройиздат, 1981. 160 с.

Глава 29

Коррозия и защита на железнодорожном транспорте

29.1. Общие сведения о коррозии в условиях эксплуатации

Железнодорожный транспорт является одной из наиболее металлоемких отраслей народного хозяйства. Его металлический фонд превышает 150 млн т, из них около 60 млн т вложено в верхнее строение пути (рельсы, рельсовые скрепления) и мосты, более 60 млн т — в подвижной

щина защитных покрытий на арматуре назначается в пределах от 0,3 до 1,0 мм.

Для защиты закладных деталей железобетонных конструкций используются в основном цинковые покрытия толщиной 40 ... 60 мкм. Эти покрытия наносятся на поверхность закладных деталей в заводских условиях способом горячего или диффузионного цинкования. После сварки закладных деталей в процессе монтажа конструкций поврежденные участки цинкового покрытия восстанавливаются методом металлизации, после чего обетонируются. Применяется бетон повышенной плотности. Небетонируемые части закладных деталей после восстановления цинкового покрытия при необходимости могут быть дополнительно защищены химически стойкими ПЛК.

Список литературы

1. Защита строительных конструкций и технологического оборудования от коррозии: Справочник строителя. М.: Стройиздат, 1981. 255 с.
2. Защита строительных конструкций от коррозии: СНиП II-28—73. М.: Стройиздат, 1980. 45 с.
3. Инструкция по изготовлению изделий из ячеистого бетона: СН-277—80. М.: Стройиздат, 1981. 46 с.
4. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты/В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Газеев, М.: Стройиздат, 1980. 535 с.
5. Фиалковский Я. и др. Антикоррозионная защита в промышленном строительстве. М.: Стройиздат, 1981. 160 с.

Глава 29

Коррозия и защита на железнодорожном транспорте

29.1. Общие сведения о коррозии в условиях эксплуатации

Железнодорожный транспорт является одной из наиболее металлоемких отраслей народного хозяйства. Его металлический фонд превышает 150 млн т, из них около 60 млн т вложено в верхнее строение пути (рельсы, рельсовые скрепления) и мосты, более 60 млн т — в подвижной

состав (вагоны и локомотивы) и около 30 млн т — в здания, сооружения, коммуникации, оборудование.

Подвижной состав и элементы верхнего строения пути железных дорог эксплуатируются в жестких специфических условиях.

Железные дороги пересекают различные климатические зоны, в которых стационарные металлоконструкции и подвижной состав подвергаются атмосферным и коррозионным воздействиям перевозимых грузов. Высокие скорости движения и нагрузки на оси, погрузочно-разгрузочные операции с применением вибрационных и опрокидывающих устройств вызывают повреждения защитных покрытий, развитие коррозионных и коррозионно-механических повреждений.

Как следует из анализа природы основных видов повреждений объектов железнодорожного транспорта, коррозия представляет особую опасность в связи с тем, что она может не только причинить значительный материальный ущерб, являясь причиной текущих и капитальных ремонтов, но и создать угрозу безопасности движения поездов или на длительный период вызвать перерыв в движении транспорта на отдельных участках.

Работы, выполненные во Всесоюзном научно-исследовательском институте железнодорожного транспорта (ВНИИЖТ) под руководством проф. С. Г. Веденкина, заложили основы исследования особенностей механизма коррозии и выявления зависимости скорости коррозии и характера коррозионных повреждений объектов железнодорожного транспорта от их конструктивных особенностей, качества металла, степени агрессивности среды, вида и значений напряжений и других факторов.

Согласно современным представлениям [1], коррозионные повреждения транспортных металлоконструкций возникают и развиваются вследствие разнородности состава и структуры металла, повышенной влажности и агрессивности окружающей атмосферы, увлажнения поверхности металла и ее загрязнения перевозимыми грузами повышенной коррозионной агрессивности (солью, минеральными удобрениями и др.). Весьма распространенными являются коррозионно-механические повреждения, возникающие при одновременном воздействии на

металл статических или циклических напряжений и агрессивной среды.

По характеру воздействия коррозионной среды на металлоконструкции железнодорожного транспорта, подвергающиеся электрохимической и химической коррозии, можно выделить следующие основные виды коррозии (ГОСТ 5272—68):

атмосферная коррозия (имеет место практически на всех наружных поверхностях пассажирских, рефрижераторных и грузовых вагонов, верхнем строении пути, конструкциях контактной сети);

коррозия при трении (нижние листы и крышки выгрузочных люков бункерных вагонов и полувагонов, используемых для перевозки сыпучих грузов, отдельные элементы рельсовых скреплений);

коррозионная усталость (рельсы; закладные болты, пластинчатые пружинные клеммы и подкладки рельсовых скреплений, элементы рамы грузовых вагонов, рубашки цилиндров тепловозных дизелей и др.);

коррозионное растрескивание (котлы цистерн для перевозки меланжа и аммиака);

газовая коррозия (клапаны и втулки тепловозных дизелей);

коррозия блуждающими токами (рельсы и рельсовые скрепления на электрифицированных участках железных дорог, работающих на постоянном токе);

коррозия при неполном или переменном погружении в растворы, коррозия по ватерлинии (на внутренней поверхности кузовов пассажирских вагонов, на раме полувагонов, в котлах серноокислотных и других цистерн);

коррозия при полном погружении (детали системы охлаждения, системы отопления пассажирских вагонов, котлы цистерн);

контактная коррозия, например коррозия алюминиевых крышек водяных баков пассажирских вагонов, изготовленных из коррозионно-стойкой стали.

В реальных условиях эксплуатации объектов железнодорожного транспорта интенсивность коррозии может обуславливаться синергическим действием нескольких процессов. Так, атмосферной коррозии и коррозии при трении подвергаются люки вагонов для перевозки сыпучих грузов и отдельные металлические элементы верхнего

строения пути. Последние могут разрушаться под воздействием блуждающих токов.

Кроме того, следует считаться с коррозией при контакте с сыпучими материалами и различными видами местной коррозии: коррозией язвами (наблюдается, например, на внутренней поверхности котлов кислотных цистерн, изготовленных из коррозионно-стойкой или двухслойной стали с плакирующим слоем из коррозионно-стойкой стали); ножевой коррозией по сварным швам (на внутренней поверхности котлов цистерн, изготовленных из стали 12Х18Г8Н2Т) и т. п.

При разработке мероприятий по предотвращению коррозии подвижного состава и транспортных металлоконструкций большое значение имеет технико-экономический анализ последствий коррозии. Наиболее часто следствием коррозионных и коррозионно-механических повреждений является снижение несущей способности металлоконструкций, их долговечности, появление внезапных отказов, нарушение герметичности емкостей, приводящее к потере или порче перевозимого груза, загрязнение перевозимых обособленных грузов продуктами коррозии, ухудшение декоративного и эстетического вида и др.

К надежности объектов железнодорожного транспорта предъявляются высокие требования, призванные обеспечить безопасность движения. В связи с этим снижение несущей способности и долговечности, а также внезапные отказы, возникающие из-за коррозии, предотвращаются путем своевременного ремонта элементов конструкций с коррозионными повреждениями и возобновления защитных покрытий.

Накоплен большой опыт эксплуатации и ремонта подвижного состава и транспортных металлоконструкций, на основании которого для наиболее важных видов технических средств транспорта разработаны системы планово-предупредительных ремонтов, обеспечивающие безопасность движения на транспорте. Разработаны и внедрены на вагоностроительных заводах, депо и многие другие мероприятия по защите от коррозии металлоконструкций, подвижного состава, средств тяги и элементов верхнего строения пути, позволяющие значительно удлинить срок службы этих объектов и снизить расходы на их ремонт. Однако затраты на ремонт из-за коррозионных поврежде-

ний продолжают оставаться высокими, требуют большого количества материальных, трудовых и энергетических ресурсов. Прямые потери от коррозии, основная доля которых приходится на ремонт коррозионных поврежденных и защиту от коррозии, составляют ежегодно более 100 млн руб. Косвенные потери, основную долю которых составляет ущерб от простоев подвижного состава из-за неисправностей, ограничений скоростей движения, остановок движения для ремонта и др., обычно превышают прямые потери от коррозии в 2—3 раза.

29.2. Коррозионные повреждения подвижного состава.

Особенности процесса. Основные факторы

При разработке практических мер защиты от коррозии большое внимание уделяется обследованию состояния и оценке скорости коррозии отдельных деталей конструкций и подвижного состава и сопоставлению полученных данных с конструктивными особенностями и условиями работы этих деталей (в первую очередь — действующими на них коррозионными факторами и напряжениями).

Полувагоны. Скорость коррозии металла различных элементов рамы и кузова полувагонов и долговечность покрытий приведены в табл. 29.1.

Коррозия металла таких элементов рамы, как двутавр хребтовой балки, диафрагмы и вертикальные листы поперечных балок, наблюдается в основном в местах концентрации влаги и остатков грузов (рис. 29.1).

Усиленная коррозия в щелях, местах соединения стоек, нижней обвязки и поперечных балок приводит к распиранию сварного шва. При этом глубина коррозионных повреждений достигает 5 ... 8 мм. В связи с высокой нагрузкой этого узла коррозия в щелях и зазорах зачастую приводит к образованию трещин в местах приарки стоек к нижней обвязке [2].

Скорость коррозии боковой обшивки при эксплуатации в нормальных условиях составляет 0,1 мм/год. Поэтому работоспособность обшивки с исходной толщиной 4,5 ... 5,0 мм обеспечивается практически в течение всего установленного срока службы. Однако при использовании полувагонов для перевозки горячего агломерата скорость

Таблица 29.1

**Скорость коррозии металла и долговечность покрытий
основных элементов полувагонов**

Элемент	Средняя скорость коррозии, мм/год	Средняя долговечность покрытия, годы
Внутренняя поверхность обшивки	0,1	0,5
Внутренняя поверхность люков	0,2	0,1
Двутавр хребтовой балки	0,2	2,0
Накладки, вертикальные листы поперечных и шкворневых балок	0,2	2,0
Зеты хребтовой балки (верхние полки)	0,2	2,0
Внутренняя поверхность нижнего обвязочного угольника	0,2	0,8
Верхняя поверхность горизонтального листа лобового бруса	0,2	2,0

коррозии возрастает до 0,2 ... 0,3 мм/год, и через 10 ... 12 лет толщина металлической обшивки уменьшается до 1,5 ... 2,0 мм, что приводит к необходимости заводского ремонта. Двутавр хребтовой балки и диафрагмы заменяют через 14 ... 18 лет эксплуатации из-за сквозных повреждений и отрыва крышек люков.

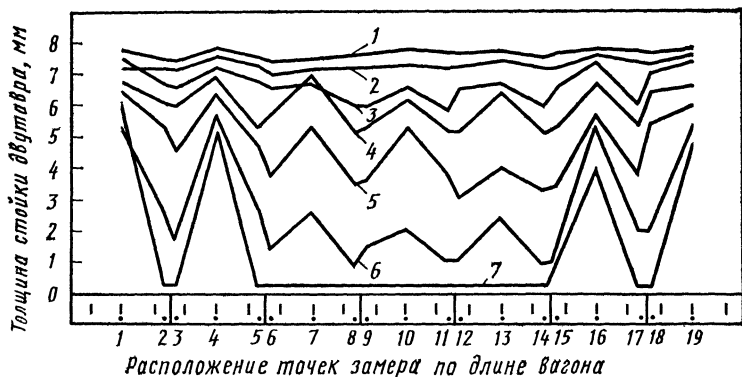


Рис. 29.1. Изменение толщины вертикальной стойки двутавра № 19 хребтовой балки по длине полувагона в зависимости от срока эксплуатации:

1 — 4 года; 2 — 6 лет; 3 — 8 лет; 4 — 12 лет; 5 — 16 лет; 6 — 18 лет; 7 — 20 лет

Таблица 29.2

Скорость коррозии и долговечность покрытий элементов крытых грузовых вагонов

Элемент	Средняя скорость коррозии, мм/год	Средняя долговечность покрытия годы
Внутренняя поверхность крыши:		
между дугами	0,10	8
под дугами, в зазорах нахлесточных соединений	0,15	—
Наружная поверхность элементов рамы	0,05	2
Поверхность элементов рамы, контактирующих с древесиной	0,15	1

Крытые грузовые вагоны. Наиболее поражаемым коррозией и часто заменяемым элементом является крыша. Основные причины повреждения ее коррозией — увлажнение внутренней поверхности за счет конденсации влаги и щелевая коррозия в месте соприкосновения листов с обвязочным уголком и под дугами. Из-за образования сквозных коррозионных повреждений крыша целиком заменяется через 10 ... 12 лет эксплуатации.

Коррозии подвержены также элементы каркаса (стойки и раскосы) кузова и рамы, причем если первые заменяются при ремонте, то коррозия элементов рамы, в частности верхней полки бокового обвязочного швеллера, приводит к списанию вагона (табл. 29.2).

Бункерные вагоны. Коррозия кузова бункерных вагонов усилилась при переходе на бестарный способ транспортирования минеральных удобрений. Применения стали 09Г2Д для каркаса кузова и стали 10ХНДП для обшивки при перевозке минеральных удобрений недостаточно для длительной безремонтной эксплуатации вагона. Минеральные удобрения, имеющие в составе активизирующие ионы (хлориды, сульфаты и др., а также сложные удобрения), стимулируют коррозию питтингами и язвами. Наиболее интенсивная коррозия наблюдается на внутренней поверхности элементов обшивки, подвергающихся попеременно воздействию коррозии и коррозионно-механическому изнашиванию во время погрузки и выгрузки.

Скорость коррозии углеродистой и широко используемых в вагоностроении низколегированных сталей в этих условиях достигают 0,5 .. 0,8 мм/год и более. В то же время скорость коррозии элементов кузовов вагонов при транспортировании малоагрессивных удобрений (например карбамида) не превышает 0,1 мм/год.

Пассажирские вагоны. Отечественный парк целиком состоит из цельнометаллических вагонов, изготовленных на заводах нашей страны, ГДР, ВНР и ПНР. Для обшивки и каркаса кузовов пассажирских вагонов на заводах СССР используют стали Ст3 и 15 сп; аналогичные стали применяют в ГДР и ВНР. Заводы ПНР используют стали 18Д, 10ХДП, 18Г2СД с содержанием меди 0,25 ... 0,50 %.

Внутри кузовов пассажирских вагонов развивается интенсивная коррозия. Этому способствуют постоянное увлажнение, особенно в нижней части кузова, в результате конденсации влаги, проникновения бытовой и технической влаги, попадания атмосферных осадков через неплотности оконных проемов, а также труднодоступность внутренней поверхности для возобновления защитных покрытий. Коррозионные повреждения являются причиной снижения долговечности таких элементов кузова, как каркас, металлическая обшивка пола, нижние и средние пояса боковины, торцовые стены. Размеры и характер коррозионных повреждений элементов кузова зависят от многих факторов, в том числе от срока службы вагона, коррозионной стойкости металла, защитных свойств покрытий, конструкции кузова, условий эксплуатации, системы ремонта и др. (рис. 29.2).

Долговечность защитного покрытия на внутренней поверхности кузова и скорость коррозии отдельных участков при его разрушении представлены в табл. 29.3.

Вагоны-цистерны перевозят весьма разнообразные по коррозионной агрессивности и физико-химическим свойствам грузы. Наиболее остро вопрос предотвращения коррозионных и коррозионно-механических повреждений ставится для цистерн, перевозящих агрессивные грузы (кислоты, жидкие удобрения, сжиженный аммиак и т. п.).

Цистерны для серной кислоты. Промышленность выпускает несколько сортов серной кислоты, различающихся содержанием сернистого ангидрида, в том числе свободного,

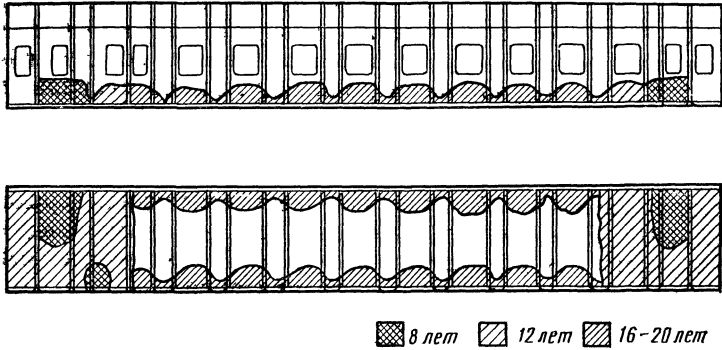


Рис. 29.2. Зоны коррозионных повреждений оболочки кузова пассажирских цельнометаллических вагонов

а также количеством и составом примесей. Особенностью растворов серной кислоты является изменение окислительно-восстановительного потенциала, а также валентности железа, реагирующего с анионами кислоты, при этом с изменением концентрации кислоты существенно изменяется скорость коррозии. Концентрированная серная

Таблица 29.3

Скорость коррозии и долговечность покрытия внутренней поверхности кузова пассажирских вагонов

Элементы кузова	Расположение участков поверхности по длине вагона	Скорость коррозии, мм/год	Долговечность покрытия, годы	Толщина элементов, мм
Внутренняя поверхность пола и нижнего пояса обшивки боковых стен	Середина	0,15	10	2
	Консоль	0,25	6	2
	Зона туалетов	0,30	4	2
	—	0,20	6	2
Внутренняя поверхность торцовых стен в нижней части	Середина	0,07	14	1,5
	Консоль	0,07	14	1,5
	Зона туалетов	0,1	12	1,5
Внутренняя поверхность крыши	По всей длине вагона	0,07	16	1,5 ... 2

кислота — сильный окислитель. При концентрации более 60 % на поверхности стали образуются нерастворимые в кислоте сульфаты трехвалентного железа, образующие достаточно хорошую защитную пленку. Это обуславливает низкую скорость растворения металла на анодных участках, а превалирующим катодным процессом является восстановление аниона самой кислоты. Разбавленная серная кислота действует как неокислительная среда, вызывая интенсивную коррозию стали, достигающую максимума при концентрации ~40 %. При этом катодный процесс идет с водородной деполаризацией.

Концентрированные контактная и техническая и башенные кислоты (концентрация серной кислоты составляет 92,5 и 75 % соответственно) перевозятся в цистернах с котлами из малоуглеродистой стали СтЗсп5 или низколегированной стали. При попадании в цистерну влаги концентрация серной кислоты уменьшается, и коррозионная активность ее повышается.

Цистерны для серной кислоты с котлами из стали ВСтЗсп5 подвергаются сквозным коррозионным повреждениям нижней части котла в местах опоры в зоне облива котла кислотой с наружной стороны. На внутренней поверхности котла места усиленной коррозии совпадают с местами приварки снаружи котла лестниц и прочих элементов. В нижней части котла при неполном сливе кислоты в результате ее разбавления поглощаемой из атмосферы влагой при отстое цистерны образуются горизонтальные полосы повышенного растворения металла. Глубина коррозии на этих участках колеблется от нескольких долей миллиметра до номинальной толщины листов котла.

При стекании разбавленной серной кислоты по обечайке и днищам котлов на внутренней поверхности наблюдаются также вертикальные борозды усиленной коррозии. Состояние сварных швов по внутренней поверхности котлов характеризуется повышенной травимостью зоны термического влияния и разрушениями в зоне стыка двух швов.

В зоне приварки лап часто возникают трещины, распространяющиеся от сварного шва (коррозионное растрескивание). Из-за сквозных коррозионных повреждений при ремонте проводится замена горловины люка и крышки.

Наибольшая скорость коррозии наблюдается в нижней части котла (толщина листа уменьшается с 16 до 5,5 мм). В верхней части котла коррозия более равномерная, а толщина листа уменьшается с 10 до 4,5 мм (рис. 29.3).

Указанные повреждения котлов цистерн и, в частности, сквозные повреждения по причине коррозионного растрескивания по сварным швам служат основной причиной ремонта котлов цистерн, которые изготавливаются с котлами из стали 12Х18Н10Т (ГОСТ 5632—72), а также из двухслойных сталей 20К + 10Х17Н13М2Т и ВСт3 + 06ХН28МДТ (ГОСТ 10885—75). Высокая коррозионная стойкость плакирующего слоя из стали 06ХН28МДТ обеспечивает длительную эксплуатацию цистерн. Сталь 12Х18Н10Т является недостаточно коррозионно-стойкой, что приводит к загрязнению кислоты продуктами коррозии и снижению срока службы цистерн.

Скорость коррозии плакирующего слоя из стали 10Х17Н13М2Т возрастает в условиях повышенных температур (до 50 ... 60 °С на поверхности котла). Через 10 ... 12 лет эксплуатации имеются случаи местного вытравливания плакирующего слоя и обнажения слоя основного металла из углеродистой стали.

Цистерны для сжиженных газов. Основная причина разрушения котлов цистерн — коррозионное растрескивание. Оно отмечается на днищах, которые в процессе

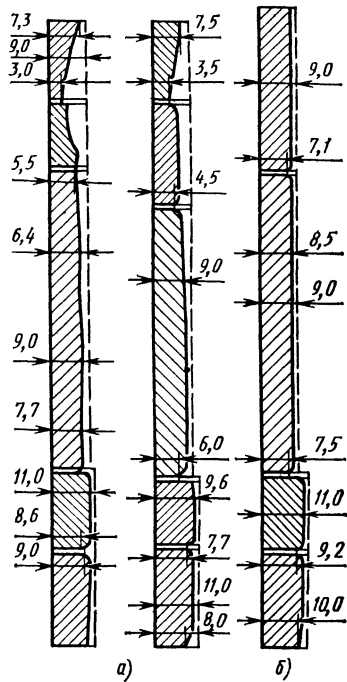


Рис. 29.3. Изменение толщины стенок котлов цистерн из стали 12Х18Н10Т в результате коррозии:

а — поперечное сечение цистерны по оси колпака, *б* — поперечное сечение цистерны на расстоянии 1000 мм от оси колпака

изготовления подвергались холодной деформации. Трещины развиваются транскристаллитно. Коррозионное растрескивание сварных соединений часто происходит в зоне термического влияния, трещины — обычно ветвящиеся, преимущественно межкристаллитные.

Причиной коррозионного растрескивания аммиачных цистерн является высокий уровень остаточных растягивающих напряжений в сварных швах, а также загрязнение аммиака кислородом и углекислым газом.

Цистерны для нефтепродуктов. Котлы цистерн изготавливают из малоуглеродистой стали ВСтЗсп5 (ГОСТ 380—71) или низколегированной стали 09Г2С (ГОСТ 19282—73) без покрытия внутренней поверхности. При попадании в светлые нефтепродукты (авиационное топливо, бензин) воды и кислорода создаются благоприятные условия для протекания процесса электрохимической коррозии.

Коррозия внутренней поверхности цистерн может быть вызвана также воздействием сернистых (сульфиды, меркаптаны, полисульфиды, тиофены) и кислородсодержащих (нафтеновые кислоты) примесей.

Средняя скорость коррозии резервуаров с дизельным топливом составляет 0,02 ... 0,05, с керосином — 0,04 ... 0,08, а с авиационным бензином может достигать 0,1 ... 0,25 мм/год.

Основная проблема при транспортировании нефтепродуктов состоит в том, что продукты коррозии, образующиеся на внутренней поверхности котлов, загрязняют светлые нефтепродукты, содержание механических примесей в которых не должно превышать 2 г/т, а размер — 2 .. 3 мкм. Эти требования обусловлены требованиями к надежности авиационных двигателей. Однако в реальных условиях транспортирования загрязненность светлых нефтепродуктов достигает 20,5 ... 27,4 г/т, что требует их дополнительной очистки.

Цистерны для азотной кислоты. Характерным свойством азотной кислоты является ярко выраженная окислительная способность. Коррозионная активность азотной кислоты по отношению к железу, алюминию, хрому и другим металлам зависит от ее концентрации. Высокие концентрации кислоты обеспечивают устойчивое пассивное состояние металлов, которое нарушается при разбав-

лени кислоты за счет попадания влаги и выделения (испарения) окислов азота.

Для перевозки кислотного меланжа ($89\% \text{HNO}_3 + 7,5\% \text{H}_2\text{SO}_4$) используются цистерны с котлами из легированной стали 12X18Г8Н2Т. Однако эта сталь не обеспечивает высокой коррозионной стойкости. Наблюдается скорость коррозии 1,0 ... 1,5 мм/год в верхней части котла, примыкающей к люку и воздушному клапану. Происходит также ножевая коррозия сварных швов котла.

Изотермические вагоны предназначены для перевозки скоропортящихся пищевых продуктов; к ним относятся вагоны-ледники, автономные рефрижераторные вагоны, 5- и 22-вагонные рефрижераторные секции. В составе секции имеются вагон с холодильной установкой и грузовые вагоны.

Особенностью конструкции вагонов-ледников является наличие льдосоляных баков, расположенных непосредственно под крышей вагона или в пристенных карманах. Попадание солевого раствора на элементы кузова при заливке и в процессе движения приводит к образованию сквозных коррозионных повреждений обшивки и к снижению несущей способности каркаса кузова.

В рефрижераторных вагонах происходит интенсивная питтинговая коррозия боковых стен и вапольных решеток в результате воздействия дезинфицирующего состава хлорной извести, едкого натра, кальцинированной соды.

Вагоны-рестораны. Их особенностью является ускоренная коррозия пола и нижнего пояса боковины в зоне расположения кухни. Это обусловлено повышенной влажностью и конденсацией влаги на стенках кузова. Через 12 ... 14 лет эксплуатации возникают сквозные коррозионные повреждения кузова, которые являются причиной капитального ремонта вагонов.

Локомотивы. Вопросы коррозии и защиты металлоконструкций тепловозов связаны с работой дизелей и в первую очередь системы водяного охлаждения. Охлаждающая вода дизелей вызывает коррозионные и кавитационные повреждения металла блоков и стимулирует развитие усталостных явлений.

В случае нарушения режимов водоподготовки появляются солевые отложения (накипь), что ухудшает тепло-

технические характеристики, приводит к закипанию воды и снижению мощности дизеля.

Распространенным видом повреждения дизелей (типа 11Д45, 11Д40, М756) является газовая коррозия посадочных поверхностей выпускных клапанов цилиндрических крышек. Процессу разрушения способствуют попадание твердых частиц между клапанами и седлом, отложения на их посадочных поверхностях продуктов сгорания и взаимодействия соединений газов с парами воды.

Электроподвижной состав. Токосъем с контактного провода на пантограф (электровозы, электроподвижной состав) или с шины на токоприемник (вагоны метрополитена) связан с образованием на контактирующих поверхностях окисной пленки, что ухудшает электропроводность, повышает переходное сопротивление контакта и может привести к оплавлению контактирующих поверхностей.

29.3. Особенности коррозии верхнего строения пути, металлических мостов и контактной сети

Верхнее строение пути. Рельсы и рельсовые скрепления испытывают высокие циклические нагрузки, работают в открытой атмосфере, на них попадают весьма агрессивные остатки грузов с проходящих поездов, на электрифицированных участках возрастает вероятность коррозии из-за блуждающих токов.

На сети железных дорог наиболее распространены два типа пути: на деревянных шпалах с костыльным (Д-0) и раздельным скреплением (Д-2) и на железобетонных — со скреплением типа КБ.

Стали для рельсов (М7Б по ГОСТ 24182—80) и рельсовых скреплений (ВСт3, ВСт4 по ГОСТ 380—71) не являются коррозионно-стойкими. Обычно элементы рельсовых скреплений не имеют специальных противокоррозионных покрытий. В этих условиях металлические конструкции верхнего строения пути подвержены разрушению, в первую очередь под влиянием атмосферных воздействий и засорителей (руда, уголь, соли, удобрения и т. п.). На сухих участках с высоким электросопротивлением между рельсами и балластом основным видом коррозии является атмосферная, вследствие которой возникают повреждения

резьбовых соединений, закладных и клеммных болтов, коррозионно-усталостные изломы пружинных клемм скреплений типа КБ и двухвитковых стопорных шайб. Были случаи коррозионно-усталостных повреждений в подошве рельсов, в месте контакта с прокладками.

При воздействии динамических нагрузок от проходящих поездов в местах контакта головок закладного болта с шайбой происходят небольшие перемещения головки по поверхности закрепленной в бетоне шайбы, вследствие чего развивается процесс коррозии при трении.

На электрифицированных участках железных дорог рельсовые плети служат проводником тягового тока. Часть тока через элементы скрепления, шпалы и балласт, а также через опоры контактной сети, мачты светофоров, соединенные с рельсами, утекает в землю. В результате на линиях с напряжением постоянного тока металлические элементы верхнего строения пути, помимо атмосферной коррозии, повреждаются коррозией, вызванной токами утечки (коррозия блуждающими токами) [3].

Ток, который может вызвать коррозию, зависит от сопротивления цепи утечки через эти элементы и потенциала рельс—земля.

Самая высокая вероятность повреждения скреплений существует на перегонах, удаленных от тяговых подстанций, т. е. там, где потенциал рельс—земля обычно небольшой. При потенциалах до 10 В, если переходное сопротивление нормальное, коррозия не может существенно повлиять на долговечность узла скрепления.

Электрокоррозионные повреждения подошвы рельсов наблюдаются в местах контакта с костылями рельсовых скреплений типа Д-0 и Д-2, противоугонами и клеммами скреплений типа КБ железобетонных шпал. Причиной коррозии является местное увеличение токов утечки при понижении электросопротивления между рельсами и балластом вследствие увлажнения и загрязнения пути. Особенно часто это имеет место на линиях, по которым перевозят соль, удобрения, на заболоченных участках и в тоннелях. На этих же линиях снижается надежность работы автоблокировки и повышается коррозия рельсовых скреплений.

Обследование состояния элементов рельсовых скреплений типа КБ, снятых с 23 участков сети при капитальном

Таблица 29.4

Распределение по степени коррозии металлических подкладок и закладных болтов, % [3]

Элемент рельсового скрепления	Участок пути	Степень коррозии		
		слабая (до 1 мм)	средняя (1 ... 2 мм)	сильная (более 2 мм)
Металлические подкладки	Средняя часть плети	40,93	44,43	14,64
	Концевая часть плети	34,71	50,67	14,62
	Уравнительный прибор	42,82	45,20	11,99
Закладные болты	Средняя часть плети	43,63	44,17	12,20
	Концевая часть плети	40,00	45,18	14,82
	Уравнительный прибор	42,58	39,69	17,73

ремонте, показало, что количество подкладок с сильной коррозией (более 2 мм толщины) составляет 12 ... 14,6 %, а закладных болтов — до 18 % из числа обследованных (табл. 29.4).

Несмотря на то что выход рельсов из строя по причине коррозии шейки или подошвы на сети дорог колеблется в пределах 0,85 ... 1,55 % от общего их числа и составляет несколько тысяч в год, наличие коррозионных повреждений снижает надежность работы в целом. Кроме того, возникновение коррозионных повреждений на элементах рельсовых скреплений типа КБ или Д-2 существенно видоизменяет очертания гаек закладных и клеммных болтов, а порой приваривает их к болтам. Все это не позволяет проводить работы по текущему содержанию пути, так как практически невозможно использовать путевой инструмент для подтягивания или замены болтов [5].

Металлические мосты. Предотвращение коррозионных и коррозионно-механических повреждений металлических мостов имеет большое значение для обеспечения безопасности движения на железнодорожном транспорте. Обследование пролетных строений, изготовленных 50 .. 100 лет назад, свидетельствует о том, что, несмотря на периодическую окраску (через 4 ... 6 лет), многие элементы повреждены коррозией или заменены при ремонтах. Часть пролетных строений из-за предельного коррозионного

износа основных несущих элементов заменяется до установленного срока службы (через 40 ... 60 лет).

На состояние пролетных строений большое влияние оказывает конструкция ферм и подрельсового основания. В решетчатых пролетных строениях с ездой понизу наибольшие коррозионные повреждения развиваются в нижней части фермы, на верхних полках продольных балок, в местах контакта со шпалами.

Основными видами повреждений являются: атмосферная коррозия, коррозионная усталость, щелевая коррозия. Фактором, ускоряющим коррозию, являются загрязнения, попадающие на поверхность пролетных строений с проходящих поездов.

Особенность ремонта пролетных строений заключается в том, что он должен проводиться в кратчайшие сроки, без длительной остановки движения или ограничения скорости. Очистка и окраска пролетных строений производится в открытой атмосфере, где трудно соблюдать требования к подготовке поверхностей и температурно-влажностному режиму.

Контактная сеть. Металлоконструкции контактной сети (опоры, кронштейны, тросы, подвески, контактные провода, жесткие поперечины и др.) работают в различных атмосферных условиях и подвергаются в основном атмосферной коррозии, а контактные провода, кроме того, износу, высокотемпературному окислению и частичному местному оплавлению при снижении проводимости контакта между контактным проводом и пантографом. В фундаменте опор контактной сети возможны коррозионные повреждения в результате коррозии из-за ухудшения электроизоляции и утечки тягового тока, а также вследствие коррозии блуждающими токами.

Несмотря на периодическую окраску, металлоконструкции контактной сети подвергаются коррозии, которая приводит к снижению несущей способности и замене опор контактной сети и жестких поперечин. В зависимости от конструкции и условий эксплуатации фактический срок службы этих элементов составляет 35 ... 40 лет.

Неблагоприятным последствием коррозии является необходимость ремонта с отключением напряжения и остановкой движения, что связано со значительным материальным ущербом.

29.4. Защита от коррозии средств тяги, вагонов и цистерн

Эффективная эксплуатация средств тяги и вагонов возможна только при рациональном использовании известных методов предотвращения коррозии. К ним относятся: применение конструкционных материалов повышенной коррозионной стойкости (низколегированных и коррозионно-стойких сталей, алюминиевых сплавов); лакокрасочных и полимерных покрытий, мастик, смазочных материалов, пленкообразующих ингибированных нефтяных составов, ингибиторов коррозии, металлических покрытий (электрохимических, металлизационных, диффузионных и др.); рациональное конструирование (исключение зон коррозии, повышение ремонтпригодности, снижение возможности возникновения коррозии из-за действия электрического тока и т. д.).

Выбор варианта должен основываться в первую очередь на анализе условий протекания коррозионных процессов вплоть до появления неисправностей и отказов из-за коррозионных или коррозионно-механических повреждений и на обоснованном прогнозе изменения долговечности, затрат на изготовление и ремонт при освоении нового метода или средства предотвращения коррозионных повреждений.

Тепловозы. Защита от коррозии кузова, ходовой части, тормозной системы и другого оборудования проводится путем окраски. Внутренняя поверхность кузова защищается слоем мастики толщиной 2 ... 3 мм, нанесенной по грунтовке ФЛ-03К. Наружная поверхность кузова окрашивается эмалью ПФ-115 по грунтовке ФЛ-03К. Ходовая часть и тормозное оборудование окрашиваются битумным лаком.

Для предотвращения коррозионных, коррозионно-усталостных и коррозионно-кавитационных разрушений деталей системы водяного охлаждения дизелей и снижения накипеобразования производится подготовка воды, заливаемой в систему охлаждения. Она заключается в том, что в конденсат или воду, умягченную путем катионирования, добавляют противокоррозионные присадки (ингибиторы). В качестве присадок применяют нитрит-силикатные, нитрит-фосфатные и хроматные соли.

Изотермические вагоны. Эффективное мероприятие по защите баков вагонов-ледников — горячее цинкование и нанесение цинконаполненной грунтовки ЭП-057 на оксидной основе.

Изготовление внутренней облицовки рефрижераторных вагонов из алюминиевых сплавов АМг5 и АМг6, применение теплоизоляционного материала — пенополистирола вместо влагоемкой мипоры, резинового настила для гидроизоляции пола и битумной мастики 579 для внутренней поверхности кузова позволили увеличить сроки эксплуатации вагонов без капитального ремонта до 14 лет. Для снижения коррозионных явлений в этих вагонах осуществлена замена дезинфицирующего состава (хлорной извести) на менее агрессивные.

Вагоны-рестораны. На внутреннюю поверхность этих вагонов наносят битумную мастику 579 или ингибированные мастики БПМ и АПМ по грунтовке ФЛ-03.

Электроподвижной состав. Кузова вагонов этого типа изготавливают из стали ВСтЗсп. В качестве защитного покрытия используют грунтовку ФЛ-03К и эмаль ПФ-115. Одним из путей снижения коррозии кузовов вагонов пригородных поездов является снижение коррозионной агрессивности составов для мойки вагонов, переход на щелочные составы типа МС-8, МС-6, Лабомид-203, «Прогресс» и др. Целесообразно использование при изготовлении таких вагонов сталей типа 10ХНДП, обладающих высокой коррозионной стойкостью.

Для повышения коррозионной стойкости конструкций вагонов и цистерн перспективно применение легированных сталей 12Х18Н10Т, 10Х13Г18Д.

Пассажирские вагоны. Защита от коррозии кузовов вагонов, изготовленных из малоуглеродистых сталей, осуществляется путем нанесения органических покрытий на наружную и внутреннюю поверхности. Для покрытия внутренней поверхности используют систему, состоящую из одного слоя грунтовки ФЛ-03К и битумной мастики 579, или ингибированные битумные мастики АПМ и БПМ-1 [4].

Наружная поверхность вагонов защищается путем нанесения системы покрытий: грунтовка ФЛ-03К с перекрытием пентафталевой эмалью ПФ-115; применяют также покрытия полиуретановой эмалью УР-176.

На вагоностроительных, вагоноремонтных заводах и в депо лакокрасочные и мастичные покрытия наносят механизированным способом. ЛКП наносят безвоздушным распылением или в электростатическом поле. Мастики наносят в подогретом виде с помощью специальной установки.

Цистерны. Очистку котлов цистерн от загрязнений проводят слабощелочными водными растворами, содержащими нитрит натрия, кальцинированную соду, гидрат окиси натрия.

Для защиты от коррозии внутренней поверхности котлов бензиновых цистерн используются бензостойкие ЛКП на основе виниловых, эпоксидных и фенольных смол. Перспективны покрытия внутренней поверхности котла эмалью ХС-5132 или цинком, нанесенным методом газотермической и электродуговой металлизации.

Важной проблемой является предотвращение коррозионных повреждений кислотных цистерн. При транспортировании контактной и башенной серной кислоты особое значение имеет соблюдение правил эксплуатации, предусматривающих полный слив кислоты, предотвращение разбавления кислоты, оставшейся на стенках котла, за счет конденсации влаги из воздуха. Это обеспечивается герметизацией крышки люка, исправной работой клапанов. Улучшенную аккумуляторную серную кислоту, в целях обеспечения сохранности качества и предотвращения загрязнения продуктами коррозии, перевозят в цистернах с котлами из двухслойных сталей 20К + 10Х17Н13М2Т и ВСт3 + 06ХН28МДТ. Следует учитывать коррозию основного слоя двухслойной стали в результате облива котла при наливке и сливе кислоты.

Совершенствование конструкции сливно-наливных устройств, оборудование котлов козырьками, препятствующими попаданию кислоты на раму и тормозную систему, устройство ограждающих буртиков и отводных трубок предотвращают развитие процесса коррозии.

Слабая азотная кислота перевозится в цистернах с котлами из стали 12Х18Н10Т. Концентрированная азотная кислота перевозится в цистернах с котлами из чистого алюминия АД0. Цистерны имеют достаточно высокую долговечность, и вопрос о повышении их коррозионной стойкости не ставится.

Для предотвращения коррозионного растрескивания котлов меланжевых цистерн из углеродистой стали используют известные приемы снижения остаточных напряжений в сварных швах (отпуск котла, отпрессовку, дробеструйную обработку или чеканку швов и т. п.).

Для предотвращения коррозионного растрескивания котлов, цистерн или резервуаров для жидкого аммиака рекомендуются следующие мероприятия: емкости из углеродистых и легированных сталей после сварки должны подвергаться термической обработке; при транспортировании аммиака для сельского хозяйства в емкостях из закаленных и отпущенных сталей аммиак должен содержать не менее 0,2 % (по массе) воды, ингибирующей коррозионное растрескивание; новые емкости или емкости, которые были открыты, должны очищаться от ранее находившегося в них продукта и продуваться для удаления остатков перед загрузкой аммиака.

29.5. Защита от коррозии верхнего строения пути, мостов, контактной сети

Верхнее строение пути. Рельсы эксплуатируются без противокоррозионных покрытий. Для предотвращения коррозионно-усталостных повреждений, возникающих в местах контакта подошвы рельса с подкладкой, применяют полиэтиленовые прокладки для выравнивания пути.

Профилактическим мероприятием по предотвращению коррозионных повреждений является своевременная очистка и выравнивание балласта, особенно на участках, электрифицированных на постоянном токе.

Рельсовые скрепления изготовляют из углеродистых сталей, не содержащих противокоррозионных присадок, и без покрытий. Для защиты от коррозии закладных и клеммных болтов скреплений типа КБ наносят смазки ПВК на звеносборочных базах методом окунания в емкость со смазкой, подогретой до температуры 60 ... 80 °С. На эксплуатируемых участках восстановление смазки производят машиной для выправки и рихтовки пути, оборудованной специальным устройством. Расширяется также применение оцинкованных закладных болтов с толщиной покрытия 9 ... 18 мкм.

Закладные шайбы, на которые опираются головки закладных болтов рельсовых креплений, изготавливают из сталей повышенной коррозионной стойкости и прочности 15ХСНД и 10Г2С1Д (ГОСТ 23157—78). Для защиты железнодорожных конструкций от коррозии блуждающими токами разработаны дренажные устройства, диодные, диодно-искровые и тиристорные заземлители, устройства вентильного секционирования тяговой рельсовой сети, изоляторы со стержнями переменного сечения.

Эффективным способом предупреждения коррозии от действия электрического тока является улучшение электрической изоляции верхнего строения пути, что повышает и надежность работы автоблокировки. На железнодорожных шпалах или подрельсовых основаниях рельсы и рельсовые скрепления, металлически связанные с ними, изолируются от бетона и арматуры с помощью специальных электроизолирующих конструктивных элементов (прокладок, втулок и т. п.). Для предупреждения электрокоррозионных повреждений рельсов и креплений необходимо своевременно подрезать балласт в шпальных ящиках, очищать скрепления от загрязнений, заменять поврежденные изолирующие детали. В целях уменьшения блуждающих токов рельсовый путь оборудуется междупутными соединителями, снижающими потенциалы рельс—земля, или применяется изолирующее покрытие на подрельсовой части железобетонных шпал. В качестве дополнительных мер по ограничению тяговых токов разработаны путевые источники тока и вентильное секционирование рельсовой сети. Наиболее эффективной мерой по значительному (в несколько сотен раз) снижению коррозионного воздействия блуждающих токов на металлические подземные сооружения является применение системы электроснабжения на переменном токе промышленной частоты (напряжение 25 кВ).

Металлические мосты. Наиболее доступным способом защиты пролетных строений мостов от коррозии остается окраска. Ежегодно на сети дорог окрашивается около 300 тыс. т мостовых конструкций. Для подготовки поверхности эксплуатируемых мостов используются средства малой механизации. Нанесение покрытий производится методами пневматического и безвоздушного распыления или кистью.

Эффективные системы ЛКП: грунтовка ЭП-00-10; грунтовка ЭП-057 с перхлорвиниловой эмалью ХС-125 и др.

Высокую долговечность (до 20 лет) имеют металлические покрытия цинком и алюминием, нанесенные методом газопламенной или электродуговой металлизации.

Широкое применение находят в мостостроении атмосферостойкие стали с противокоррозионными присадками меди, хрома, никеля, кремния, фосфора, молибдена. В нашей стране с 60-х годов большую часть мостов изготавливают из сталей 10ХСНД и 15ХСН, обладающих повышенной коррозионной стойкостью в атмосферных условиях. Имеется отечественный опыт эксплуатации нескольких пролетных строений из сталей 10ХСНД и 15ХСНД в слабоагрессивной атмосфере без окраски.

Значительная экономия металла может быть достигнута при применении в строительстве мостов высокопрочных сталей. Для пролетных строений рекомендованы сталь марки 12ХГ2СМДР, обладающая высокой сопротивляемостью к трещинообразованию, а также сталь марки 12Г2МРТ. Эти стали имеют повышенную, по сравнению с углеродистой сталью, коррозионную стойкость

В агрессивной промышленной или приморской атмосфере, а также на труднодоступных для возобновления покрытий участках мостовых конструкций экономически оправдано применение коррозионно-стойких сталей. Алюминиевые сплавы применяют для специальных мостовых конструкций.

Контактная сеть. Металлоконструкции контактной сети изготавливают из стали ВСт3 без противокоррозионных добавок и защищают от коррозии ЛКП, в качестве которых используют железный сурик, пентафталевые эмали и другие материалы. Для защиты нижней части опор контактной сети, вблизи фундамента, используют битумные материалы.

В особо агрессивных атмосферных условиях положительные результаты дает использование комбинированных металлизационно-лакокрасочных покрытий. Срок службы таких покрытий в наиболее агрессивной атмосфере составляет около 20 лет, что делает экономически целесообразным их применение.

Список литературы

1. Великанов А. В., Веденкин С. Г. Защита транспортных конструкций и подвижного состава от коррозии и снижение потерь металла//Вестник ВНИИ ж-д транспорта. 1983. № 3. С. 26—30
- 2 Костров В. Б. Анализ фактического срока службы полувагонов//Вестник ВНИИ ж.-д. транспорта. 1983. № 2. С. 33—35
3. Котельников А. В., Наумов А. В., Слободянюк Л. П. Рельсовые цепи в условиях влияния заземляющих устройств. М.: Транспорт, 1980 207 с.
4. Романова Т. А., Лавров А. П. Повышение защитных свойств битумных мастик//Лакокрасочные материалы и их применение. 1981. № 4. С. 32 — 34.

Глава 30

Защита от коррозии энергетического оборудования

30.1. Теплоэнергетическое оборудование

К теплоэнергетическому оборудованию относится оборудование для водоподготовки, конденсатно-питательного тракта, паровых котлов и теплосетей.

Оборудование для водоподготовки может контактировать с нейтральными, щелочными и кислыми водами, а также с крепкими растворами щелочей, кислот и кислых солей. Наряду с природной водой к нейтральной можно отнести химически и термически обессоленную воду. Хотя коррозия в ней носит умеренный характер, здесь возможно развитие локальных форм коррозии. Имеются следующие эмпирические модели для оценки скорости общей коррозии: для обессоленной воды — $v_k = 0,0171t - 0,18$; для H — Na-катионированной воды — $v_k = 0,014t - 0,18$; для Na-катионированной воды — $v_k = 0,009t$, где v_k — скорость коррозии в закрытой системе (без удаления кислорода при нагреве), г/(м²·ч); t — температура воды, °С.

Рекомендации по защите оборудования водоподготовки приведены в табл. 30 1 При защите оборудования применяют также перхлорвиниловые покрытия и армированную ткань из хлорина На внутреннюю поверхность оборудования наносят грунт ХС-010 (или лак ХВ-784 с диа-

Список литературы

1. Великанов А. В., Веденкин С. Г. Защита транспортных конструкций и подвижного состава от коррозии и снижение потерь металла//Вестник ВНИИ ж.-д. транспорта. 1983. № 3. С. 26—30
2. Костров В. Б. Анализ фактического срока службы полувагонов//Вестник ВНИИ ж.-д. транспорта. 1983. № 2. С. 33—35
3. Котельников А. В., Наумов А. В., Слободянюк Л. П. Рельсовые пепи в условиях влияния заземляющих устройств. М.: Транспорт, 1980 207 с.
4. Романова Т. А., Лавров А. П. Повышение защитных свойств битумных мастик//Лакокрасочные материалы и их применение. 1981. № 4. С. 32 — 34.

Глава 30

Защита от коррозии энергетического оборудования

30.1. Теплоэнергетическое оборудование

К теплоэнергетическому оборудованию относится оборудование для водоподготовки, конденсатно-питательного тракта, паровых котлов и теплосетей.

Оборудование для водоподготовки может контактировать с нейтральными, щелочными и кислыми водами, а также с крепкими растворами щелочей, кислот и кислых солей. Наряду с природной водой к нейтральной можно отнести химически и термически обессоленную воду. Хотя коррозия в ней носит умеренный характер, здесь возможно развитие локальных форм коррозии. Имеются следующие эмпирические модели для оценки скорости общей коррозии: для обессоленной воды — $v_k = 0,0171t - 0,18$; для Н — Na-катионированной воды — $v_k = 0,014t - 0,18$; для Na-катионированной воды — $v_k = 0,009t$, где v_k — скорость коррозии в закрытой системе (без удаления кислорода при нагреве), г/(м²·ч); t — температура воды, °С.

Рекомендации по защите оборудования водоподготовки приведены в табл. 30 1 При защите оборудования применяют также перхлорвиниловые покрытия и армированную ткань из хлорина На внутреннюю поверхность оборудования наносят грунт ХС-010 (или лак ХВ-784 с диа-

Таблица 30.1

Рекомендуемые способы защиты от коррозии оборудования водоподготовки [1]

Вид оборудования	Способ противокоррозионной защиты
Баки запаса и сбора воды	ЛКП
Осветители (в схемах без известкования)	ЛКП
Часть осветителей выше верхней распределительной решетки	ЛКП
Ионитные фильтры во всех схемах водоподготовки	ЛКП, гуммирование
Механические фильтры в схемах без известкования	ЛКП
Баки кислых вод и реагентов, баки-нейтрализаторы	ЛКП, гуммирование
Трубопроводы системы водоочистки, соприкасающиеся с агрессивными жидкостями и водами	ЛКП, гуммирование, полимерные материалы
Арматура, соприкасающаяся с кислой водой	Аустенитные стали
Дренажные устройства и распределительные устройства фильтров	Аустенитные стали, титан, ЛКП, полимерные материалы
Насосы-дозаторы кислых реагентов (коагулянтов)	Хромистые стали, аустенитные стали
Эжекторы по дозированию кислот	Аустенитная сталь, полимерные материалы
Декарбонизатор	ЛКП, гуммирование

базовой мукой), а затем наклеивают ткань из хлорина, пропитанную лаком ХВ-784 (соединяют внахлест). Один слой ткани заменяет 7 ... 10 слоев перхлорвиниловых ЛКП. Ткань перекрывают несколькими слоями лака ХВ-784 или эмали ХВ-785 [1].

Оборудование *конденсатно-питательного тракта и паровых котлов* контактирует с водой, подготовляемой химическими и термическими методами.

Характеристика условий протекания и способов предупреждения коррозии оборудования конденсатно-питательного тракта приведена в табл. 30.2. Обескислороживание конденсатно-питательного тракта производится термической или гидразинной обработкой, а также сочетанием этих двух методов.

Таблица 30.2

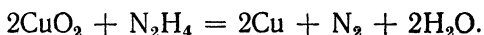
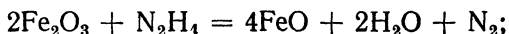
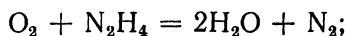
Характеристика условий протекания и способов предупреждения коррозии оборудования конденсатно-питательного тракта [2]

Оборудование	Материал	Характеристика			Способ защиты
		Содержание кислорода, мкг/кг	Содержание свободной углекислоты, мкг/кг	pH	
ГРЭС					
Конденсатные насосы	Сталь перлитная, хромистая	20	0	7 ... 9	Выбор металла
Конденсатопроводы	Сталь перлитная	20	0	7 ... 9	Гуммирование, ЛКП
Бусерные насосы	Сталь перлитная, хромистая	20	500	7 ... 9	Выбор металла
Подогреватели низкого давления	Корпус — сталь перлитная; трубки — латунь, коррозионно-стойкая сталь	20	500	7 ... 9	То же
Баки запаса конденсата	Сталь перлитная	Полное насыщение воздухом	500	7	ЛКП
Деаэраторы	Сталь перлитная	7	0	7 ... 9	ЛКП
Питательные насосы и магистраль	Сталь перлитная	7	0	7 ... 9	Повышение pH, обескислороживание, пассивация
Подогреватели высокого давления	Корпус и трубки — сталь перлитная	7	0	7 ... 9	То же

ТЭЦ

Трубопроводы конденсата: турбинного производственного	Перлитная сталь	20	500	7 ... 9	Повышение рН Ввод аминов
	То же	Полное насыщение воздухом	500	6 ... 9	
Питательная магистраль: до деаэратора после деаэратора деаэраторы	Перлитная сталь	20	500	5,5 ... 9	Повышение рН Деаэрация ЛКП
	То же	7	0	7 ... 9	
	»	7	0	6,5 ... 9	
Подогреватели: низкого давления	Корпус — сталь перлитная, трубки — латунь	20	500	6,5 ... 9	Повышение рН
	высокого давления	Сталь перлитная	7	0	
Питательные насосы	То же	7	0	7 ... 9	Выбор металла
Для химически очищенной воды баки и трубопроводы	Сталь перлитная	Полное насыщение воздухом	500	6,5 ... 6,8	Гуммирование и ЛКП
Насосы	Стали перлитная и хромистая		То же	500	
Подогреватели	Корпус — сталь перлитная, трубки — латунь	20	500	6,5 ... 6,8	То же

В упрощенном виде взаимодействие гидразина (гидразингидрата) с кислородом и другими веществами может быть выражено следующими основными химическими реакциями:



Амины и другие ингибиторы коррозии можно разделить на три группы.

Вещества первой группы (аммиак, формалин, циклогексамин) замедляют коррозию вследствие нейтрализующего их действия на содержащуюся в паре свободную угольную кислоту.

Ко второй группе относятся пленкообразующие амины (типа октадециламина) и другие твердые, не растворимые в воде соединения. В качестве замедлителей они могут применяться лишь в виде эмульсий и суспензий. Высокие ингибирующие свойства этих соединений основаны на адсорбции их молекул поверхностью корродирующего металла. В результате создается не смачиваемый водой мономолекулярный слой, который экранирует металл от воздействия на него не только угольной кислоты, но и кислорода.

К третьей группе замедлителей принадлежат хинолин, пиридин и др. Эти вещества, будучи добавлены в раствор в количестве 5 % от общей концентрации содержащейся в нем угольной кислоты, способны сильно тормозить углекислотную коррозию.

К наиболее распространенным сталям перлитного класса относятся стали 16ГНМ, 22К, 12Х1МФ, для повышенных температур (примерно 773 К) сталь 12Х2МФСР, а также аустенитная сталь 10Х18Н12Т.

Предупреждение коррозионных разрушений паровых котлов достигается соблюдением режимов водоподготовки и работы котлов, а также использованием специальных сталей. Сравнение показателей коррозии стали 12Х1МФ и сталей 1Х13, 10Х18Н10Т применительно к условиям пропаривания, пуска и работы котлов показало, что при

температурах 333, 363 и 633 К интенсивность коррозии сталей 1X13 и 10X18H10T соответственно составляет 0,05; 0,07; 0,10 и 0,02; 0,04; 0,05 (у стали 12X1МФ принята равной единице)

Коррозия *оборудования теплосети* подразделяется на внутреннюю (со стороны воды) и внешнюю (со стороны грунта).

Кислородная коррозия стали в горячей воде теплосети носит язвенный характер, коррозия латуней проявляется в виде обесцинкования. Основными мерами по защите теплосетей с внутренней стороны являются: мероприятия конструктивного и эксплуатационного характера, применение герметика АГ-2, изолирующего от атмосферы зеркало воды в баках-аккумуляторах, стабилизация воды, вакуумная деаэрация, силикатная обработка воды, защита пленкообразующими аминами [1]

Коррозия теплопроводов со стороны грунта может быть вызвана электрохимическим взаимодействием металла с увлажненной теплоизоляцией (грунтом) или блуждающими токами. Основными мерами защиты труб являются применение покрытий, электрохимическая защита катодным током или использование протекторов.

30.2. Парогенераторы ТЭС

Большая мощность энергетических блоков ТЭС и параметры пара ($p = 15$ МПа, $T = 515 \dots 530$ °С) требуют создания узлов из дешевых жаропрочных и коррозионно-стойких сталей, устойчиво работающих при коррозионно-эрозионном воздействии продуктов сгорания топлива в течение десятков тысяч часов. Основная причина отказов парогенераторов — коррозионное и эрозионное поражение наиболее теплонагруженных элементов: топочных экранов, лобовых змеевиков, выходных змеевиков, конвективных пароперегревателей острого пара, неохлаждаемых опор и подвесок конвективных пакетов [2]. В связи с блочной компоновкой усложняются операции замены прокорродированных элементов парогенераторов. Поэтому возрастают требования к надежности материалов.

Основными видами топлив ТЭС являются мазут и угольная пыль, причем роль твердого топлива непрерывно возрастает. Мазутное топливо содержит серу, ванадий, соли натрия. Продукты сгорания мазута образуют на поверх-

ностях нагрева, например тепловых экранных трубах, твердые трудноудаляемые отложения. Их температура на некоторых участках достигает 600 °С. Топочные экраны радиационной части подвержены газовой коррозии. При сжигании пылеугольного топлива на поверхностях нагрева образуются зольные отложения. В их состав входят основные оксиды Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O и кислые оксиды SO_2 , SO_3 , а также H_2S и Cl_2 .

Обычно продукты сгорания образуют слабоокислительную газовую среду. При неустойчивом горении пылеугольного топлива возможен контакт факела с экранами топочной камеры. В этом случае металл подвергается действию восстановительной среды. Образование плотного слоя отложений на поверхности нагрева тормозит их высокотемпературную коррозию. Если, однако, в состав отложений входят оксид ванадия, сульфаты и хлориды щелочных металлов, то при температуре более 570 °С образуется расплав, и коррозия резко ускоряется.

Мерами противокоррозионной защиты поверхностей нагрева являются: применение коррозионно-стойких и жаропрочных сталей и сплавов, нанесение защитных покрытий, введение в топливо присадок, периодическое удаление продуктов коррозии.

Основные материалы оборудования парогенераторов — стали перлитного класса. Широко используются стали (табл. 30.3) с малыми добавками ванадия. В сталях, предназначенных для изготовления труб пароперегревателей, рекомендуется никель заменять элементами с высокой температурой плавления сульфидов и сульфидных эвтектик, например марганцем. Аустенитная сталь ДИ-59, содержащая марганец, медь и ниобий, обладает стойкостью в продуктах сгорания высокосернистого мазута при температуре 650 °С и устойчива к межкристаллитной коррозии. Для изготовления шипов и подвесок используют малопластичные, но весьма коррозионно-стойкие сплавы системы $Fe-Cr-Si$ (сильхромы) и $Fe-Cr-Si-Al$ (сихромали) [3]. При повышении концентрации алюминия и хрома возрастает стойкость к ванадиевой коррозии, добавки молибдена ухудшают стойкость сталей в продуктах сгорания мазута. Для изготовления стоек и подвесок труб газоходов, температура которых превышает температуру поверхностей нагрева, используют хромоникеле-

Таблица 30.3

Стали и сплавы, применяемые для изготовления элементов парогенераторов [2, 3, 4]

Марка	Область применения	Примечание
09X16H15M3B (ЭИ-847)	Пароперегреватели	Температура окисления 850 °С, оптимальная температура эксплуатации 350 °С
09X16H4B (ЭП-56)	Трубы пароперегревателей	—
40X9C2 (ЭИ-694)	То же	—
15X6CЮ (ЭИ-428)	Детали котельных установок	—
1X12B2MФ (ЭИ-756)	Паропроводы, пароперегреватели	Скорость коррозии при температуре 730 °С — 0,1265 мм/год; в продуктах сгорания при температуре 700 °С: антрацита — 0,0708, высокосернистого мазута — 0,1021, природного газа — 0,0817 мм/год
08X18H12T	Трубы пароперегревателей, паропроводов	Скорость коррозии при температуре 730 °С — 0,0004 мм/год
12X18H12T	То же	Скорость коррозии при температуре 730 °С — 0,0008 мм/год, предельная температура использования — более 1000 °С
09X14H18B2BP	»	Скорость коррозии при температуре 700 °С — 0,0007 мм/год, предельная температура использования — более 1000 °С
1X14H18B2B 10X40H50	»	—
03X25Ю5Г2ФТЛ	Опорные стойки пароперегревателей Насадки газомазутных горелок	—
03X25H25Ю5T 03X25H35ЮT	То же »	Ферритная сталь на основе системы Fe—Cr—Ni—Al с высокой жаростойкостью. Срок службы горелок при применении этой стали возрастает в 5 раз То же »

Марка	Область применения	Примечание
03X8CЮ	Ошиповка экранных поверхностей нагрева	Сталь, легированная церием и цирконием (0,05 ... 0,06 %)
12X1MФ	Топочные радиационные экраны	Ресурс 4 ... 8 тыс. ч
X23H18	Стойки и подвески труб газоходов	Рекомендуется использовать в парогенераторах, работающих на твердом топливе
0X13Г12Н2АС2 0X12Г14Н4ЮМ	Трубы поверхностей нагрева	Аустенитные стали с малым содержанием никеля. По уровню жаропрочности не уступают, а по коррозионной стойкости в продуктах сгорания мазута вдвое превосходят сталь 10X18H12T
X16H9M2	То же	Аустенитная пластичная сталь, легированная молибденом; коррозионная стойкость выше, чем у стали 10X18H9T; можно использовать до температуры 620 °С
X25H20C2	Подвески и опоры	Предельная температура использования 1150 °С
X18H25C2	Печная и котельная арматура	Предельная температура применения 1000 °С при невысокой концентрации серы в топливе
X20H14C2	То же	Содержит 2,5 % кремния; высокая стойкость в топочных газах
1X14H16Б	Трубы пароперегревателей и паропроводов сверхвысокого давления	Предельная температура эксплуатации 650 °С
1X14H16БР	Жаропрочные детали парогенераторов высокого давления	—

вые сплавы, содержащие до 50 % хрома. Сталь X23N18 используется в этих целях лишь на твердотопливных установках. Для парогенераторов, работающих при высоких температурах на малоагрессивном топливе (природный газ, бурый уголь), перспективны аустенитные хромоникелевые стали, легированные вольфрамом, молибденом, бором и ниобием [2].

Покрытия еще не нашли широкого применения для защиты парогенераторов из-за необходимости обеспечения длительных рабочих ресурсов, сложности текущего контроля и ремонта деталей с покрытиями. В то же время применение надежных покрытий может обеспечить использование дешевых малолегированных сталей.

Диффузионное хромирование может применяться для увеличения эрозионной стойкости деталей топливной аппаратуры, например форсунок. Эрозионная стойкость аустенитных хромоникелевых сталей после хромирования возрастает в 20 ... 25 раз. Хромирование применяется для защиты труб пароперегревателей, а силицирование — для защиты подвесок труб, выполненных из хромоникелевых сплавов. Силицированные стали устойчивы в контакте с золой, содержащей оксид ванадия. Для защиты огневых стенок и подвесок парогенераторов до температуры 700 °С перспективны боратные покрытия системы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{—ZnO—SiO}_2$.

Для снижения скорости коррозии в топливо вводят присадки, роль которых — снижение коррозионной активности золовых отложений, их разрыхление и облегчение операций удаления с поверхностей нагрева. В качестве присадки используют, например, 10 %-ный водный раствор нитрата магния. Присадка повышает температуру плавления золы и затрудняет ее прилипание к поверхности металла. Аналогичные функции выполняют металлоорганические соединения бария, меди, железа и др., вводимые в количестве 2 кг на 1 т мазута. Добавка 1,5 % $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ к пылевидному угольному топливу уменьшает серную коррозию малоуглеродистых сталей при температуре не более 700 °С со снижением концентрации оксидов серы в газовой фазе.

Снижение тепловых напряжений поверхностей нагрева достигается кислотной промывкой внутренней поверхности труб, покрытой пленками оксидов железа, с последующей нейтрализацией.

Список литературы

1. Акользин П. А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. М.: Энергоиздат, 1982. 297 с.
2. Антикайн П. А. Коррозия металла парогенератора. М.: Энергия, 1977. 11 с.
3. Борисенко А. И., Ващенко К. А. Повышение антикоррозионных свойств защитных покрытий. М.: Наука, 1983. 40 с.
4. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Metallургия, 1979. 752 с.

Глава 31

Коррозия и защита оборудования атомной промышленности

31.1. Коррозия атомных энергетических установок

Широкое распространение получили атомные энергетические установки (АЭУ) с водо-водяными двухконтурными реакторами (ВВЭР), а также с графито-водными, тяжеловодными и графито-газовыми реакторами. В первом контуре ВВЭР водный теплоноситель переносит тепло от тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), в которых протекает ядерная реакция, к парогенераторам. В отечественных ВВЭР в первом контуре поддерживается смешанный калий-аммиачный режим при борном регулировании. Состав теплоносителя при этом режиме: калий — 2,5 ... 12 мг/кг; водород норм. — 30 ... 60 мл/кг, аммиак — более 5,0 мг/кг; кислород — менее 0,01 мг/кг; хлор-ион — менее 0,1 мг/кг, борная кислота — до 16,0 г/кг; рН = 5,7 ... 10,2.

Основным конструкционным материалом первого контура ВВЭР является аустенитная хромоникелевая сталь 08X18H10T. Кроме этого, в контуре имеются узлы, изготовленные из стали перлитного класса, например, из стали 20. Оболочки тепловыделяющих элементов изготовлены из сплава циркония с 1 % ниобия (сплав Н-1). В активной зоне также применяется сплав циркония с 2,5 % ниобия (сплав Н-2,5). Корпус реактора изготавливается из высокопрочной стали 48ТС-2 или 15Х2НМ. Для предотвращения загрязнения теплоносителя продуктами коррозии на корпус реактора наплавляется слой из аустенитной стали.

Список литературы

1. Акользин П. А. Коррозия и защита металла теплоэнергетического оборудования. М.: Энергоиздат, 1982. 297 с.
2. Антикайн П. А. Коррозия металла парогенератора. М.: Энергия, 1977. 11 с.
3. Борисенко А. И., Ващенко К. А. Повышение антикоррозионных свойств защитных покрытий. М.: Наука, 1983. 40 с.
4. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы. М.: Metallургия, 1979. 752 с.

Глава 31

Коррозия и защита оборудования атомной промышленности

31.1. Коррозия атомных энергетических установок

Широкое распространение получили атомные энергетические установки (АЭУ) с водо-водяными двухконтурными реакторами (ВВЭР), а также с графито-водными, тяжеловодными и графито-газовыми реакторами. В первом контуре ВВЭР водный теплоноситель переносит тепло от тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), в которых протекает ядерная реакция, к парогенераторам. В отечественных ВВЭР в первом контуре поддерживается смешанный калий-аммиачный режим при борном регулировании. Состав теплоносителя при этом режиме: калий — 2,5 ... 12 мг/кг; водород норм. — 30 ... 60 мл/кг, аммиак — более 5,0 мг/кг; кислород — менее 0,01 мг/кг; хлор-ион — менее 0,1 мг/кг, борная кислота — до 16,0 г/кг; рН = 5,7 ... 10,2.

Основным конструкционным материалом первого контура ВВЭР является аустенитная хромоникелевая сталь 08X18H10T. Кроме этого, в контуре имеются узлы, изготовленные из стали перлитного класса, например, из стали 20. Оболочки тепловыделяющих элементов изготовлены из сплава циркония с 1 % ниобия (сплав Н-1). В активной зоне также применяется сплав циркония с 2,5 % ниобия (сплав Н-2,5). Корпус реактора изготавливается из высокопрочной стали 48ТС-2 или 15Х2НМ. Для предотвращения загрязнения теплоносителя продуктами коррозии на корпус реактора наплавляется слой из аустенитной стали.

В кипящих реакторах генерация пара происходит в активной зоне реактора. В нашей стране наиболее широкое распространение получили кипящие каналные уран-графитовые реакторы типа РБМК-1000 мощностью 1000 МВт.

Технологический канал реактора РБМК-1000 изготовлен из аустенитной хромоникелевой коррозионно-стойкой стали 08X18H10T и сплава Н-2,5. Барабан-сепаратор и коллекторы изготовлены из стали перлитного класса с наплавкой из коррозионно-стойкой стали 08X18H10T. Из этой же стали изготовлены все трубопроводы контура многократной принудительной циркуляции (КМПЦ). Корпуса задвижек и главных циркуляционных насосов изготовлены из сталей перлитного класса. Оболочки тепловыделяющих элементов изготовлены из сплава Н-1. Паропроводы насыщенного пара, отборного пара, значительная часть узлов и деталей турбины, трубопроводы конденсата греющего пара, корпуса подогревателей, трубопроводы для конденсата и питательной воды изготавливаются из сталей перлитного класса. Трубочки конденсатора изготавливаются из медных сплавов, трубочки подогревателей — из стали 08X18H10T. Трубопроводы охлаждающей воды в конденсаторе изготавливаются из сталей аустенитного или перлитного класса. Аналогичные материалы используются и во втором контуре ВВЭР.

Общая коррозия материалов первого контура ВВЭР, материалов КМПЦ, турбины, конденсатно-питательного тракта приводит к загрязнению теплоносителя продуктами коррозии железа.

Более эффективно образование отложений на поверхности ТВЭЛ происходит в кипящих реакторах. Продукты коррозии, отложившиеся на поверхности ТВЭЛ, активизируются. Часть из них смывается теплоносителем, разносится по всему контуру. Откладываясь на поверхности узлов и деталей, радиоактивные продукты коррозии ухудшают радиационную обстановку и затрудняют эксплуатацию и ремонт оборудования. Удаление радиоактивных отложений производится в процессе дезактивации, когда в специальных средах растворяются отложения продуктов коррозии. Кроме того, вследствие равномерной коррозии уменьшается толщина оболочки ТВЭЛов, трубопроводов и другого оборудования.

Таблица 31.1

Расчетные и экспериментальные величины a и n
(расчетная величина $n = 0,5$)

Материал	Температура, °C	$a_{\text{расч}}$	$a_{\text{эксп}}$	$n_{\text{эксп}}$
Перлитная сталь	500	2,4	2,1	0,7
	600	3,0	2,8	0,6
08X18H10T	500	0,6	0,73	0,5

Вследствие протекания местной коррозии (язвенной, межкристаллитной, под напряжением) теряется герметичность контуров. При значительной разгерметизации становится невозможной работа АЭУ. При повреждении трубки в конденсаторе грязь, находящаяся в воде, которая охлаждает конденсатор, может попасть в теплоноситель и интенсифицировать процессы коррозии.

Для правильного выбора конструкционных материалов АЭУ необходимо уметь количественно прогнозировать влияние водного теплоносителя на ресурс оборудования. Во многих случаях процесс коррозии сопровождается образованием защитных окисных пленок, которое происходит по законам твердофазной диффузии.

Расчетные величины, характеризующие скорости коррозии перлитных сталей в области температур 80 ... 600 °C, полученные с учетом потенциала металла, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. При температурах, близких к 20 °C, скорость роста фазовых окисных слоев крайне мала. В этом случае можно принять, что скорость формирования пассивирующих и защитных слоев определяется интенсивностью объемной диффузии кислорода в α -железо. Рассчитанные по зависимости

$$\lg v = a - n \lg \tau \quad (1)$$

величины, характеризующие скорость коррозии перлитных сталей в перегретом паре, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (табл 31.1)

В насыщенной воздухом и химически обессоленной воде при температурах 20 ... 60 °C скорость коррозии перлитных сталей близка к 1 .. 2 г/(м²·сут). В воду при этом переходят до 80 % образовавшихся продуктов коррозии.

При рабочих режимах в воде и пароводяной смеси в среду переходят 30 ... 50 % образовавшихся продуктов коррозии, в паровую фазу переходит приблизительно 10 % образовавшихся продуктов коррозии перлитных сталей.

При оценке коррозии сталей в воде при высокой температуре надо иметь в виду, что при относительно низких температурах (порядка 300 °С) начинает играть существенную роль диффузия по легким путям — границы зерен, дислокации. В связи с этим для дальнейших оценок следует принять минимальное значение энергии активации объемной диффузии в окисле хрома $Q_{об} \cong 376$ кДж/моль. Тогда энергия активации поверхностной диффузии $Q_n \cong \cong 0,5Q_{об} = 188$ кДж/моль.

По аналогии с рассмотренным ранее для случая коррозии железа скорость коррозии [v , г/(м²·ч)] при температуре 300 °С при образовании окисной пленки можно оценить по зависимости

$$\lg v_1 \cong 6,3 - 4,3/(T \cdot 10^{-3}) - 0,5 \lg \tau.$$

Если при определении скорости коррозии взять вместо часов сутки, то

$$\lg v = 7,7 - 4,3/(T \cdot 10^{-3}) - 0,5 \lg \tau.$$

Скорость коррозии сварных соединений сталей в 2 . 3 раза выше скорости коррозии основного металла. В случае аустенитных сталей в теплоноситель переходит 10 % образовавшихся продуктов коррозии.

Коррозия сплавов циркония характеризуется расчетной величиной эффективной энергии активации и удовлетворительно согласуется с экспериментально определенным значением (табл. 31.2).

Скорость перехода продуктов коррозии циркония в теплоноситель составляет 0,003 ... 0,03 г/(м²·сут).

Значения коэффициентов диффузии кислорода через белую окисную пленку и толщина ее при различных температурах приведены в табл. 31.3.

На линейном участке скорость коррозии [мг/(дм²·ч)] может быть определена по формуле $v = D \cdot 10^{-12}$.

Одним из существенных факторов, влияющих на коррозионную стойкость материалов в АЭУ, является облучение нейтронами с энергией выше 0,5 мэВ. На один нейтрон с такой энергией в сплавах на основе железа

Таблица 31.2

Расчетная и экспериментально определенная величина a
в зависимости от температуры

Температура, °C	$a_{\text{расч}}$	$a_{\text{эксп. пред}}$	$a_{\text{эксп. сред}}$
260	—(0,13 ... 0,5)	—0,21	—0,21
285	—0,16 ... 0,19	—0,04 ... 0,2	0,08
288	—0,13 ... 0,22	—0,22 ... 0,38	0,08
300	0,02 ... 0,36	0,1 ... 0,37	0,28
316	0,20 ... 0,54	0,0 ... 0,37	0,19
340	0,47 ... 0,8	0,11 ... 0,5	0,29
350	0,58 ... 0,9	0,1 ... 0,5	0,22
360	0,68 ... 1,0	0,26 ... 0,84	0,52

Таблица 31.3

Коэффициенты диффузии и толщина белой окисной пленки
при различных температурах

Температура, °C	Сплав	Скорость коррозии, мг/(дм ² ·ч)	Толщина пленки, 10 ⁻⁶ см	D , см ² /с
285	Сплав Н-2,5	0,0001	5,0	1·10 ⁻¹⁶
293	Циркалой-2	0,0004	2,5	2·10 ⁻¹⁶
310	Циркалой-4	0,002	1,5	5,5·10 ⁻¹⁶
330	Циркалой-2	0,004	2,5	1,7·10 ⁻¹⁵
340	Циркалой-2	0,004	4,5	3,1·10 ⁻¹⁵
360	Циркалой-2	0,004	5,0	1·10 ⁻¹⁴
360	Сплав Н-2,5	0,015	20,0	1·10 ⁻¹⁴
370	Цирконий	0,010	5,0	1,5·10 ⁻¹⁴
400	Сплав Н-2,5	0,004	2,5	6·10 ⁻¹⁴
400	Циркалой-2	0,035	0,3	6·10 ⁻¹⁴
400	Циркалой-4	0,070	0,1	6·10 ⁻¹⁴
510	Циркалой-2	1,100	21,0	4,4·10 ⁻¹²

образуется около 400 межузельных атомов, в сплавах циркония — около 200. Межузельные атомы располагаются в кристаллических решетках с плотной упаковкой в октаэдрических пустотах, радиус которых

$$r_{\text{окт}} \cong 0,414r,$$

где r — металлический радиус элемента. При этом происходит деформация кристаллической решетки.

При окислении по параболическому закону коррозия при температурах порядка 300 °С вследствие облучения увеличивается в 3 раза; при линейном законе коррозия при этих температурах вследствие облучения возрастает в 10 раз.

31.2. Защита реакторов и оборудования

Снижение коррозии сталей перлитного класса может быть достигнуто переводом их в пассивное состояние воздействием на состав теплоносителя. Для этого в теплоноситель вводят аммиак и гидрат окиси калия (для создания $pH \cong 10$). Такой водный режим поддерживается в первом контуре ВВЭР.

Другим способом снижения коррозии перлитных сталей является дозированный ввод в движущуюся химически обессоленную воду кислорода. Скорость доставки кислорода к поверхности металла через диффузионный слой пропорциональна коэффициенту его диффузии. Коэффициент турбулентной диффузии кислорода превосходит коэффициент его молекулярной диффузии, благодаря чему движение воды облегчает доставку кислорода к поверхности раздела фаз и увеличивает его концентрацию у поверхности металла. Последнее обстоятельство облегчает адсорбцию кислорода и приводит к увеличению стационарного потенциала железа.

За счет образования гидроксил-иона в процессе кислородной деполяризации pH в слое воды у поверхности металла достигает значения 9,2, а значение Фляде-потенциала при этом становится близким к нулю. Таким образом, при интенсивном размешивании среды или движении ее со скоростью 1,5 ... 9,0 м/с перлитные стали могут переходить в пассивное состояние.

В потоке химически обессоленной воды при концентрации кислорода, близкой к 0,3 мг/кг, перлитная сталь при температуре 80 °С находится в пассивном состоянии. Обычно для снижения скорости коррозии перлитных сталей в химически обессоленную воду вводят кислород в количестве 0,2 мг/кг. В реальных контурах всегда могут быть застойные зоны, где при концентрации кислорода свыше 0,2 мг/кг коррозия интенсифицируется. Следует иметь в виду, что вводить кислород можно только в хими-

чески обессоленную воду с электропроводимостью не выше 1 мкСм/см. В противном случае примеси, содержащиеся в воде, особенно хлориды, мешают пассивации перлитной стали и коррозия с введением кислорода может даже интенсифицироваться

Присутствующие в воде продукты коррозии могут отслаиваться на отдельных участках поверхности контура. Доступ кислорода к участкам поверхности металла, находящимся под отложениями продуктов коррозии, затруднен, и пассивации на этих участках не наблюдается, поэтому происходит увеличение скорости коррозии (так называемая подшламовая коррозия). В первом приближении можно принять, что при введении кислорода в химически обессоленную воду скорость коррозии перлитных сталей будет близкой к скорости коррозии перлитной стали в пассивном состоянии. Следует, однако, иметь в виду, что увеличение концентрации кислорода интенсифицирует коррозию сплавов циркония и медных сплавов, а также процесс коррозионного растрескивания аустенитных сталей.

На стояночных режимах подавление коррозии и сохранение образовавшейся на поверхности перлитных сталей защитной пленки достигается дренированием теплоносителя и заполнением контура азотом.

Если баки биологической защиты соединяются с атмосферой трубопроводами малого диаметра, то доступ кислорода в них затруднен. В этом случае кислород, находившийся в воде при заполнении баков, расходуется в процессе коррозии, и среда при этом деаэрируется. В деаэрированной неразмешиваемой среде коррозия перлитных сталей невелика.

Для предотвращения коррозии оборудования, изготовленного из перлитных сталей, после химической послеоперационной отмычки металл пассивируется с помощью ингибиторов, обычно нитрита натрия. Для защиты от коррозии корпуса реактора, коллекторов, трубопроводов большого диаметра, изготовленных из перлитных сталей, последние плакируются аустенитной хромоникелевой сталью.

Защита от коррозии аустенитных сталей сводится к предотвращению процесса коррозии под напряжением. Этот вид разрушения реализуется при одновременном действии трех факторов: механические напряжения, присут-

ствие в среде окислителей (в основном кислорода) и агрессивных анионов (хлор-ион и гидроксил-ион). Напряжения в металле складываются из рабочих и остаточных. Отжиг холоднодеформированных изделий и сварных соединений может в ряде случаев снизить уровень остаточных напряжений. Содержание хлор-иона и гидроксил-иона в теплоносителе обычно мало. Опасность представляет ситуация, в которой концентрация этих анионов может возрастать. При попадании протечек даже химически обессоленной воды на поверхность трубопроводов с температурой выше 100°C происходит испарение воды. При атмосферном давлении хлор-ион и гидроксил-ион в паре практически не растворяются и концентрируются на поверхности трубопроводов. Для исключения этого процесса необходимо устранить протечки. Возможно установление отбойников и лотков, предотвращающих попадание воды на поверхность трубопроводов. Весьма эффективным средством борьбы с коррозионным растрескиванием аустенитной стали является глитирование методом металлизации с последующим нанесением органосиликатных покрытий.

Концентрирование агрессивных анионов на парогенерирующей поверхности может происходить вследствие так называемого фитильного эффекта. При этом под слоем отложений продуктов коррозии происходит испарение теплоносителя. Пар удаляется через поры в отложениях продуктов коррозии, а агрессивные анионы накапливаются на парогенерирующей поверхности. Для предотвращения этого явления необходимо корректировать водный режим, в частности снижать содержание продуктов коррозии в теплоносителе.

Если причиной коррозии под напряжением является хлор-ион, может принести пользу применение аустенитных сталей с повышенным содержанием никеля. Если причина в накоплении гидроксил-иона, применение сплавов высоким содержанием никеля не снимает проблему.

В ряде случаев в качестве материала для трубопроводов в кипящих корпусных реакторах применяется аустенитная сталь с низким содержанием углерода, но не стабилизированная титаном или ниобием. В пришивной зоне сварных соединений таких сталей могут выпадать карбиды хрома состава Cr_{23}C_6 . Плотность их близка к 7 г/см^3 . Удельный

нормированный объем карбида на один атом хрома составляет $7,87 \text{ см}^3$, а удельный объем стали — $7,2 \text{ см}^3$.

Отношение размеров карбида и объема металла, из которого он образовался, составляет 1,03; следовательно, деформация матрицы $\epsilon = 0,03$. Предел текучести соответствует деформации 0,002 (0,2 %). Таким образом, при выпадении карбидов хрома в аустените возникают локальные напряжения, превосходящие предел текучести. Рабочие напряжения обычно близки к 100 МПа. С учетом концентрации напряжений можно принять, что в первом приближении на металл в оборудовании атомных энергетических установок действуют напряжения порядка предела текучести. При этом время до разрушения вследствие коррозионного растрескивания оценивается равным 10^6 ч.

Если в аустенитной стали выпали карбиды хрома, т. е. сталь стала склонной к межкристаллитной коррозии, в металле возникают напряжения, близкие к пределу текучести. Эти напряжения суммируются с рабочими напряжениями порядка 100 МПа. В связи с этим время до разрушения из-за коррозионного растрескивания сократится в 10^2 раз, поэтому время до разрушения аустенитной стали, склонной к межкристаллитной коррозии вследствие коррозионного растрескивания, составит $10^6/10^2 = 10^4$ ч. Следовательно, в реакторостроении следует применять аустенитные коррозионно-стойкие стали, стабилизированные титаном или ниобием и не склонные к межкристаллитной коррозии.

Коррозионная стойкость циркония и его сплавов снижается в случае загрязнения металла азотом, углеродом и т. д. Для нейтрализации вредного действия азота цирконий легируют ниобием (сплавы Н-1 и Н-2,5). Для достижения коррозионной стойкости содержание примесей в сплаве Н-1 ограничивается согласно данным приведенным в табл. 31.4.

Трубы из сплавов циркония, предназначенные для изготовления оболочек ТВЭЛов и технологических каналов, подвергаются правке при комнатной температуре. В результате этой операции происходит локальная пластическая деформация. Участки поверхности металла, подвергшиеся пластической деформации, обладают пониженной коррозионной стойкостью. В процессе изготовления труб из сплавов циркония поверхность их может загрязняться,

Таблица 31.4

Допустимое содержание примесей в сплаве Н-1

Элемент	Nb	Fe	Ni	Al	Ti	Si	C	N	O
Содержание, 10^{-3} %	900 ... 1100	50	25	8	7	50	50	7	50

что также снижает коррозионную стойкость. Для увеличения коррозионной стойкости изделия из сплавов циркония подвергают травлению на глубину 10 ... 20 мкм (удаляется загрязненный или деформированный слой металла). Травление осуществляется обычно в растворе, состоящем из смеси плавиковой и азотной кислот. После травления поверхность изделий тщательно промывается. Если промывка ведется недостаточно тщательно, то даже следы травильного раствора, оставшиеся на поверхности, интенсифицируют коррозию сплавов циркония.

Коррозионная стойкость сплавов циркония зависит от состава теплоносителя. Агрессивность среды повышается при наличии в ней фторидов. Поэтому концентрация иона фтора, так же как и хлор-иона, не должна превышать 0,02 мг/кг. Присутствие в среде нелетучих щелочей, особенно гидрата окиси лития, интенсифицирует коррозию сплавов циркония.

Коррозия сплавов циркония возрастает также с увеличением содержания кислорода в теплоносителе. В первом приближении можно принять, что коррозия сплавов циркония пропорциональна корню квадратному из концентрации кислорода. Совершенно недопустимо одновременное присутствие в теплоносителе кислорода и аммиака, так как это вызывает существенное увеличение коррозии сплавов циркония.

Коррозия сплавов циркония в воде при температурах, близких к 300 °С, идет с водородной деполяризацией. Практически весь атомарный водород, образующийся в ходе катодного процесса водородной деполяризации, растворяется в сплавах циркония. Оболочка ТВЭЛа и технологический канал кипящего реактора соприкасаются с теплоносителем только с одной стороны, поэтому

и водород поступает в сплав циркония также только с одной стороны оболочки ТВЭЛа или технологического канала и диффундирует к другой его поверхности, на которой концентрация водорода в первом приближении может быть принята равной нулю. В процессе диффузии через металл атомы водорода взаимодействуют с дислокациями и образуют около них облака Коттрелла. Можно принять, что в облаке Коттрелла находится столько же атомов водорода, сколько атомов металла в ядре дислокации, а именно — 40. В этом случае концентрация водорода в сплавах циркония приблизительно равна $3,2 \cdot 10^{14} \rho$ % мас., где ρ — плотность дислокаций. Обычно в изделиях из сплавов циркония $\rho \cong 10^{10} \text{ см}^{-2}$. Отсюда содержание водорода, выделившегося в процессе коррозии, в сплавах циркония близко значению $3 \cdot 10^{-4}$ % мас. Растворимость водорода в сплавах циркония при комнатной температуре существенно меньше. В связи с этим при остановке реактора в оболочках ТВЭЛов и технологических каналах, изготовленных из сплавов циркония, образуются гидриды циркония. Вследствие локальной пластической деформации плотность дислокаций может возрастать до 10^{12} см^{-2} . В этом случае концентрация водорода в сплаве циркония составит 0,03 %, что близко к концентрации водорода, при которой может происходить водородное охрупчивание. Поэтому совершенно необходимо исключать локальную пластическую деформацию изделий из сплавов циркония.

Следует иметь в виду, что в диоксиде урана, являющегося ядерным горючим, содержится некоторое количество воды. В связи с этим в начальный период работы реактора в оболочку ТВЭЛа из ядерного горючего может поступать водород. Если при этом вследствие распухания ядерного горючего произойдет локальная пластическая деформация оболочки ТВЭЛа, сопровождающаяся увеличением плотности дислокаций, то могут наблюдаться водородное охрупчивание оболочки и ее разрушение. Борьба с этим заключается в снижении содержания влаги в ядерном горючем и уменьшении его распухания в процессе эксплуатации.

ТВЭЛы с помощью различных приспособлений собираются в тепловыделяющие сборки, при этом образуются щели и зазоры, которые могут забиваться продуктами кор-

розии железа. При этом теплосъем с поверхности ТВЭЛа ухудшается, и температура его оболочки возрастает. Отложения продуктов коррозии имеются также на участках ТВЭЛов, где происходит поверхностное кипение. Слой оксидов ухудшает теплосъем, и температура поверхности оболочки ТВЭЛа увеличивается на значение $\Delta t = 0,58 \cdot 10^6 \delta$ °С, где δ — толщина слоя оксида, м.

При длительности экспозиции $2 \cdot 10^4$ ч толщина слоя двуоксида циркония $\delta_1 = m \cdot 3,8 \cdot 10^{-7}$ м, где m — привес, мг/дм².

Если принять, что температура поверхности оболочки ТВЭЛа кипящего реактора на 10 °С превышает температуру теплоносителя, то с учетом излучения $m = 120,7$ мг/дм². Следовательно,

$$\delta_1 = 120,7 \cdot 3,8 \cdot 10^{-7} \cong 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

Толщина железистоокисных отложений $\delta_2 = 6,1 \cdot 10^{-5}$ м. Таким образом, за $2 \cdot 10^4$ ч суммарная толщина окислов

$$\delta = \delta_1 + \delta_2 = 10,6 \cdot 10^{-5} \text{ м.}$$

При этом перепад температуры

$$\Delta t = 0,58 \cdot 10^6 \cdot 10,6 \cdot 10^{-5} = 61 \text{ °С.}$$

Уменьшение толщины железистоокисных отложений на поверхности оболочек ТВЭЛов достигается правильным выбором конструкционных материалов, водного режима и средств его поддержания. Контакт с кислотостойкой сталью практически не сказывается на интенсивности коррозии циркония.

Оболочка ТВЭЛа или технологический канал в процессе эксплуатации может подвергаться механическому воздействию со стороны приспособлений, удерживающих ТВЭЛы в тепловыделяющей сборке и изготовленных из аустенитной стали; в этом может нарушаться целостность защитной окисной пленки на поверхности сплавов циркония (фреттинг-коррозия). Оценивая опасность этого процесса, необходимо учитывать, что по истечении определенного отрезка времени процесс коррозии сплавов циркония будет протекать по линейному закону. Образующаяся при этом белая окисная пленка осыпается с поверхности. В этом случае взаимодействие ТВЭЛа с изделиями из

кислотостойкой стали будет лишь интенсифицировать процесс. Отсюда следует, что если в процессе фреттинг-коррозии разрушается лишь наружная поверхность окисной пленки, то ресурс изделий из циркония не снижается. Если же при взаимодействии с изделиями из кислотостойкой стали разрушается сам сплав циркония, то конструкция будет неработоспособна вне зависимости от того, протекает ли процесс коррозии или нет.

Детали ТВЭЛов и технологических каналов обычно соединяют электронно-лучевой сваркой, осуществляемой в вакууме. Цирконий и его сплавы являются хорошим геттером. В связи с этим при ухудшении вакуума металл шва и пришовной зоны поглощает азот и кислород. Это обстоятельство уменьшает коррозионную стойкость сварного соединения сплавов циркония.

При сварке металл нагревается до температуры плавления циркония и затем охлаждается с достаточно высокой скоростью. При этом происходит мартенситное превращение (с образованием нестабильных α' -фазы и пересыщенного твердого раствора ниобия) в α -цирконий. Коррозионная стойкость сварного соединения при этом снижается. Для ее увеличения сварные соединения отжигаются в вакууме при температурах, отвечающих существованию α -циркония. Контроль за коррозионным состоянием сварных соединений осуществляется путем автоклавирования изделий. Браковочным признаком является побеление металла сварного шва и пришовной зоны.

Со стороны реакторного пространства технологический канал контактирует с инертным газом, содержащим некоторое количество кислорода, паров воды, углекислого газа. В этих условиях двойной слой окислов на поверхности сплавов циркония не образуется, поэтому коррозия сплавов циркония со стороны реакторного пространства ниже, чем со стороны, соприкасающейся с водным теплоносителем. При температуре порядка 300 °С отношение интенсивностей коррозии находится в диапазоне 7,45 ... 16,6.

Коррозия сплавов циркония со стороны реакторного пространства не сказывается существенным образом на ресурсе технологических каналов кипящих реакторов. Однако в тех случаях, когда на поверхности сплавов циркония имеются местные дефекты (локальная деформация,

неметаллические включения, загрязнения), коррозия на участках с дефектами интенсифицируется. Для ее снижения следует уменьшать содержание паров воды, кислорода, углекислого газа в реакторном пространстве. Следует иметь в виду, что скорость коррозии сплавов циркония в газовой среде пропорциональна корню квадратному из содержания кислорода, водяных паров. При соблюдении необходимых мер защиты от коррозии изделия из сплавов циркония успешно эксплуатируются в АЭУ.

Список литературы

1. Герасимов В. В. Коррозия сталей в нейтральных водных средах. М.: Металлургия, 1981.
2. Займовский А. С., Никулина А. В., Решетников Н. Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. М.: Энергоиздат, 1981.

V

Часть

ЗАЩИТА ОТ СТАРЕНИЯ В ИСКУССТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ (СПЕЦИФИЧЕСКИХ СРЕДАХ)

Глава 32

Термическое старение и защита полимеров

32.1. Основные понятия и характеристики процессов

Повышенные температуры приводят к изменению химического строения и физической структуры полимеров. Для характеристики поведения полимеров при воздействии на них температур используют понятия стойкости и устойчивости. Под стойкостью понимают способность полимерного материала сохранять свои свойства при повышении температуры, а под устойчивостью — сохранять свои свойства при данной температуре (интервале температур) в течение определенного времени. Первое понятие применяется при решении вопроса, в каком температурном интервале можно использовать данный полимерный материал, второе понятие служит для ответа на вопрос, как долго можно эксплуатировать полимерный материал в изделии при данной температуре.

Наиболее распространенными параметрами, характеризующими поведение полимерных материалов при воздействии повышенных температур, являются теплоустойкость и термостойкость. Термостойкость характеризуется предельно допустимой температурой, при которой полимерный материал сохраняет состав и химическую структуру компонентов, а теплоустойкость — предельно допустимой температурой, при которой в условиях действия постоянной нагрузки деформация образца не превышает некоторого значения.

Стандартные методы определения теплоустойкости полимерных материалов заключаются в фиксации температуры, при которой деформация в заданных условиях превышает допустимый предел. Их краткая характеристика приведена в табл. 32.1.

Таблица 32.1

Определение теплостойкости полимерных материалов

Метод испытания	Вид деформации	Напряжение МПа	Нагружение	Повышение температуры	Скорость повышения температуры, К/ч	Фиксируемая деформация, мм
По Мартенсу	Изгиб консольный	5	Непрерывное	Непрерывное	50	6
	Изгиб двухопорной балки	0,45 или 1,81	То же	То же	120	0,25
По Вика	Вдавливание цилиндра площадью 1 мм ²	50 или 10	»	»	50	1,0; 0,25
По Журкову	Вдавливание сферы диаметром 5 мм	1000 *	»	»	35	0,5
По Каргину (динамометрические весы)	Сжатие	0,007 ... 0,16	Дискретное	Дискретное	Ступенчатый нагрев	Не задается; теплостойкость определяется по кривой
По Лазуркину	Вдавливание цилиндра площадью 1 мм ²	50	»	»	То же	То же
По Цетлину	Растяжение и сжатие	0,2 ... 20	Непрерывное	Непрерывное	Переменная	»
По Канавцу	Сдвиг	0,01 ... 0,03 и 1	Дискретное и непрерывное		50	»

* Нагрузка в ньютонах.

Теплостойкость полимерного материала, установленная стандартными методами, является условным показателем, который зависит от условий нагружения, скорости нагревания, формы и размеров образца [1].

Определение теплостойкости при изгибе (ГОСТ 12021—75) проводят в термокамере на образце размером $120 \times 10 \times 4$ мм, лежащем горизонтально на двух опорах и непрерывно нагружаемом в середине усилием

$$F = 2\sigma b h^2 / (3l), \quad (1)$$

где b и h — соответственно ширина и высота образца; σ — напряжение, равное 4,6; 18,5; 50 или 75 кгс/см²; l — расстояние между опорами.

Температуру в термокамере повышают со скоростью 50 ± 5 К/ч, при этом фиксируют значения (при напряжениях 4,6; 18,5; 50; 75 кгс/см²), соответствующие прогибу образца на 0,33 мм.

Более полную оценку поведения полимерного материала при повышении температуры получают при определении теплостойкости в условиях, близких к эксплуатационным (часто называют эксплуатационной теплостойкостью). При этом определяют степень сохранения или изменения прочностных и других свойств, которую характеризуют коэффициентом теплостойкости

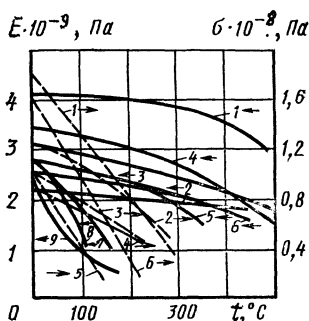
$$k = \alpha_T / \alpha_0, \quad (2)$$

где α_T — свойство материала при эксплуатационной температуре; α_0 — свойство материала при температуре 20 °С.

Для определения эксплуатационной теплостойкости полимерного материала определяют изменение его технически важных свойств в условиях длительного нагревания при постоянной температуре. На рис. 32.1 показана зависимость модуля упругости и разрушающего напряжения при изгибе некоторых полимеров от температуры, а в табл. 32.2 — зависимость коэффициентов сохранения свойств при повышенных температурах от продолжительности действия температуры. Обобщенная характеристика эксплуатационной теплостойкости характеризуется температурой и продолжительностью ее действия, т. е. температурно-временными условиями, при действии кото-

Рис. 32.1. Зависимость модуля упругости ϵ (—) и разрушающего напряжения при изгибе σ (---) термостойких полимеров от температуры:

1 — полиамидоимид; 2 — полиарилсульфон; 3 — полиимид 2080; 4 — поли-*п*-оксибензоат; 5 — полисульфоны; 6 — полиэфирсульфоны; 7 — поликарбонат, 8 — ударопрочный полистирол АВС, 9 — полиацеталь



рых происходит изменение технически важных свойств до допустимого предела (рис. 32.2) [2].

Теплостойкость и температурные характеристики некоторых полимеров приведены в табл. 32.3 и 32.4.

Термостойкость полимерных материалов часто оценивают по сохранению прочности после выдерживания их

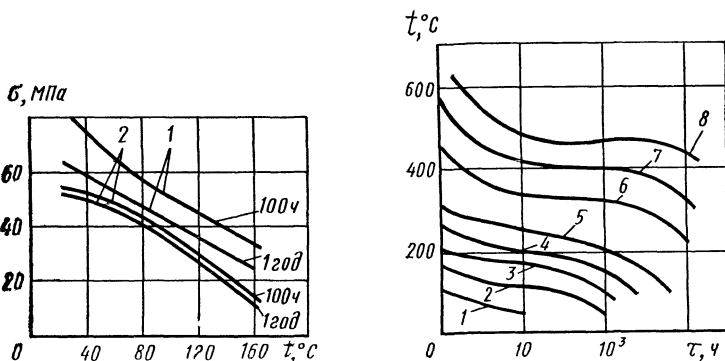


Рис. 32.2. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении стеклонаполненного полиамида 6 (1) и предела текучести полиамида 6 и полиамида 610 (2) от температуры и времени

Рис. 32.3. Зависимость температуры, при которой сохраняется 50 % исходной прочности полимерного материала, от времени действия данной температуры:

1 — полиолефины, алифатические полиамиды, поливинилхлорид, полиуретаны; 2 — полиацетали, хлорированные полиэферы, этилцеллюлоза; 3 — полихлортрифторэтилен, поливинилиденфторид, 4 — меламино-формальдегидные, фенолфурфурольные смолы, полифениленоксид, полисульфоны, поликарбонаты, 5 — полиакрилаты, эпоксидные и фенолформальдегидные смолы, политетрафторэтилен; 6 — полисилилен, полибензимидазол, полифенилен, 7 — полиамидоимиды, полиимиды, полисилоксаны, 8 — жесткоцепные полимеры с системой сопряженных связей

Таблица 32.2

Коэффициенты сохранения разрушающего напряжения при растяжении (в числителе) и относительного удлинения (в знаменателе) полимеров

Полимер	Температура, °C	Коэффициент при продолжительности старения, ч						
		240	360	480	720	1440	2160	4320
Полиамид 6	50	$\frac{1,07}{0,99}$	$\frac{1,07}{0,99}$		$\frac{1,09}{1,00}$	$\frac{1,05}{1,02}$	$\frac{1,02}{0,96}$	$\frac{0,79}{0,87}$
		—	$\frac{0,95}{0,96}$	—	$\frac{0,88}{0,94}$	$\frac{0,80}{0,92}$	$\frac{0,75}{0,80}$	$\frac{0,68}{0,52}$
	120	$\frac{0,80}{0,48}$	$\frac{0,75}{0,42}$	$\frac{0,71}{0,32}$	$\frac{0,69}{0,29}$	$\frac{0,66}{0,22}$	—	—
Полиамид 610	50	—	—	$\frac{0,99}{0,98}$	$\frac{1,01}{0,98}$	$\frac{0,96}{0,89}$	$\frac{0,96}{0,88}$	$\frac{0,89}{0,88}$
		—	—	—	$\frac{0,92}{0,82}$	$\frac{0,83}{0,69}$	$\frac{0,84}{0,62}$	$\frac{0,77}{0,32}$
	100	$\frac{0,76}{0,69}$	—	—	$\frac{0,56}{0,03}$	$\frac{0,44}{0,33}$	—	—
Полиамид 12	50	—	$\frac{1,00}{1,00}$	—	$\frac{1,00}{0,98}$	$\frac{0,95}{1,03}$	$\frac{1,00}{1,00}$	$\frac{1,00}{1,00}$
		—	$\frac{0,93}{1,00}$	—	$\frac{0,95}{0,94}$	$\frac{0,89}{0,94}$	$\frac{0,92}{0,92}$	$\frac{0,88}{0,83}$
	100	$\frac{0,89}{0,83}$	—	$\frac{0,79}{0,60}$	$\frac{0,75}{0,32}$	$\frac{0,70}{0,05}$	—	—
Сополимер триоксана с диоксаланом *	70	$\frac{1,04}{1,09}$	—	—	$\frac{1,23}{1,04}$	$\frac{1,19}{1,21}$	$\frac{1,31}{1,19}$	—
		$\frac{1,08}{1,09}$	—	—	$\frac{1,13}{1,21}$	$\frac{1,29}{1,23}$	$\frac{1,27}{1,21}$	—
	100	$\frac{1,28}{1,04}$	—	—	$\frac{1,28}{1,12}$	$\frac{1,25}{1,23}$	$\frac{1,33}{1,24}$	—
120	$\frac{1,03}{1,05}$	—	—	$\frac{1,00}{1,02}$	$\frac{1,01}{—}$	$\frac{0,83}{0,85}$	—	

Продолжение табл. 32.2

Полимер	Температура °C	Коэффициент при продолжительности старения, ч						
		240	360	480	720	1440	2160	4320
Сополимер формальдегида с триоксаланом *	120	$\frac{1,19}{1,02}$	—	$\frac{1,19}{1,20}$	$\frac{1,18}{1,21}$	$\frac{1,14}{1,01}$	—	—
	140	$\frac{1,03}{0,97}$	—	$\frac{1,17}{1,11}$	$\frac{1,13}{1,03}$	$\frac{1,16}{0,99}$	—	—
Поликарбонат дифлон *	100	$\frac{0,98}{1,05}$	—	—	$\frac{1,03}{1,03}$	$\frac{1,04}{1,05}$	$\frac{1,11}{1,39}$	$\frac{1,10}{1,21}$
	135	$\frac{0,98}{1,15}$	—	—	$\frac{1,13}{1,19}$	$\frac{1,18}{1,09}$	—	—
	150	$\frac{1,10}{1,12}$	—	—	$\frac{1,18}{1,12}$	$\frac{1,04}{1,03}$	$\frac{0,88}{—}$	—

* В знаменателе — коэффициент сохранения разрушающего напряжения при статическом изгибе

Таблица 32.3

Температурные характеристики полимеров

Параметр	Краткое определение
Температура плавления кристаллов ($T_{пл}$)	Температура, при которой происходит плавление кристаллов (фазовый переход первого рода)
Температура размягчения ($T_{разм}$)	Температура, при которой происходит деформация полимера без нагрузки

Параметр	Краткое определение
Температура начала пластичности ($T_{\text{пласт}}$)	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера при небольшой нагрузке
Температура липкости ($T_{\text{липк}}$)	Температура, при которой полимер прилипает к нагретой поверхности при простом прикосновении
Теплостойкость по Вика ($T_{\text{Вика}}$)	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой 5 кгс/см ² (0,5 МПа)
Теплостойкость по ASTM D 648 ($T_{18,5}$)	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой 18,5 кгс/см ² (1,85 МПа)
Теплостойкость по ASTM D 648 ($T_{4,6}$)	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой 4,6 кгс/см ² (0,46 МПа)
Теплостойкость по Мартенсу ($T_{\text{Март}}$)	Температура, при которой происходит пластическая деформация полимера под нагрузкой 50 кгс/см ² (5 МПа)
Температура стеклования ($T_{\text{стекл}}$)	Температура, при которой полимер приобретает эластичные свойства (переход второго рода)
Температура хрупкости ($T_{\text{хрупк}}$)	Температура, при которой полимер становится хрупким и ломким и теряет способность сопротивляться ударным нагрузкам

на воздухе при определенной температуре в течение данного времени и выражают в процентах (по отношению к исходной прочности).

Количественная оценка термостойкости полимерного материала затруднена из-за сложности процессов, протекающих в полимерном материале при нагревании, и отсутствия стандартных условий испытаний.

Для полной характеристики полимерного материала крайне важно знать температурный интервал между его тепло- и термостойкостью, поскольку этот интервал определяет технологию переработки материала. Для большинства линейных полимеров (алифатические полиамиды, полиолефины, виниловые полимеры и др.) этот интервал достаточно велик (50 ... 150 °С) и поэтому можно перерабатывать полимерный материал без разрушения. С уменьшением этого интервала переработка полимерного материала способами, требующими перевода его в расплавленное состояние, затрудняется. У ряда полимеров (ароматические полиамиды, полибензазолы и др.) показатели тепло- и термостойкости совпадают, что делает невозможным переработку их через расплав.

Знание тепло- и термостойкости полимерного материала необходимо и для оценки возможности его использования в широком температурном интервале [4].

Способность полимерных материалов, имеющих различные показатели тепло- и термостойкости, длительно сохранять свои свойства при повышенных температурах, проиллюстрирована на рис. 32.3. За критерий устойчивости к действию температуры выбрано сохранение 50 % исходной прочности. Как видно из приведенных данных, для большинства полимерных материалов на основе линейных полимеров (ПЭ, ПП, ПММА, ПС), имеющих показатели теплостойкости (температуры стеклования и размягчения) ниже показателей термостойкости, область рабочих температур полимерного материала определяется теплостойкостью. Для ряда полимеров потеря теплостойкости и термостойкости (например, полипиромеллитимидов) происходит почти при равных температурах.

В случае полимерных материалов на основе сшитых полимеров, а также полимеров с жесткими цепями макромолекул (ароматические гетероциклические полимеры,

Температурные характе

Полимер	$T_{\text{хрупк.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	$T_{\text{стекл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Теплостой	
			$T_{\text{Март}}$	$T_{18,5}$
Каучук натуральный	-61 ... -59	-74 ... -69	—	—
Полиизобутилен	-45	-74	—	—
Полихлоропрен	-38	-50 ... -40	—	—
Поливинилацетат	—	28 ... 31	30 ... 32	30 ... 35
Поливинилиденхлорид	—	-17	54	54
Поливиниловый спирт	-55	85	135 ... 145	—
Поливинилхлорид	-10 ... -65	70 ... 80	60 ... 70	55 ... 65
Полиэтилен высокой плотности	-70 ... -60	-60 ... -30	100	45 ... 50
Полиэтилен низкой плотности	-70 ... -60	-60 ... -30	50	45 ... 50
Полипропилен (изотактич.)	-10 ... -20	-20 ... -5	85 ... 100	60 ... 70
Полистирол	70 ... 80	90 ... 110	75 ... 85	70 ... 80
Полиамид 6	-75 ... -70	40 ... 60	50 ... 55	50 ... 55
Полиамид 66	-25	45 ... 60	55	75 ... 80
Полиамид 610	—	40 ... 50	60	55 ... 60
Политетрафторэтилен	-50 ... -40	-100 ... -80	120	110 ... 120
Полиэтиленоксид	-51	60	—	—
Пентапласт	20	7 ... 8	—	80 ... 100
Полиметилметакрилат	80 ... 85	100 ... 115	80 ... 90	65 ... 90
Полиформальдегид	—	-80 ... -60	120	110 ... 125
Полиэтилентерефталат	-70	80	—	—
Полифениленоксид	150 ... 170	200 ... 210	185 ... 190	190 ... 195
Полиакрилат Д-3	—	155 ... 175	170 ... 190	—
Поликарбонат	-135 ... -100	140 ... 150	120 ... 140	110 ... 130
Фенилон	-70	270	260 ... 270	—
Полисульфон	-100	180 ... 190	—	175 ... 170

Таблица 32.4

Листки полимеров

Возьм. °С		$T_{разм.}$ °С	$T_{пл.}$ °С	$T_{деструк.}$ °С		
$T_{4,6}$	$T_{Вика}$			t_0	t_{10}	t_{50}
—	—	0	30	270	296	324
—	—	0	—	280	315	348
—	—	50	80	—	—	—
—	44 ... 50	35 ... 50	—	180	—	—
120	99	93	—	205	220	255
—	150 ... 170	200	220 ... 240	220	250	280
70 ... 80	70 ... 90	60	175 ... 210	170	210	270
75 ... 90	125 ... 130	125	120 ... 135	320	375	405
50 ... 60	85 ... 90	110	105 ... 120	320	375	400
130 ... 140	145 ... 150	100	165 ... 170	300	340	380
90 ... 100	85 ... 100	100	240	310	340	365
150	160 ... 170	215	225	350	405	430
200	220	250	265	350	410	420
160	195	210	215 ... 225	350	410	425
120 ... 140	110 ... 120	300	327	400	450	500
—	—	65	70	310	323	345
—	160 ... 170	180	180	—	—	—
90 ... 100	90 ... 110	115	160	270	300	350
150 ... 170	160 ... 170	—	165 ... 180	220	—	—
—	160 ... 190	245 ... 250	260 ... 265	380	428	450
190 ... 210	190 ... 220	255 ... 260	265 ... 270	400	440	470
—	210	260 ... 265	270 ... 285	400	470	510
130 ... 135	145 ... 150	230	275	370	470	—
—	280 ... 290	270	430	—	—	—
190 ... 200	195 ... 200	—	—	420	—	—

целлюлоза, поли-*n*-фенилен, полиметилденфталид), теплостойкость может быть выше термостойкости, являющейся тем температурным пределом, выше которого полимерный материал уже не может быть использован.

32.2. Особенности термического старения

Термическое старение — это изменение полимеров под действием температуры при отсутствии других внешних факторов. Оно имеет место при получении, переработке, эксплуатации и хранении полимерных материалов.

При термическом старении происходит инициирование и развитие химических и физических процессов, ведущих к изменению состава и структуры материала и его компонентов, что в конечном счете приводит к изменению эксплуатационных свойств полимера.

Часто способность полимеров подвергаться термической деструкции связывают с энергией диссоциации связей в макромолекуле. На рис. 32.4 приведена зависимость энергии диссоциации связи от температуры, при которой потеря массы полимера составляет 50 % при нагревании

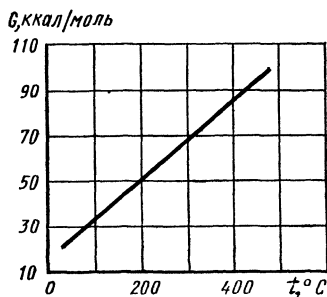


Рис. 32.4. Зависимость энергии диссоциации связи от температуры разложения полимера на 50 %

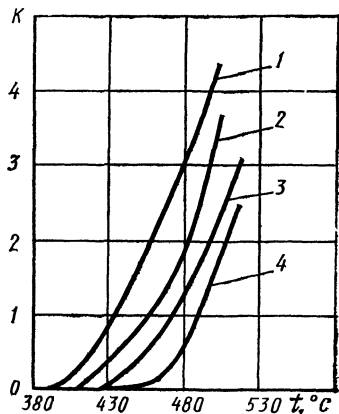


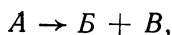
Рис. 32.5. Зависимость константы скорости термической деструкции полиарилата на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина (1), и полисульфонов на основе фенолантрона (2), фенолфталеина (3), фенолфлуорена (4)

в вакууме в течение 30 мин. Эти экспериментальные данные практически хорошо описываются линейной зависимостью

$$T_{50} = 5,75E_{\text{дис}} + 185, \quad (3)$$

где T_{50} — температура 50 %-ной потери массы, К; $E_{\text{дис}}$ — энергия диссоциации связи, ккал.

Процесс термического разложения можно представить в виде схемы



где A — исходный полимерный материал; B — твердый остаток; B — летучие продукты.

Кинетика такой реакции изотермического и неизотермического разложения (при заданных скоростях нагрева) описывается уравнением кинетики химической реакции n -го порядка [3].

При повышении температуры может происходить изменение структуры, физических и химических свойств и механизма термического распада полимерного материала. Анализ показывает, что эффективная энергия активации и порядок реакции зависят от взятой для расчетов степени превращения (α). В случае использования одной и той же степени превращения кинетические параметры будут зависеть от температуры (табл. 32.5).

Более высокую энергию активации, получаемую при высоких скоростях нагрева, объясняют тем, что в этом случае преимущественно протекают реакции деструкции

Кривые термического разложения полимерного материала в широком диапазоне температур можно разложить на два и более участков с различными значениями параметров.

Различие кинетических параметров в разных температурных интервалах указывает на неодинаковый механизм термического разложения полимерных материалов. Константа скорости термической деструкции (K) имеет характерную температурную зависимость в определенном интервале, резко увеличиваясь с повышением температуры (рис. 32.5). Процесс интенсивной термической деструкции протекает в относительно узком интервале температур, в котором наблюдается резкое увеличение константы скорости реакции.

Разброс кинетических параметров термодеструкции некоторых полимеров в зависимости от скорости нагрева

Полимер	Скорость нагрева β , К/с	Температура начала разложения, T_n , К	Энергия активации E , кДж/моль	Порядок реакции n
Поликарбонат некристаллический	0,08	667	152	1,50
	5,33	808	238	1,01
Поликарбонат кристаллический	0,08	678	186	1,01
	5,33	782	195	1,07
Полноксадиазол	0,61	818	138	2,30
«Ниплон-2»	5,33	872	369	4,80
Резольная смола	0,33	689	47	1,10
ЛБС-1	5,33	712	67	1,50
Полиимид	0,67	862	319	2,50
ПМ-1	5,33	909	388	2,10

Анализ величин n и E показывает, что их нельзя рассматривать как величины, достоверно характеризующие порядок реакции и ее энергию активации. Кинетические параметры представляют собой усредненные эмпирические константы, характеризующие кинетику всего процесса в целом и мало освещающие механизм реакций термического разложения полимерных материалов.

Более полные данные о механизме термического старения полимерных материалов дает параллельное исследование газообразных и жидких продуктов, выделяющихся при термодеструкции; их анализ можно проводить масс-спектрометрическим методом, газовой хроматографией, оптическими и химическими методами (рис. 32.6).

При нагревании полимера до высоких температур обычно протекают, за исключением физических процессов (размягчение, расстеклование и т. д.), деструкция и сшивание.

Как правило, под действием высоких температур происходит уменьшение молекулярной массы полимера в результате протекания деструктивных процессов. На рис. 32.7 показана зависимость молекулярной массы полиамида 66 от длительности нагревания его в токе азота при температуре 300 °С. Разложение полиамида 66 проис-

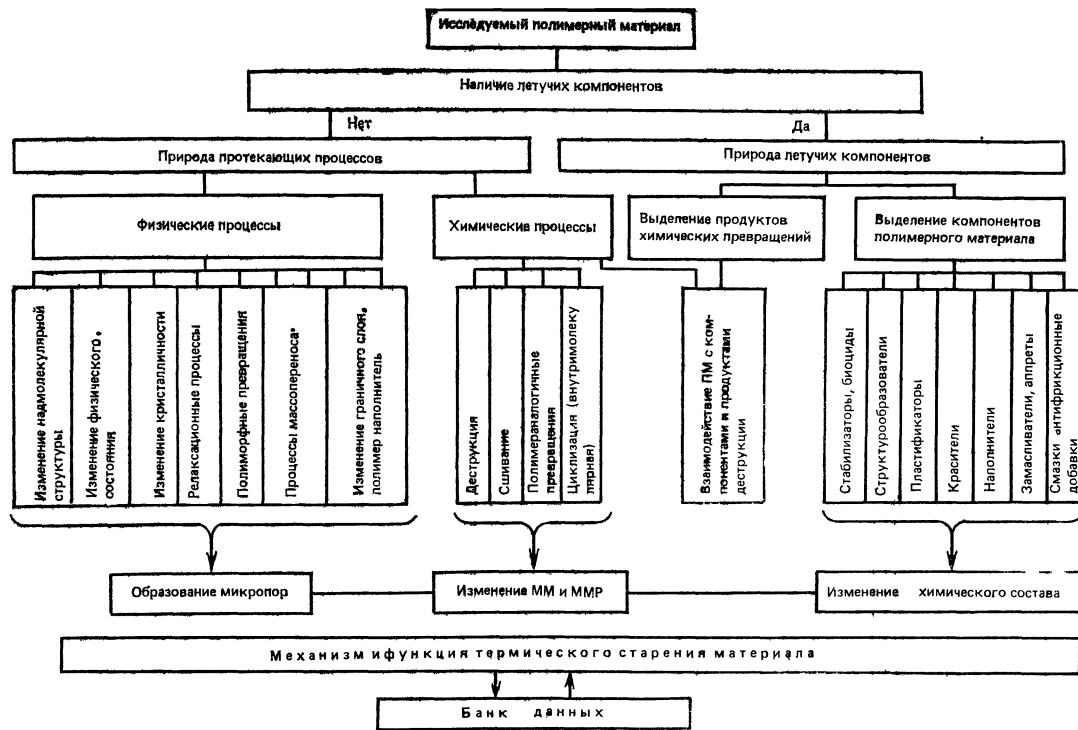


Рис. 32.6. Схема установления механизма термического старения полимеров

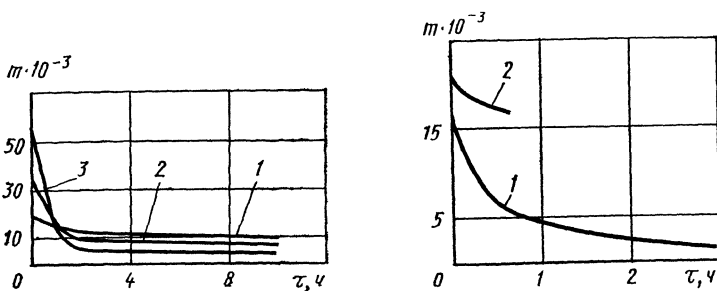


Рис. 32.7. Зависимость молекулярной массы (m) полиамида 66 от длительности нагревания в токе азота при температуре 300°C и при исходных молекулярных массах 18 000 (1), 35 000 (2), 55 000 (3)

Рис. 32.8. Зависимость молекулярной массы (m) полиэтилентерефталата от времени деструкции в вакууме при температуре 333°C (1) и поликарбоната от времени деструкции при температуре 280°C (2)

ходит до определенного значения независимо от исходной молекулярной массы образца. Исследование деструкции полиамида с необлокированными и блокированными уксусной кислотой концевыми группами показало, что уменьшение массы не зависит от типа концевых групп, и, следовательно, разложение полиамидов происходит в основном по закону случая. Установление равновесной молекулярной массы при термической деструкции при температуре 300°C объясняется развитием процессов сшивания, которые при более высоких температурах преобладают над деструкцией: после 6 ч нагревания полиамида 66 при температуре 300°C образуется нерастворимый в крезоле продукт, содержание которого составляет 97%. Аналогичным образом при нагревании ведут себя и другие полимеры, для которых также наблюдаются уменьшение молекулярной массы (рис. 32.8, 32.9, 32.10) и сшивание, скорость которого увеличивается с повышением температуры. Например, при нагревании поликарбоната в непрерывно вакуумируемой системе при повышении температуры от 300 до 400°C преобладает сшивание (см. рис. 32.10); энергия активации процесса составляет 103 кДж/моль.

Сопоставляя данные зависимости механических свойств от молекулярной массы, можно заключить, что падение прочности практически всех полимеров в процессе терми-

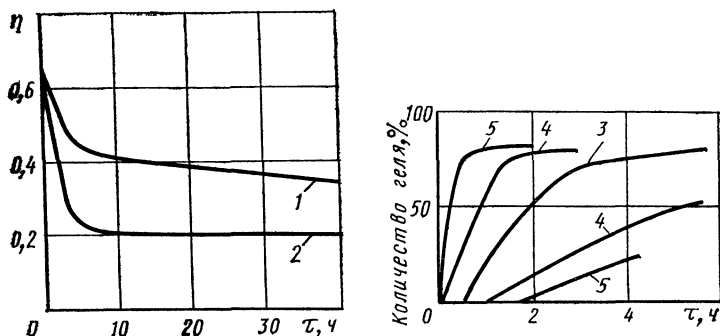


Рис. 32.9. Зависимость характеристической вязкости (η) полиэтилена (тетралин, 75 °С) от времени термического старения при температурах 315 °С (1) и 360 °С (2)

Рис. 32.10. Кинетические кривые образования нерастворимого в метилхлориде геля при нагревании поликарбоната в непрерывно вакуумируемой системе при температурах 295 °С (1), 312 °С (2), 323 °С (3), 356 °С (4), 382 °С (5)

ческого старения связано в основном с уменьшением молекулярной массы. Определенное влияние на изменение прочностных свойств оказывают и процессы, связанные с сшиванием полимера, а при более низких температурах — процессы, связанные с изменением надмолекулярной структуры полимера, которая, в свою очередь, влияет на протекание различных термических процессов.

На процесс термической деструкции полимеров существенное влияние оказывает исходная молекулярная масса: чем выше молекулярная масса исходного полимера, тем больше ее падение в процессе деструкции полимера (рис. 32.11).

Еще отчетливее эта зависимость видна на примере полиметилметакрилата: для полимера с молекулярной массой 5 100 000 уже при улетучивании 20 % исходного вещества молекулярная масса снижается почти в 7 раз, в то время как для полимера с исходной молекулярной массой 150 000, потерявшего в процессе деструкции 50 % исходного вещества, молекулярная масса снижается всего лишь на 20 % (рис. 32.12). Такая закономерность установлена и для полиамида 66 (см. рис. 32.7), полиамида 6,

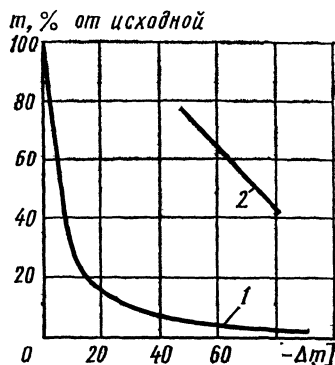
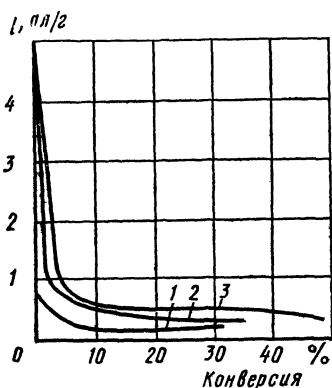


Рис. 32. 11. Изменение характеристической вязкости полистирола имеющего исходную характеристическую вязкость 0,61 (1), 3,71 (2) 4,73 (3), в результате термического распада

Рис. 32. 12. Изменение молекулярной массы (m) полиметилметакрилата, имеющего исходную молекулярную массу 5 100 000 (1), 150 000 (2)

полидейтеростирола, полиметилена, полиизобутилена и других полимеров.

При термическом старении полимеров происходит образование и выделение летучих продуктов, которые, как правило, представляют собой смесь продуктов, выделяющихся при распаде полимера и соединений, являющихся продуктами различных вторичных реакций. Состав летучих продуктов, образующихся при термическом старении полимеров, приведен в табл. 32.6. На общий выход и состав летучих продуктов существенное влияние оказывает химическое строение полимера. Выделение мономера или других продуктов при термическом разложении полимеров зависит и от условий нагревания.

Нагревание в вакууме, сопровождающееся удалением летучих продуктов, способствует образованию мономера (табл. 32.7). Повышение температуры разложения полимера от 500 до 1200 °C приводит к уменьшению выхода мономера, что, вероятно, связано с протеканием большого количества вторичных реакций, в которые вступают продукты разложения.

Таблица 32.6

Состав летучих продуктов
термического разложения полимеров

Полимер	Продукты деструкции	Основные продукты деструкции	Выход мономера, %	Количество, %
Полистирол	Стирол, димер, тример и тетрамерс гирола, толуол, этилбензол, метилстирол, окись углерода	Стирол	50 ... 65	0
Полиметил- метакрилат	Метилметакрилат, бензол, окись и двуокись углерода	Метилметакрилат	95	0
Политетра- фторэтилен	Тетрафторэтилен, гексафторпропилен	Тетрафторэтилен	95	0
Поливинил- хлорид	Хлористый водород, бензол, углеводороды (этан, пропилен, пентен, гексен, гептадиен и т. д.)	Хлористый водород (более 95 %)	0	22,0
Поливинил- лиден- хлорид	То же	То же	0	31,0
Поливинил- лацетат	Уксусная кислота, метан, этилен, этан, окись и двуокись углерода	Уксусная кислота (более 95 %)	0	
Поливинил- ловый спирт	Вода, метан, окись и двуокись углерода, этан, этилен	Вода (более 95 %)	0	6,0
Полибута- диен	Бутадиен, бутены, циклопентадиены, гексадиены, пропилен, циклогексадиены	Бутадиен, осколки полимерной цепи	20 ... 30	
Полиизо- бутилен	Изобутилен, димер, тример и тетрамер	Изобутилен, осколки полимерной цепи	20 ... 50	
Натураль- ный каучук	Изопрен, пентен, дипентен, метан	Изопрен, дипентен	15 ... 30	7,8
Полиэтилен	Этан, пропан, бутан, бутен, пентен, пентан, пропилен, этилен, гексен, гексан	Непредельные углеводороды	Менее 1,0	0

Полимер	Продукты деструкции	Основные продукты деструкции	Выход мономера, %	Коксовое число, %
Полипропилен	Бутен, бутан, пропилен, этилен, пентен, гексан, гексен, гексадиен, этан, пентан	Непредельные углеводороды	Менее 2,0	7,8
Полиэтилентерфталат	Ацетальдегид, окись и двуокись углерода, ацетилен, вода, 2-метилдиоксолан, метан, бензол, терефталевая кислота, олигомеры	Ацетальдегид	0	17,0
Поликарбонат	Двуокись углерода, дифенилолпропан, фенол, окись углерода, метан, дифенилкарбонат, 2-(4-оксифенил)-2-фенилпропан	Двуокись углерода, дифенилолпропан	0	
Полиарилат	Окись и двуокись углерода, метан, водород, этан, этилен, дифенилолпропан, терефталевая кислота	Окись и двуокись углерода	0	20,0
Полифениленоксид	Водород, метан, вода, окись и двуокись углерода, бензол	Водород, окись углерода	0	58,0
Полибензил	Толуол, бензол, ксилол	Толуол	0	
Поли- <i>n</i> -ксилилен	Ксилол, толуол, бензол, метилстирол, метилэтилбензол	Ксилол	0	19,9
Полиамид 6	Двуокись углерода, вода, низшие углеводороды, бензол, ϵ -капролактан, аммиак	Двуокись углерода, вода	3,0 ... 5,0	0
Полиамид 66	Двуокись и окись углерода, вода, циклопентанон, низшие углеводороды	Двуокись углерода, циклопентанон	0	0
Полиметакрилат (фенилон)	Окись и двуокись углерода, вода, водород, метан, бензонитрил, аммиак, синильная кислота, бензамид, толуол	Двуокись и окись углерода	0	40,0

Продолжение табл. 32 6

Полимер	Продукты деструкции	Основные продукты деструкции	Выход мономера %	Коксовое число %
Полиимид	Оксид и двуоксид углерода, вода, метан, водород, синильная кислота, бензол, толуол, фенол, бензонитрил, 11-фенилфталимид, дифенилоксид	Двуоксид и оксид углерода	0	55,0
Полибензоксазол	Оксид и двуоксид углерода, водород, метан, вода, аммиак, бензол, синильная кислота, фенол	Оксид и двуоксид углерода, вода	0	51,0
Поли-1,3,4-оксадиазол	Оксид и двуоксид углерода, кислород, азот, водород, дициан, изофталодинитрил, дигидразид изофталевой кислоты, бензойная кислота, бензонитрил	Оксид и двуоксид углерода	0	42,0
Полибензимидазол	Синильная кислота, вода, аммиак, водород, оксид и двуоксид углерода, метан, фенол	Синильная кислота, вода, аммиак, водород	0	70,0
Полифенилхиноксалин	Дициан, синильная кислота, бензол, толуол, вода, метан, двуоксид углерода, бензонитрил	Дициан, синильная кислота, бензол, толуол	0	71,0
Полибензотриазол	Двуоксид и оксид углерода, водород, метан, синильная кислота	Оксид и двуоксид углерода	0	65,0

Изменение как количественного, так и качественного состава летучих продуктов термической деструкции характерно и для термостойких полимеров (табл. 32.8). Наблюдаемая заметная разница между общей потерей массы и массой летучих продуктов, имеющая место практически для всех полимеров в некоторой промежуточной или начальной температурной области, связана с образованием тяжелых продуктов деструкции (олигомеры, осколки цепей и т. д.).

Летучесть и выход мономера, %, при деструкции полимеров в вакууме

Полимер	Показатель	Значение при температуре			
		400 °С	500 °С	800 °С	1200 °С
Полистирол	Летучесть в вакууме	98,9	100	99,8	98,0
	Выход в гелии	—	100	98,8	95,3
	Летучесть в вакууме	48,2	53,9	47,4	41,3
	Выход в гелии	—	50,9	10,6	0,6
Политетрафторэтилен	Летучесть	—	16,6	99,8	100
	Выход	—	94,9	90,7	78,1
Полиметилметакрилат	Летучесть	—	100	100	100
	Выход	—	94,2	81,8	12,4
Поли- α -метилстирол	Летучесть	—	99,2	100	99,0
	Выход	—	100	88,0	33,7
Полиизобутилен	Летучесть	98,9	99,4	99,4	98,0
	Выход	33,5	36,4	69,0	12,9

Анализ данных по выделению летучих продуктов позволяет заключить, что по закономерностям термической деструкции все полимеры можно разбить на следующие основные группы:

полимеры, выделяющие под действием температуры летучие продукты без разрушения основной цепи макромолекулы (поливинилхлорид, поливинилацетат, поливиниловый спирт и т. д.),

полимеры, деструктурирующие под действием температуры по основной цепи с выделением летучих продуктов (полиолефины, гетероцепные и гетероциклические полимеры) и деполимеризующиеся с выделением мономера (полиметилметакрилат, политетрафторэтилен, полистирол и т. д.);

полимеры, деполимеризующиеся под действием температуры и, как правило, разлагающиеся полностью с образованием летучих продуктов.

В остальных случаях наряду с образованием летучих продуктов имеются и нелетучие углеобразные продукты распада, подобные коксу. К образованию кокса склонны

Таблица 32.8

Продукты термической деструкции термостойких полимеров

Температура, * °С	Летучие продукты, мол %								Масса летучих от начальной %	Потеря массы от начальной, %	Энергия активации, кДж/моль
	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	H ₂	HC	C ₆ H ₆	H ₃			
Поли-1,3-фениленоксид											
20 ... 450	23,2	0,6	32,8	7,3	26,0	—	1,1	—	3,7	55,5	—
450 .. 550	35,1	3,7	16,4	7,2	37,3	—	0,3	—	5,8	7,0	—
550 ... 620	21,8	1,4	7,7	7,5	61,3	—	0,1	—	3,9	3,9	—
Полиметафениленизофталамид (фенилон)											
375	11,5	86,6	0,6	0,1	0,5	—	—	—	9,2	26,5	—
450	44,4	40,2	0,4	1,8	0,8	—	—	—	8,0	22,5	230 ± 20
550	8,0	2,7	0,5	9,1	66,5	—	—	—	3,9	5,5	—
Полипиромеллитимид											
20 ... 400	19,7	78,0	0,5	0,4	1,0	0,2	—	—	3,4	3,4	—
400 .. 450	53,0	43,7	—	0,4	2,6	0,2	—	—	17,4	27,5	260 ± 40
450 ... 550	46,3	11,1	0,4	5,6	32,1	4,3	—	—	8,8	9,8	—
550 ... 620	23,6	1,0	0,3	8,6	61,6	3,7	—	—	4,1	5,1	—
Полибензоксазол											
20 ... 550	26,7	21,6	38,4	5,2	4,5	2,7	0,7	—	0,7	0,8	242 ± 10
550 ... 660	45,1	13,7	2,7	3,6	24,6	9,0	0,9	0,4	15,0	20,0	—

* Ступенчатый нагрев до указанной температуры за 15 мин и выдержка в течение 30 мин

полимеры ароматической и гетероциклической структуры (полифенилены, полиимиды, полибензимидазолы и т. д.). Алифатические полимеры практически не образуют кокса (полиолефины, алифатические полиамиды и т. д.).

32.3. Защита от термического старения

Термическое старение полимеров представляет собой, как правило, цепной свободно-радикальный процесс, результатом которого является деструкция макромолекул. Эффективное подавление радикальных реакций при старении полимеров и составляет главную задачу стабилизации — повышение стойкости полимерного материала к старению. Как правило, в этих целях используют методы и средства, способствующие уменьшению скорости реакций, приводящих к деструкции полимера (химическая и физическая модификации, защитные покрытия, введение специальных добавок — стабилизаторов), а также синтез полимеров заданного строения, устойчивых к старению. Введение добавок является самым распространенным и наиболее дешевым способом защиты полимерных материалов от старения. Стабилизаторы — вещества, обеспечивающие устойчивость полимерного материала к старению, — продлевают срок службы полимерных изделий, что эквивалентно увеличению мощности производства полимеров [5].

Для используемых в народном хозяйстве полимеров ассортимент стабилизаторов достаточно широк, однако к производству принят лишь ограниченный круг термостабилизаторов, причем в большинстве своем это соединения аминного типа.

Верхняя температура длительной эксплуатации крупнотоннажных полимеров лежит ниже 100 °С, а температура их переработки не превышает 150 °С, что позволяет использовать в качестве стабилизаторов пространственно затрудненные амины и фенолы.

Наибольшее распространение в качестве стабилизаторов термической деструкции полимерных материалов в настоящее время получили низкомолекулярные соединения из класса ароматических аминов, фенолов, фосфитов и серосодержащих производных.

В качестве стабилизаторов термической деструкции для ароматических полиамидов предложены *m*-карборан-

Таблица 32.9

Стабилизаторы для термостойких полимеров

Стабилизатор	Полимер
<p>m-Карборансодержащие полиамиды</p> <p>Фосфиты и фосфины, содержащие атомы галогенов</p> <p>Эфиры фосфорной и фосфористой кислот (2 ... 3 %)</p> <p>Производные трех- и пятивалентного фосфора — эфиры, ароматические эфирамины фосфорных кислот, циклические соединения фосфора</p> <p>Декабромфенилоксид</p> <p>Полиамидокарбораны, полиариленметаллосульфиды, олигомерные стабилизаторы с молекулярной массой около 2000</p> <p>Анилидифенил фосфорной кислоты с молекулярной массой 325,3 (0,5 ... 3 %)</p>	<p>Ароматические полиамиды</p> <p>Полифениленоксиды, полисульфоны</p> <p>Полипиромеллитимиды, полибензоксазол, полиимиды</p> <p>Полигетероарилены</p> <p>Полифениленоксид</p> <p>Полиариленгетероциклы</p> <p>Полигетероарилены, волокна из полиэтилентерефталата</p>

содержащие полиамиды, надежно защищающие полимер в вакууме и на воздухе при температуре 350 ... 500 °С, в количестве 0,5 % и выше. Для термостойких полимеров используют, кроме того, полиариленметаллосульфиды и полиамидокарбораны, олигомерные стабилизаторы с молекулярной массой около 2000.

Наибольший эффект стабилизации может быть достигнут при введении в полимер добавок, способных распадаться при высоких температурах с образованием свободных радикалов. Радикалы могут легко диффундировать в полимере и обрывать кинетические цепи процесса деструкции в результате их взаимодействия с макрорадикалами полимера или активными радикалами, обеспечивающими миграцию свободной валентности. Такими соединениями могут быть галогениды некоторых металлов, трифенилсурьма, декабромдифенилоксид (табл. 32.9).

Эффективным способом повышения термической стабильности полимерных материалов являются структурная стабилизация и химическая модификация.

Результатом структурной стабилизации является совершенствование надмолекулярной структуры полимера, которая приводит к уменьшению скоростей протекания как отдельных стадий, так и всего процесса в целом.

Химическая модификация предусматривает направленное изменение свойств полимеров путем изменения их химического строения. Стабилизирующий эффект может быть достигнут при введении в состав макромолекулы малого количества фрагментов иной природы. Для ряда полимеров наличие концевых групп с подвижными атомами водорода обуславливает легкое протекание деполимеризации и относительно низкую термостабильность таких полимеров. Это делает необходимым блокирование концевых групп органическими радикалами, достаточно стабильными в условиях переработки и эксплуатации полимера. Так, ацетилирование и метилирование концевых ОН-групп полиформальдегида повышает его термостабильность при глубоком вакууме и температуре 200 °С в 8 ... 10 раз. Блокирование концевых силановых групп в полидиметилсилоксановых каучуках, гидроксильных и карбоксильных групп в простых и сложных ароматических эфирах также повышает температуру разложения соответствующих материалов. Сильный эффект стабилизации дает введение в полимерную цепь металлоорганических боковых групп. Так, поливинильный спирт деформируется на 80 % до температуры 300 °С. При включении в него 10 мол. % групп трифенилолова получается продукт, который теряет всего 20 % массы при нагревании до температуры 800 °С как в кислороде, так и в азоте.

Список литературы

1. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров М.: Химия, 1983. 245 с.
2. Бюллер К. У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия, 1984. 1056 с.
3. Калинин Э. Л., Саковцева М. Б. Свойства и переработка термoplastов Л.: Химия, 1983. 288 с.
4. **Термоустойчивость** пластиков конструкционного назначения/Под ред. Е. Б. Тростянской. М.: Химия, 1980.
5. Flynn J. H. Polymer engineering and science, Mid-July, 1980, Vol. 20, № 10, p. 675.

Глава 33

Термоокисление и защита полимеров

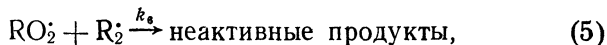
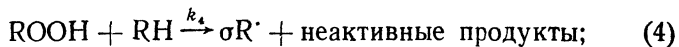
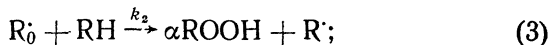
33.1. Общие сведения

Окисление полимера представляет собой сложный многостадийный процесс, протекающий по радикально-цепному механизму. В схемах, описывающих процесс неингибированного окисления полимеров при температурах ниже и выше 200 °С, как правило, существуют различия, связанные с образованием и распадом промежуточных продуктов окисления полимера гидропероксида и пероксидного радикала [1—5].

33.2. Низкотемпературное окисление

Окисление полимеров при температурах ниже 200 °С описывается схемой окисления углеводородов в жидкой фазе с учетом особенностей окисления полимеров: выход гидропероксида на моль поглощенного кислорода (α) существенно меньше 100 % и зависит от давления кислорода; выход свободных радикалов при распаде гидропероксидных групп (σ) мал и также зависит от давления кислорода. Кроме того, скорость окисления полимера может лимитироваться скоростью диффузии кислорода внутри образца из газовой фазы.

Принципиальная схема окисления карбоцепных полимеров имеет вид



где f — вероятность образования свободных радикалов в реакции зарождения цепи; k_0 — константа скорости реакции зарождения цепи; k_1 и k_2 — константы скорости

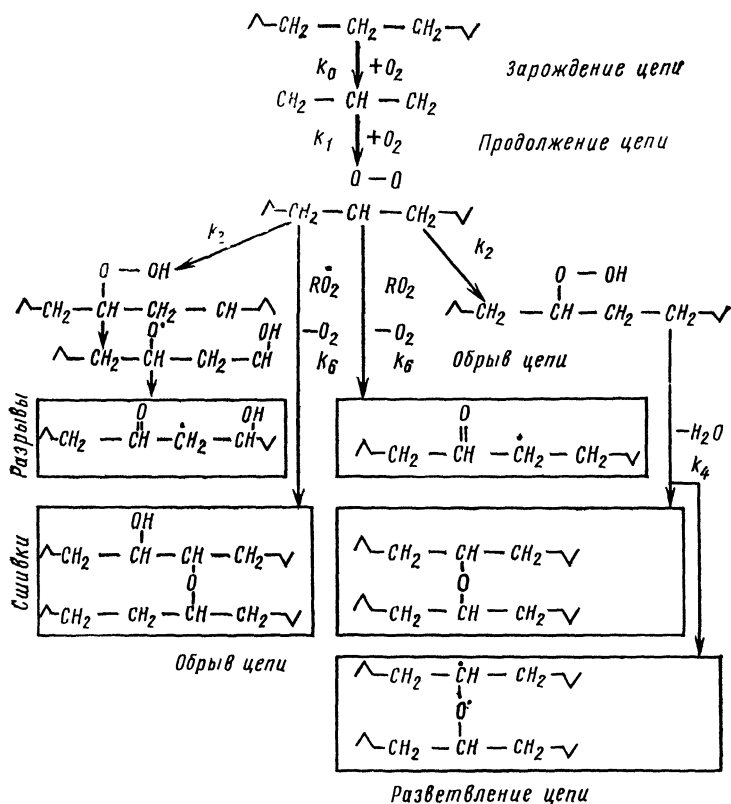


Рис. 33.1. Схема неингибированного окисления полиэтилена

реакции продолжения цепи; k_4 — константа скорости реакции разложения гидропероксида полимера, ответственного за вырожденное разветвление цепи; k_6 — константа скорости реакции рекомбинации свободных пероксидных радикалов (квадратичного обрыва цепи).

Схема неингибированного окисления полиэтилена приведена на рис. 33.1.

В схеме реакций (1) ... (5) рассматривается только рекомбинация пероксидных радикалов, так как в полимерах при относительно низких температурах концентрация пероксидных радикалов больше концентрации ал-

кильных радикалов. Действительно, при достаточно большой длине кинетической цепи скорости реакций (2) и (3) будут равны и выполняется соотношение

$$\frac{[R']}{[RO_2]} = \frac{k_0 [RH]}{k_1 [O_2]} \quad (6)$$

Например, для полипропилена концентрация мономерных звеньев составляет 24 моль/кг; при температуре 130 °C константа скорости продолжения цепи $k_2 = 1,2$ кг/(моль \times с), концентрация кислорода $2 \cdot 10^{-2}$ моль/(кг \cdot атм), $k_1 = 1,5 \cdot 10^5$ кг/(моль \cdot с) и соотношение (6) равно 0,01 при давлении кислорода 1 атм. Экспериментальные измерения концентрации свободных радикалов при термоокислении полипропилена подтверждают, что в окисляющейся системе преобладают пероксидные радикалы.

Окисление полимеров при низких температурах обычно носит явно выраженный автокаталитический характер. Начальная стадия накопления промежуточного продукта реакции подчиняется уравнению

$$[ROOH] = 0,125\alpha\delta k_2^2 k_6^{-1} k_4 [RH]^3 t^2, \quad (7)$$

и соответственно количество поглощенного кислорода

$$N_{O_2} = 0,125\delta k_2^2 k_6^{-1} k_4 [RH]^3 t^2, \quad (8)$$

где $\delta = \alpha\sigma$ — вероятность вырожденного разветвления цепи.

Таким образом, при неиницированном окислении полимера и в случае квадратичного обрыва цепи (5) концентрация гидропероксида и количество поглощенного кислорода увеличиваются со временем окисления по параболическому закону (рис. 33.2) [3—5].

В случае инициированного окисления при постоянной скорости инициирования ($W_{ин}$) и небольших степенях окисления ($[RH] = \text{const}$) количество поглощенного кислорода пропорционально времени окисления при квадратичном обрыве цепи:

$$N_{O_2} = k_2 \sqrt{W_{ин}} [RH] / \sqrt{2k_6}. \quad (9)$$

Период автокаталитического развития реакции близок ко времени жизни продукта, ответственного за развитие цепи ($t \cong k_4^{-1} [RH]^{-1}$). Действительно, скорость образо-

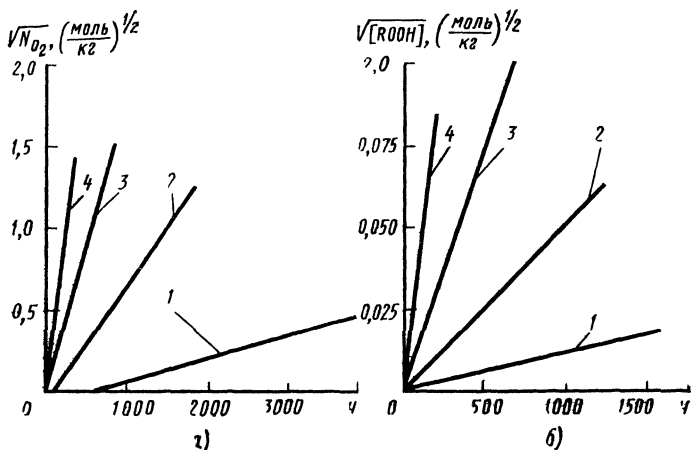


Рис. 33.2. Кинетические кривые поглощения кислорода (а) и накопления гидропероксидных групп (б) в процессе окисления полиэтилена низкой плотности при $t = 60^\circ\text{C}$ (1), 80°C (2), 90°C (3) и 100°C (4)

вания гидропероксида равна разности между скоростью поглощения кислорода и скоростью расходования ROOH:

$$[ROOH]/dt = \alpha W_{O_2} - k_4 [ROOH] [RH]. \quad (10)$$

Если предположить, что скорость поглощения кислорода на большом промежутке времени постоянна, то

$$[ROOH] = \frac{\alpha W_{O_2}}{k_4 [RH]} [1 - \exp(-k_4 [RH] t)]$$

или

$$[ROOH] = [ROOH]_{\max} [1 - \exp(-k_4 [RH] t)], \quad (11)$$

т. е. концентрация гидропероксида будет отличаться от своего максимального значения $[ROOH]_{\max}$ на 10 % при $t = 2,3k_4^{-1} [RH]^{-1}$.

Таким образом, для описания процесса цепного неингибированного окисления полимеров при низких температурах на начальной стадии необходимы константы скорости реакций продолжения, обрыва и разветвления цепи. Для оценки времени автоускорения реакции термоокисления полимеров (период индукции окисления полимеров) достаточно знать константу скорости разложения гидропероксида.

Ниже приведены краткие сведения об отдельных стадиях окисления полимеров.

Зарождение цепи. Реакцию зарождения цепи в случае окисления полимеров обычно не детализируют, так как в настоящее время она недостаточно изучена. В случае неингибированного окисления скорость реакции зарождения цепи меньше скорости реакции инициирования свободных радикалов за счет реакции распада ROOH (4) почти с самого начала окисления. В случае ингибированного окисления скорость реакции (1) меньше скорости прямого взаимодействия ингибитора с кислородом.

Скорость зарождения цепи, например, в атактическом полипропилене, определяемая по скорости расходования ингибитора, при температуре 130°C меньше 10^{-8} моль/(кг·с). По-видимому, скорости зарождения цепи, определенные с использованием ингибитора, завышены, так как ингибитор расходуется также на побочные процессы [3].

Реакции продолжения цепи. Скорость реакции (2) значительно выше скорости реакции (3), и образование пероксидного радикала с заметной скоростью происходит уже при температурах, несколько выше температуры жидкого азота. Образование пероксидного радикала в полимерах при температурах $-180 \dots -90^\circ\text{C}$ описывается ступенчатой кинетикой, связанной с постепенным размораживанием подвижности макромолекул. При температурах выше комнатной реакция (2) лимитируется диффузией кислорода к макрорадикалу полимера, и оценка константы k_1 в полипропилене при температуре 25°C дает значения $5,7 \cdot 10^7$ моль/(кг·с) с эффективной энергией активации реакции 48 кДж/моль. Значения констант скоростей приведены в табл. 33.1 [3].

В реакции (3) перекисный макрорадикал отрывает атом водорода у соседнего звена макромолекулы, образуя гидропероксидную группу и свободный макрорадикал. Отрыв атома водорода и образование радикала сопровождаются перестройкой электронной конфигурации атома углерода с изменением значений углов между связями от $109^\circ 28'$ до 120° . Такое изменение углов в макромолекуле должно приводить к дополнительным энергетическим затратам около 3 ккал/моль. Энергия активации реакции продолжения цепи (3) в полиолефинах составляет $40 \dots$

Таблица 33.1

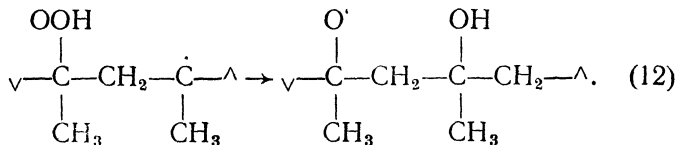
Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации константы скорости $k_1 = A \exp [-E/(RT)]$ реакции $R + O_2 \rightarrow RO_2$

Полимер	Температура, К	$\lg A$, л/(моль·с)	E , кДж/моль
Атактический полипропилен	100 ... 140	9,0	$E_{\min} = 19,3$; $E_{\max} = 24,7$
Изотактический полипропилен, диаметр сферолитов 7 мкм	100 ... 140	14,0	$E_{\min} = 33,1$; $E_{\max} = 44,0$
Изотактический полипропилен, диаметр сферолитов 120 мкм	100 ... 140	14,0	$E_{\min} = 33,1$; $E_{\max} = 44,0$
Полистирол	95 ... 180	11,8	$E_{\min} = 22,6$; $E_{\max} = 28,1$
Полистирол (глобулы)	90 ... 130	12,8	$E_{\min} = 29,3$; $E_{\max} = 35,2$
Полистирол (рыхлый)	90 ... 130	12,8	$E_{\min} = 29,3$; $E_{\max} = 35,2$
Полистирол	123 ... 178	4,4	22,2
Поливинилацетат	193 ... 253	6,0	24,7
Полиметилметакрилат	133 ... 203	6,6	33,1
Политетрафторэтилен	273 ... 305	6,5	41,9

E_{\min} и E_{\max} — соответственно минимальная и максимальная энергия активации реакции (определяют из ступенчатой кинетики образования пероксидного радикала)

80 кДж/моль, что несколько выше для аналогичной реакции в случае окисления углеводов. Значения констант k_2 для некоторых полимеров приведены в табл. 33.2 [3, 4].

Гидропероксид полимера получается в результате реакции (3), но образовавшаяся гидропероксидная группа может прореагировать с соседним алкильным радикалом



В результате реакции (12) выход гидропероксида на моль поглощенного кислорода (α) будет меньше единицы.

Таблица 33.2

Константы $k_2 = A \exp [-E/(RT)]$

Полимер	Метод иницирования радикалов	Температура, К	$\lg A$, л/(моль·с)	E , кДж/моль	k_2 при 403 К
Полипропилен изотактический	Автоокисление	383 ... 413	5,48	37,7	3
То же	Иницированное окисление	317 ... 365	11,98	87,9	3,8
Полипропилен атактический	То же	318 ... 336	8,24	62,8	1,2
То же	»	344 ... 378	7,22	50,6	4,7
Полибутен	»	363 ... 378	11,1	75,4	22,4
Полиметилметакрилат	Механо-деструкция	251 ... 288	6,0	50,2	0,3
Полистирол	То же	210 ... 290	8,545 * 12,115 **	43,1 * 87,9 **	

* Для максимального значения константы скорости k_2 , найденной из ступенчатой кинетики изменения концентрации пероксидных радикалов.

** То же, для минимального значения.

Для полиолефинов значения α в зависимости от условий окисления изменяются от 0,04 до 0,50 (табл. 33.3). Выход гидропероксида полипропилена зависит от давления кислорода и изменяется в пределах от 0,05 до 0,32 при изменении давления кислорода от 16 до 700 Торр при температуре 130 °С. Максимальная скорость поглощения кислорода связана с максимальной концентрацией гидропероксида:

$$W_{\max} = k_4 [\text{ROOH}] [\text{RH}]/\alpha.$$

Реакция разложения гидропероксида полимера. Гидропероксид полимера, получившийся в результате реакции продолжения цепи, распадается с участием соседнего мономерного звена или ближайшей макромолекулы [реакция (4)], образуя свободные радикалы. Скорость разложения гидропероксида полимера имеет первый порядок по концентрации групп ООН и мономерных звеньев RH.

Выход гидропероксида полимера в расчете на поглощенный кислород α

Полимер	Температура К	Давление кислорода, Торр	α
Автоокисление			
Полипропилен изотактический:			
мелкосферолитный	403	300	0,18
крупносферолитный	403	300	0,16
мелкосферолитный	403	16	0,047
	403	150	0,121
	403	450	0,197
	403	620	0,232
		16 ... 220	$p_{O_2} (224 + 7,34 p_{O_2})^{-1}$
		220 ... 704	$p_{O_2} (1840 + p_{O_2})^{-1}$
неориентированный	403	600	0,61
ориентированный	403	600	0,2
Полиэтилен низкой плотности	373	150	0,049
	363	150	0,042
	353	150	0,044
	333	150	0,034
Полиэтилен высокой плотности	393	300	0,12
Поли-4-метилпентен-1:			
мелкосферолитный	423	300	0,22
крупносферолитный	423	300	0,28
Иницированное окисление			
Полипропилен атактический	298	760	0,71
	318	760	0,64
Полипропилен	393	1520	0,4

Константа скорости реакции распада гидропероксидных групп зависит от условий их получения: давления кислорода, температуры и времени окисления. Она обычно остается неизменной до глубины превращения ROOH 70 ... 90 %. Константы k_4 в полиолефинах при температуре 130 °С составляют около 10^{-4} кг/(моль·с), а эффективная энергия реакции разложения — 80 ... 160 кДж/моль (табл. 33.4) [3].

Таблица 33.4

Эффективные константы скорости разложения гидропероксидов полимеров в вакууме
 $k_{эф} = k_4 [RH] A \exp [-E/(RT)]$

Полимер	Метод получения ROOH	Температура разложения ROOH, K	$\lg A, \text{с}^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$	$k_3 \cdot 10^4, \text{с}^{-1}; T = 403 \text{ K}$	Примечание
Полиэтилен низкой плотности	Автоокисление	333 ... 373	8,35	92	0,0.5 (353 K)	—
Полиэтилен	Иницированное окисление в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	373 ... 408	10,1 *	105	5,0	85 ... 100 % всей ROOH
»	То же	373 ... 408	8,0 *	113	0,32	7 ... 15 % всей ROOH
»	»	373 ... 398	—	83,5	11,5 (398 K)	—
»	Иницированное окисление	373 ... 393	17,79	162,5	7,75	—
Полипропилен изотактический	Автоокисление	393 ... 413	10,875	109	7,5	—
Полипропилен изотактический. мелкосферолитные образцы	»	403	—	—	5,1	—
» крупносферолитные образцы	»	403	—	—	2,6	—

Полимер	Метод получения ROOH	Температура разложения ROOH, К	$\lg A$, с^{-1}	E , кДж/моль	$k_p \cdot 10^4$, с^{-1} , $T = 403 \text{ К}$	Примечание
Полипропилен изотактический: мелкосферолитные образцы	Автоокисление	403	—	—	—	Давление кислорода при получении ROOH, Торр: 16 150 450 620 $16 \leq p_{\text{O}_2} \leq 704$
					3,6 6,85 9,25 10,3 $(50 + p_{\text{O}_2})$ $60 (2,88 \cdot 10^3 + 12,5 p_{\text{O}_2})$	
То же	Радиолиз при температуре 77 К	403	—	—	11,5	—
Полипропилен	Иницированное окисление в $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	358 ... 408	13,35 *	125,2 *	14,1 *	70 ... 95 % всей ROOH
	То же	393 ... 408	1,6 *	44 *	1,1 *	5 ... 30 % всей ROOH
Полипропилен изотактический	Иницированное окисление в кумоле	392 ... 407	10,58	109	2,2	—

Продолжение табл. 33.4

9 П/р А. А. Герасименко	Полимер	Метод получения ROOH	Температура разложения ROOH К	$\lg A$ s^{-1}	E , кДж/моль	$k_p \cdot 10^4, s^{-1};$ $T = 403 K$	Примечание
	Поли-4-метилпентен-1	Автоокисление	403 ... 443	9,285	97	4,87	
То же	»	403 .. 443	8,82	103	0,26	40 % всей ROOH	
Поли-4-метилпентен-1 мелкоферолитные образцы	»	423	—	—	7,5 (423 К)		
Поли-4-метилпентен-1 крупноферолитные образцы	»	423	—	—	6,7 (423 К)		
Полистирол	»	453 ... 473	13,91	150,7	4,2 (453 К)		
Полифениленоксид	Иницированное окисление	383 ... 403	10,0	100,5	8,1		
Полибутадиен	Механодеструкция	353 ... 403	3,042	46,5	8,85		
Полиизопрен	То же	353 ... 403	7,343	77,0	22		

* Рассчитано по экспериментальным данным.

Свободные радикалы, образовавшиеся при распаде гидропероксидных групп по реакции (4), из-за низкой молекулярной подвижности находятся довольно продолжительное время рядом друг с другом. В результате невышедшие из клетки свободные радикалы рекомбинируются с образованием неактивных продуктов, уменьшая (табл. 33.5) вероятность выхода из клетки (σ) и вероятность вырожденного разветвления ($\delta = \alpha\sigma$). Значение σ увеличивается с увеличением температуры и давления кислорода и при высокой температуре может достичь своего предельного значения. Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации константы скорости иницирования $k_{ин} = \sigma k_4 [RH]$ для полипилена приведены в табл. 33.6 [3, 4]

Реакция обрыва цепи. Как было показано выше, при термоокислении в полимере количество пероксидных радикалов значительно больше, чем алкильных, поэтому существенное влияние на скорость окисления оказывает рекомбинация пероксидных радикалов по реакции (5), которая приводит к обрыву цепи. Гибель свободных радикалов в полимерах, облученных при температуре 77 К, особенно заметна в интервале размораживания подвижности макрорадикалов. Уменьшение концентрации радикалов ниже температуры стеклования полимера обычно имеет ступенчатый характер, т. е. при любой заданной температуре вплоть до температуры стеклования гибнет только часть радикалов. Выше температуры стеклования гибель свободных радикалов хорошо описывается уравнением второго порядка. Перемещение свободной валентности в полимере, приводящее к гибели свободных радикалов, может происходить в результате сегментальной подвижности цепи полимера, диффузии низкомолекулярных свободных радикалов, продуктов деструкции макромолекул или отрыва подвижного атома водорода у соседнего мономерного звена (эстафетное перемещение валентности $R\cdot + R_1H \rightarrow RH + R_1\cdot$). Эффективная энергия активации реакции рекомбинации пероксидных радикалов в полимере составляет 40 ... 130 кДж/моль (табл. 33.7), что заметно отличается от значений k_6 , характерных для жидкой фазы (10 ... 30 кДж/моль) [3, 4].

Одной из важных характеристик окисления полимеров при низких температурах является отношение констант

Таблица 33.5

Вероятность выхода свободных радикалов (σ)
при разложении гидропероксидов полимера

Полимер	Метод получения ROOH	Метод определения	Температура, К	Давление кислорода при разложении ROOH Торр	σ
Полиэтилен	Иницированное окисление	Модифицированный метод ингибиторов с ионолом	373	0	$11 \cdot 10^{-2}$
			383	0	$5 \cdot 10^{-2}$
			393	0	$2,7 \cdot 10^{-2}$
»	То же	То же	373	400	$1,96 \cdot 10^{-1}$
»	»	»	383	400	$3,2 \cdot 10^{-1}$
»	»	»	391	400	$1,65 \cdot 10^{-1}$
»	»	»	383	100	$2,6 \cdot 10^{-1}$
»	»	»	383	400	$3,2 \cdot 10^{-1}$
»	»	»	383	600	$4,2 \cdot 10^{-1}$
Полипропилен изотактический	Автоокисление	»	393	0	$6,3 \cdot 10^{-3}$
То же	То же	»	403	0	$8,0 \cdot 10^{-3}$
»	»	»	413	0	$11 \cdot 10^{-3}$
»	»	»	393	400	$2,8 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	403	400	$6,4 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	413	400	$15,1 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	403	100	$3,3 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	403	400	$6,4 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	403	600	$9,2 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	393	0	$2,56 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	403	0	$4,44 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	413	0	$5,3 \cdot 10^{-2}$
»	»	По образованию метана	393	0	$2,67 \cdot 10^{-2}$
»	»	То же	403	0	$4,51 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	413	0	$5,33 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	403	0	$1,3 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	373	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$
»	»	»	373	0 .. 750	$6,8 \cdot 10^{-3} + 1,26 \times 10^{-5} p_{O_2}$
»	»	По скорости поглощения кислорода	393	0	$6 \cdot 10^{-4}$
»	»	То же	393	0 ... 600	$6 \cdot 10^{-4} + 9,1 \times 10^{-5} p_{O_2}$

Продолжение табл. 33.5

Полимер	Метод получения ROOH	Метод определения	Температура, К	Давление кислорода при разложении ROOH, Торр	σ
Поли-4-метилпентен-1	Автоокисление	Метод ингибиторов	423	100	$6,9 \cdot 10^{-2}$
То же	»	То же	423	200	$7,6 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	423	300	$6,5 \cdot 10^{-2}$
»	»	»	423	600	$8,3 \cdot 10^{-2}$

Таблица 33.6

Значения предэкспоненциального множителя и энергии активации константы скорости иницирования гидропероксида полипропилена
 $k_{ин} = \sigma k_A [RH]$

Метод получения ROOH	Метод определения	Температура, К	Давление кислорода при разложении ROOH, Торр	$\lg A, c^{-1}$	$E, \text{кДж/моль}$
Иницированное окисление в C_6H_5Cl	По скорости поглощения кислорода	383 ... 403	150	6,38	80
Иницированное окисление в кумоле	То же	383 ... 413	150	10,07	115
Иницированное окисление	По скорости расходования стабильного радикала	317 ... 365	0	13,0	130
То же	То же	317 ... 365	0	11,49	120
»	»	345 ... 371	0	10,75	120

скоростей реакций продолжения и обрыва цепи ($k_2/\sqrt{k_6}$), которое входит в формулу (8) для определения количества поглощенного кислорода. Значения параметра $k_2/\sqrt{k_6}$ для различных полимеров, а также для углеводов приведены в табл. 33.8. Изменения этого параметра с изме-

Таблица 33.7

Значение предэкспоненциального множителя и энергии активации константы скорости гибели макрорадикалов $k = A \exp \{-E/(RT)\}$

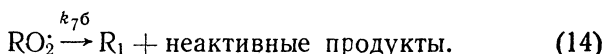
Полимер	Радикал	Температура К	A л/(моль с)	E, кДж/моль	k при 333 К л (моль с)	Примечание
Полиэтилен »	RO ₂ Аллильный	268 . 297	1,4 · 10 ¹⁶	77,5	1 · 10 ⁴	
		333 . 373	1,6 · 10 ²¹	175	0,016	
Полипропилен изо- тактический	RO ₂	278 . . 375	3,2 · 10 ²¹	119	600	
То же	RO ₂	278 . 375	5,6 · 10 ¹³	60,8	1200 (298 К)	В присутствии 2,5 М бензола
»	RO ₂	298	—	—	45	В присутствии 0,8 М о-дихлор- бензола
»	RO ₂	298	—	—	2,0	В присутствии 0,5 М ROOH по- липропилена
»	RO ₂	323 ... 363	5 · 10 ¹⁵	103	0,0045	В кристаллитах
Полипропилен атак- тический	RO ₂	318 ... 336	1,3 · 10 ¹¹	54,2	360	
Сополимер этилена и пропилена	RO ₂ и R'	210 ... 250	3 · 10 ²¹	92	46 (243 К)	

Полимер	Радикал	Температура, К	A , л/(моль·с)	E , кДж/моль	k при 333 К, л/(моль·с)	Примечание
Полиизобутилен	RO_2' и R'	210 ... 250	$1,9 \cdot 10^{17}$	75,2	11 (243 К)	
Полистирол	R'	313 ... 373	$1 \cdot 10^{15}$	100	0,18	
»	RO_2'	265 ... 283	$1 \cdot 10^{14}$	73,8	250	
»	RO_2'	248 ... 287	$1,4 \cdot 10^{10}$	54,2	40	
»	RO_2'	265 ... 283	$3,2 \cdot 10^7$	26,4	800 (298 К)	В присутствии 0,6 М бензола
Полиметилметакрилат	$\sim CH_2 - \overset{\overset{O}{ }}{C} COCH_3$ CH_3	233 ... 373	$1,5 \cdot 10^{17}$	121	0,015	
То же	RO_2'	278 ... 310	$2 \cdot 10^{13}$	80	5	
»	RO_2'	251 ... 288	$2,5 \cdot 10^{12}$	71	18	
Найлон-6	R'	243 ... 298	$1,3 \cdot 10^9$	50	16	
»	RO_2'	270 ... 320	$1,6 \cdot 10^{14}$	61	3000	
Поливинилацетат	R'	293 ... 334	$1 \cdot 10^{15}$	96	0,8	
»	RO_2'	256 ... 310	$2 \cdot 10^{10}$	56,5	28	

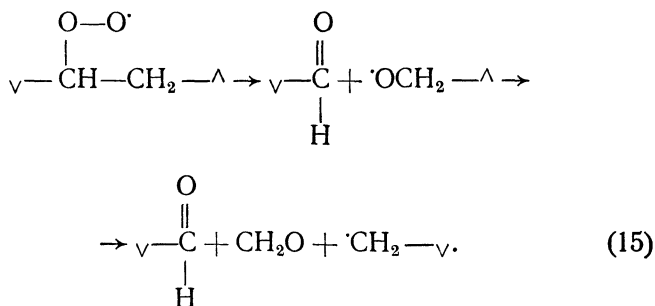
нением температуры определяются разницей между энергиями активации константы скорости продолжения (E_2) и обрыва цепи ($0,5 E_6$), которая для большинства полимеров на 10 ... 20 кДж/моль больше, чем для жидких углеводородов их низкомолекулярных аналогов.

33.3. Высокотемпературное окисление

При температуре выше 200 °С время жизни гидропероксида полимера, ответственного за вырожденное разветвление цепи, составляет несколько десятков секунд, при этом практически исчезает период индукции окисления. В диапазоне температур 250 ... 300 °С механизм окисления полимеров, содержащих карбоцепные звенья, меняется, и основной стадией передачи цепи становится распад пероксидного радикала с образованием легкого радикала, например $\cdot\text{OH}$:



Распад пероксидного радикала впервые ввел Н. С. Ениколопов при исследовании закономерностей окисления углеводородов в газовой фазе при высоких температурах по схеме [2, 3]



В случае окисления полиэтилена и полимеров с алифатическими группами при температурах 250 ... 300 °С

Таблица 33.8

Значение параметра $k_2/\sqrt{k_6}$ для ряда полимеров
и углеводородов при температуре 353 К

Вещество	Температура, К	$k_2/\sqrt{k_6}$ [л/(моль ^{0,5} ·с)] ^{0,5}	$E_2 - 0,5E_6$, кДж/моль
Полиэтилен	389 ... 402	$1,3 \cdot 10^{-5}$	88
Полиэтилен, M=2000	385 ... 418	$8,5 \cdot 10^{-5}$	46
Полиэтилен в C ₆ H ₅ Cl	378 ... 398	$1,0 \cdot 10^{-4}$	54,5
Полипропилен	383 ... 413	$4,2 \cdot 10^{-4}$	37,7
Полипропилен изотактический	383 ... 413	$1,0 \cdot 10^{-4}$	54,5
Полипропилен аморфный, M-50 000	358 ... 373	$8,2 \cdot 10^{-4}$	71
Полипропилен аморфный, M = 10 000 .. 35 000	318	$(2-3,5) \cdot 10^{-4}$	—
Полистирол в C ₆ H ₆ и C ₆ H ₅ Cl	333 .. 363	$7,2 \cdot 10^{-4}$	14,6
Полистирол в C ₆ H ₅ Cl	333	$3,2 \cdot 10^{-4}$	
Этилен-пропиленовый каучук	358 ... 373	$6,6 \cdot 10^{-4}$	71
Бутадиен-стирольный каучук	348 ... 373	$1,2 \cdot 10^{-3}$	67
Натуральный каучук	333 ... 363	$2,1 \cdot 10^{-3}$	58,8
цис-1,4-Полиизопрен	333 ... 363	$2,1 \cdot 10^{-3}$	58,8
Полиоксипропилен	348 ... 373	$1,5 \cdot 10^{-3}$	67
Поливинил-метилловый эфир	348 .. 373	$5,0 \cdot 10^{-4}$	67
Полиэтилакрилат	358 ... 373	$4,5 \cdot 10^{-4}$	54,5
n-Декан	358 ... 373	$2,6 \cdot 10^{-4}$	48
2,4-Диметилпентан		$4,4 \cdot 10^{-4}$	—
1,3,5-Триметилпентан		$1,4 \cdot 10^{-4}$	42
2,4,6-Триметилгептан		$8,8 \cdot 10^{-4}$	46
Октен-1		$3,2 \cdot 10^{-2}$	29,3
Изопропиловый спирт		$1,2 \cdot 10^{-3}$	50,2
Этилбензол		$1,2 \cdot 10^{-3}$	35,5
Кумол		$6,2 \cdot 10^{-3}$	28,5

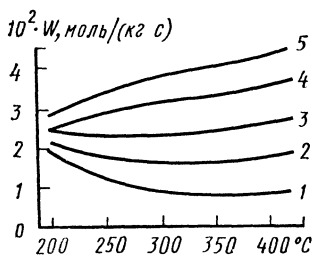


Рис. 33.3. Зависимость максимальной скорости поглощения кислорода при окислении полиэтилена при давлении кислорода 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4) и 100 Торр (5)

Кинетика поглощения кислорода при высоких температурах может быть описана формулой

$$N_{O_2} = N_{\max} [1 - \exp(-kt)], \quad (20)$$

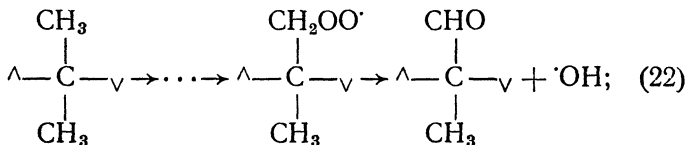
где N_{\max} — количество кислорода, которое может поглотить полимер при $t \rightarrow \infty$; k — коэффициент, который зависит от природы полимера, давления кислорода и температуры.

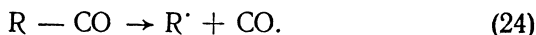
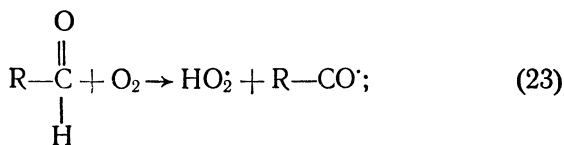
Для ряда термостойких полимеров (полисульфоны, поликарбонаты) наблюдается увеличение скорости поглощения кислорода в процессе окисления (автокатализ), но в отличие от низкотемпературного окисления поглощение кислорода со значительной скоростью происходит с самого начала окисления без заметного периода индукции [3]. При больших степенях превращения полимера скорость окисления уменьшается. Кинетика поглощения кислорода в этом случае может быть описана эмпирической формулой

$$N_{O_2} = N_{\max} [1 - \exp(-kt)]/[1 + r \exp(-skt)], \quad (21)$$

где r и s — коэффициенты, зависящие от условий окисления

Механизм автокатализа при высокотемпературном окислении связан с образованием альдегидных групп, последующее окисление которых служит дополнительным источником свободных радикалов





Таким образом, кинетические кривые поглощения кислорода в случае неиницированного окисления полимеров в отсутствии ингибиторов можно разделить на три основных типа.

Первый тип — кривые самоускоренного типа с четко выраженным периодом индукции; могут быть описаны формулой, аналогичной формуле (8):

$$N_{\text{O}_2} = 0,125\delta k_2^2 k_6^{-1} k_4 [\text{RH}]^3 (t - t_0)^2, \quad (25)$$

где t_0 — время кажущейся задержки реакции, которое зависит от надмолекулярной структуры полимера и для многих полимеров равно нулю (рис. 33.4).

Второй тип — кривые без самоускорения, наклон которых убывает со временем окисления (рис. 33.5); могут быть описаны формулой (20).

Третий тип — кривые S-образного типа (рис. 33.6); скорость окисления достаточно велика с самого начала реакции, и зависимость N_{O_2} от времени подчиняется уравнению (21).

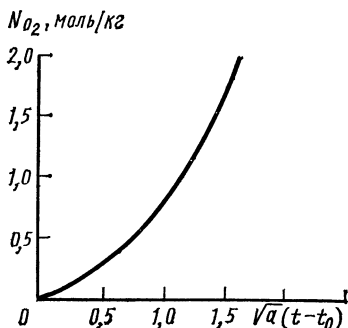


Рис. 33.4. Термоокислительное старение полимеров в координатах N_{O_2} , $\sqrt{a}(t - t_0)$



Рис. 33.5. Термоокислительное старение полимеров (без самоускорения) в координатах $N_{\text{O}_2}/N_{\text{O}_2}^{\infty}$, kt

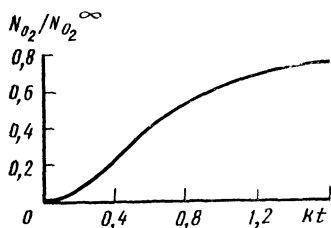


Рис. 33.6. Термоокислительное старение полимеров (кривые S-образного типа) в координатах

$$N_{O_2}/N_{O_2}^{\infty}, kt$$

В случае инициированного окисления полимеров для небольших степеней окисления справедлива формула (9).

На начальном участке все кинетические кривые поглощения кислорода описываются примерно линейной зависимостью N_{O_2} от t . Поэтому независимо от типа кривой и механизма окисления стойкость полимера к термоокислительной деструкции можно оценить по количеству кислорода, поглощенного за определенный период времени. В табл. 33.9 приведена сравнительная оценка стойкости некоторых полимеров, принадлежащих к различным классам. За критерий стойкости взята температура, соответствующая поглощению 0,1 моля кислорода на 1 кг полимера за 15 мин окисления [3].

Наиболее существенное изменение механических свойств полимера происходит после окончания периода индукции, когда скорость поглощения кислорода резко увеличивается [3, 5]. В случае полиэтилена низкой плотности, уменьшение напряжения (σ) и относительного удлинения (ϵ) при разрыве в интервале температур 333 ... 373 К пропорционально концентрации

карбонильных групп $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$ (рис. 33.7):

$$1 - \sigma/\sigma_0 = A_{\sigma} \left[\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} = 0 \\ \diagdown \end{array} \right];$$

$$1 - \epsilon/\epsilon_0 = A_{\epsilon} \left[\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C} = 0 \\ \diagdown \end{array} \right],$$

где σ_0 и ϵ_0 — соответственно напряжение и относительное удлинение при разрыве в исходных образцах; A_{σ} и A_{ϵ} — коэффициенты пропорциональности.

Для большего числа полимеров одинаковая глубина окисления соответствует определенному изменению их

Таблица 33.9

Термоокислительная стойкость полимеров в отсутствии стабилизаторов. Температура $T(N_{O_2}, t)$, соответствующая поглощению 0,1 моля кислорода на 1 кг полимера за 15 мин [$(W_{O_2} \approx 10^{-4}$ моль/(кг·с)]

Полимер	p_{O_2} , Торр	$T(N_{O_2}, t)$, °C
Поливинилхлоропрен		65
Полиизобутилен		130
Полиизопрен	150	135
Полипропилен	150	135
Сополимеры этилена + бутилена 17 %	300	140
» » + пропилена 17 %	300	145
» » + винилхлорида 17,5 %	300	165
Полиамид 6,8	200	155
Поли-4-метилпентен-1	300	165
Полиэтилен высокого давления	150	170
Полиметилен	300	175
Полиамид 12	150	190
Полистирол	200	205
Поливинилхлорид	200	210
Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид	150	230
Поли-2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5'-добензоксазолметан	150	225 ... 240
Поли-2,2'-(4,4'-дифениленфталид)-5,5'-добензоксазолметан	150	230
Хитин	150	230 ... 240
Целлюлоза	150	260
Полибензоксазолимиды, содержащие алифатические группы	150	260 ... 280
Поликарбонаты	150	310
Полисульфоны	150	340
Полифенилхиноксалин	150	350
Поли-нафтоилен-бис-бензимидазол	150	350
Поли-2,6-дифенил-1,4-фениленоксид	150	380
Полипиромеллитимид	150	390

эксплуатационных свойств. Взаимосвязь между температурой длительной эксплуатации ($T_{дл. экс}$) полимеров (табл. 33.10) и их термоокислительной стойкостью $T(N_{O_2}, t)$ показана на рис. 33.8 [1].

Стойкость к термоокислительному старению полимеров при различных температурах можно охарактеризовать временем, за которое происходит уменьшение какого-

Максимальные температуры длительной эксплуатации полимеров

Полимер	Максимальная температура длительной эксплуатации, °С	Полимер	Максимальная температура длительной эксплуатации, °С
Фенолформальдегидные смолы	125	Полиамидоимид	240
Диметилбутадиеновый каучук	50	Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид	210
Полиметилметакрилат	75	Полисульфоноксид	150
Мочевиноформальдегидные смолы	65	Полиамид-12	70
Тиополимеры (полисульфидный каучук)	40	Алициклический полиамил из пробковой кислоты и 1,4-бис-(аминометил) циклогексан	110
Поливинилацетат	65	Полиметилендифенилоксид	250
Полистирол	65 ... 80	Политетрафторэтилен	230
Полиакрилонитрил	75	Синтетический каучук	60 ... 80
Поливинилхлорид	60	Поливинилкарбазол	170
Полихлорбутадиен	60	Полиамид 6,6	80
Полиизобутилен	30	Поливинилиденхлорид	70
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид	230 .. 250	Полиэтилен низкой плотности	65
Поли-1,4-циклогексильендиметилентерефталат	110	Поли- ϵ -капроамид	80
Полиоксиэфир	80	Полиэтилентерефталат	130
Поливинилиденфторид	150	Полиэтилен высокой плотности	90
Поли-4-метилпентен-1	130	Полиамид 11	80
Полибензимидазол	315	Поликарбонат	135

Продолжение табл. 33.10

Полимер	Максимальная температура длительной эксплуатации, °С	Полимер	Максимальная температура длительной эксплуатации, °С
Полипропилен	120	Полиимидазобензофенантролин	300
Полиформальдегид	100		
Пентан-поли-3,3-(бис-хлормегоксн)пропиленоксид	100	Полигидантонны	200
Полivinилфторид	140	Полиэтиленоксибензоат	75
Полиимиды	260	Алициклический полиамид из декандикарбоновой кислоты и бис (4-аминоциклогексил) метана	110
Поли- <i>n</i> -ксилилен	80		
Полибутен-1	80		
Полиэфиримид	190	Полибензоксазинон	300
Поли- <i>n</i> -ксилиленадипамид	90	Полибензоксазиндион	200
Полигексаметилентерефталамид	100	Поли- <i>n</i> -бензамид	250
Полифениленсульфид	180 ... 260	Поли- <i>n</i> -оксибензойная кислота	300
Политриметилгексаметилентерефталамид	80 ... 100	Полиоксибензил	230
Полиариленсульфон-оксид	260	Полибензоксазол	300
Полифенилен	250	Полибутилентерефталат	45

Таблица 33.11

Исходные механические свойства полиимидов, кинетические параметры старения на воздухе и время сохранения работоспособности при различных температурах

Условное обозначение полиимида	Исходные характеристики		U_{σ} , кДж/моль	$\ln k_0$, (с ⁻¹)	U_{ϵ} , кДж/моль	Время сохранения работоспособности, ч, при температуре, К					
	σ_p , МПа	ϵ_p , %				773	723	673	623	573	548
ДФ-ДФЭ	173	87	176	20,07	176	0,29	1,9	17	212	4100	22 000
ДФО	175	85	172	20,00	177	0,27	1,7	14	164	2900	15 000
ДФО-Б	298	59	158	17,33	157	0,7	3,8	27	260	3700	17 000
ПМ	176	81	149	16,75	153	0,4	2,1	14	124	1640	7 100
ПМ стабилизированный	200	70	149	16,05	147	0,9	4,6	31	276	3600	16 000
ДФ-Б	283	30	140	13,7	146	1,5	6,7	37	280	2900	11 000
ДФ-ПФ	340	13	146	14,7	—	4	10	—	—	—	—
ДФ-ПФ стабилизированный	330	13	115	8,07	137	9	32	132	683	4700	14 000
Н-пленка	160	70	163 (232)	17,5 (26,8)	167 (228)	—	—	12 (340)	144 (13 000)	2150	13 000

Примечания: 1. В скобках приведены результаты испытаний в гелии. 2. Стабилизация ДФ-ПФ и ПМ проводилась добавлением 20 % ТФФ.

Таблица 33.12
 Параметры, связывающие время (τ), отвечающее 0,1 молю
 поглощенного кислорода на 1 кг полимера,
 с температурой окисления

Полимер	p_{O_2} Торр	T , °C	E_{τ} , кДж/моль	τ , с
Поливинилхлоропрен	—	60 ... 90	65	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Полиизобутилен	—	110 ... 130	106	$2,8 \cdot 10^{-11}$
Полиизопрен	150	110 ... 150	105	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Полипропилен	150	120 ... 200	90	$4,8 \cdot 10^{-9}$
Сополимеры:				
этилена+бутилена 17 %	300	130 ... 170	113	$6,7 \cdot 10^{-12}$
этилена+пропилена 17 %	300	130 ... 170	124	$2,4 \cdot 10^{-13}$
этилена+винилхло- рида 17 5 %	300	130 ... 170	86	$6,8 \cdot 10^{-8}$
Полиамид 6,8	200	140 ... 160	103	$3,0 \cdot 10^{-10}$
Поли-4-метиленпентен-1	300	130 ... 170	109	$1,2 \cdot 10^{-10}$
Полиэтилен высокого давления	150	60 ... 190	103	$8,2 \cdot 10^{-10}$
Полиметилен	300	130 ... 170	105	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Полистирол	200	180 ... 210	153	$1,6 \cdot 10^{-14}$

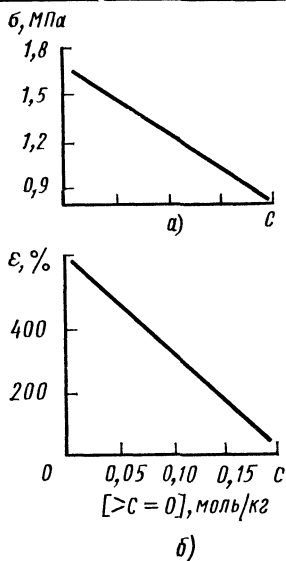


Рис. 33.7. Зависимость разрывного на-
 пряжения (σ) и относительного удли-
 нения при разрыве (ϵ) от концентрации
 карбонильных групп

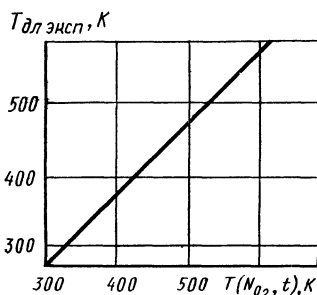


Рис. 33.8. Зависимость температуры
 длительной эксплуатации полимеров от
 их термоокислительной стойкости

**Продукты, выделяемые полимерными материалами
при старении**

Полимерный материал	Продукты старения		
	Условие	Вещество	Предельно допустимая концентрация
Полиэтилен НД	210 ... 220 °С (воздух)	Непредельные углеводороды, альдегиды, органические кислоты, окись углерода Непредельные углеводороды, эфиры, альдегиды, органические кислоты, окись и двуокись углерода Метиловый спирт, формальдегид	20 мг/м ³ (раб. зона)
	140 ... 150 °С (воздух)		3 мг/м ³ (атм. воздуха)
	60 °С (вода)		
Полиэтилен ВД	150 °С	Непредельные углеводороды, альдегиды, органические кислоты, окись углерода	—
Полипропилен	210 ... 220 °С (воздух)	Непредельные углеводороды, альдегиды, органические кислоты, окись углерода Спирты, формальдегид, ацетальдегид, кетоны, окись и двуокись углерода	—
	120 ... 130 °С (воздух)		0,01 мг/м ³ (атм. воздуха)
	При изготовлении волокон	Олефины, бутиловый и амиловый спирты, метилпропилкетон, бутилпропионат, уксусная, пропионовая, масляная кислоты, окись углерода	—
	60 °С (вода)	Метиловый и изопропиловый спирты, формальдегид	—
Полиизобу- тилен	100 ... 130 °С (воздух)	Альдегиды, кетоны	—

Продолжение табл. 33.13

Полимерный материал	Продукты старения		
	Условие	Вещество	Предельно допустимая концентрация
Поли-4-метилпентен-1	130 ... 170 °C (кислород)	Метан, этан, пропан, изобутан, этилен, пропилен, изобутилен, пропионовый альдегид, вода, метиловый, этиловый, изобутиловый, изопропиловый спирты, изомаляная, пропионовая, изовалерьяновая кислоты, двуокись углерода	—
Сополимер этилена с пропиленом	150 °C (воздух)	Непредельные углеводороды, перекисные соединения, эфиры, альдегиды, органические кислоты, окись и двуокись углерода	—
Сополимер этилена с винилацетатом	180 ... 200 °C (кислород) 250 °C (аргон) 260 ... 290 °C (вакуум)	Уксусная кислота	—
Полистирол блочный	260 .. 330 °C (воздух)	Стирол, метиловый спирт, формальдегид, окись углерода	3 · 10 ⁻³ мг/м ³ (атм. воздуха), 5 мг/м ³ (раб. зона) 0,1 мг/л
	20 °C (вода)	Стирол	
Полистирол ударопрочный	140 ... 160 °C (кислород)	Ароматические кетоны	—
	150 ... 350 °C (воздух)	Стирол и его олигомеры, этилбензол, толуол, бутиловый и метиловый спирты, этилен, бутилен, окись углерода	

Полимерный материал	Продукты старения		
	Условие	Вещество	Предельно допустимая концентрация
Полистирол суспензионный	310 ... 375 °C 375 ... 430 °C	Бензол, толуол Бензол, толуол, стирол	—
Сополимер стирола с акрилонитрилом	230 °C	Акрилонитрил стирол, окись углерода, бутилфталат, цианистый водород	0,5 мг/м ³ (раб. зона) 0,3 мг/м ³ (раб. зона) 0,02 мг/м ³ (атм. воздуха)
Сополимер стирола с акрилонитрилом и каучуком	120 ... 130 °C	Стирол, акрилонитрил, бензальдегид, формальдегид, окись углерода, цианистый водород	—
	240 °C	Стирол, дибутилфталат, окись углерода, цианистый водород	—
АВС-пластики	180 °C	Стирол, акрилонитрил, α-метилстирол, бензол, толуол, ксилолы, бензальдегид, алифатические соединения C ₁ —C ₆ , двуокись углерода	—
Сополимер стирола с метилметакрилатом	260 .. 330 °C	Стирол, метилметакрилат, метиловый спирт, формальдегид, окись углерода	—
Сополимер стирола с метилметакрилатом и акрилонитрилом	260 . 330 °C	Стирол, метилметакрилат, акрилонитрил, метиловый спирт, формальдегид, окись углерода	—

Продолжение табл 33 13

Полимерный материал	Продукты старения		
	Условие	Вещество	Предельно допустимая концентрация
Сополимер стирола с α -метилстиролом	200 °С (азот) 200 °С (воздух)	Стирол, α -метилстирол Ацетофенон, бензальдегид	—
Полистирол (листовой)	27 .. 33 °С	Стирол	—
Полистирольные декоративные плитки	Комнатная температура	Стирол, этилбензол, дивинилбензол, бензол, толуол	—
Вспененный полистирол	60 °С	<i>o</i> -Ксилол, кумол, пропиловый спирт, ацетофенон, бензальдегид, ацетальдегид, формальдегид, бензойная кислота	—
Краска К4-26 на основе бутадиен-латекса	Комнатная температура	Стирол, бутадиен-1,3-этилбензол, аммиак, формальдегид	—
Полировочный состав для пола на основе бутадиен-стирольного латекса	То же	Стирол, бутадиен-1,3-углеводороды	—
Поливинилтолуол	200 °С (кислород) 200 °С (азот)	Ароматические альдегиды, кетоны, кислоты Винилтолуол	—
Поливинилхлорид	130 .. 170 °С 160 .. 340 °С 400 ... 570 °С Сжигание	Хлористый водород, хлорированные углеводороды, углеводороды, окись и двуокись углерода Хлористый водород, бензол Хлористый водород Пропан, этилен, пропилен, ацетилен, окись и двуокись углерода	—

Технологические добавки к полимерным материалам

Полимерный материал	Стабилизатор	Краситель пластификатор	Прочие
Полиэтилен НД	Типуvin P (С. С.) Фосфит П-24 (Т. С.) Фенозан 23 Фенозан 30 Алкофен БП-18 } 0 °С	Пигмент кадмиевый желтый Пигмент желтый 123 Пигмент фталоциаминовый зеленый Пигмент фталоциаминовый голубой Лак красный ЖБ	Остатки металлоорганических катализаторов (соединения Cr, Ti, Al, Va, Cl) Остатки органических растворителей (циклогексан, бензин)
Полиэтилен ВД	—	То же	Остатки органических перекисей
Полипропилен	То же, что и для полиэтилена НД	»	То же
Полистирол ударопрочный	—	Индулин (порошок черного цвета) Пигмент кадмиевый желтый Пигмент желтый 123 Лак красный ЖБ	Стеарат цинка
Для полистирола суспензионного	—	Пигмент зеленый фталоциановый Пластификаторы: бутилстеарат, дибутилфталат, диоктилфталат, дибутилдидиоктилсебацинат, вазелиновое масло	—

Продолжение табл. 33.14

Полимерный материал	Стабилизатор	Краситель пластификатор	Прочие
Сополимер стирола с акрилонитрилом	—	То же	—
Сополимер стирола с акрилонитрилом и каучуком	—	»	—
Пластикат	Дилаурат дибутилолова Сульфид дибутилолова	—	—

либо физико-механического параметра на некоторое значение. Механические свойства и время сохранения работоспособности различных полиимидов в интервале 548 ... 773 К приведены в табл. 33.11.

С уменьшением температуры эксплуатации полимерного материала скорость окисления полимера снижается, а время, соответствующее поглощению одинакового количества кислорода (период индукции окисления), увеличивается согласно

$$\tau = \tau_0 \exp [E_\tau / (RT)]. \quad (26)$$

В табл. 33.12 приведены значения τ_0 , E_τ , температурный интервал и давление кислорода при окислении полимеров. Необходимо иметь в виду, что значения τ_0 , E_τ и T (N_{O_2} , t) являются ориентировочными, так как они зависят от геометрических параметров образца, условий окисления, надмолекулярной структуры и посторонних примесей.

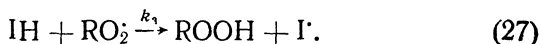
Продукты, выделяемые при высокотемпературном окислительном старении, приведены в табл. 33.13, а технологические добавки к полимерным материалам — в табл. 33.14 [1].

33.4. Защита полимеров от окисления

Окисление полимеров в большинстве случаев приводит к выходу из строя полимерного материала и всего изделия в целом. Полностью защитить полимер от окисления возможно только в случае изоляции его от кислорода, но такой способ на практике трудно реализовать. Затормозить процесс окисления возможно путем уменьшения скорости инициирования, снижением концентрации радикалов, ведущих цепь окисления ($R\cdot$ и $RO_2\cdot$), и концентрации промежуточного продукта, разветвляющего цепь окисления ($ROOH$) [2, 3].

Для защиты полимеров от термоокисления применяют ингибиторы.

Ароматические амины и алкилированные фенолы реагируют с пероксидными радикалами с образованием малоактивных продуктов, не способных продолжать цепь окисления:



Константа скорости взаимодействия молекул IH с пероксидными радикалами в жидкой фазе для большинства ингибиторов зависит от природы ингибитора и заместителей в бензольном кольце.

Обычно для аминов константа скорости k_4 больше, чем для фенолов. В полимере константы скорости k_4 на порядок меньше, чем в жидкой фазе, а различия в константе скорости k_4 для ингибиторов с разными заместителями в *пара*-положении уменьшаются (табл. 33.15) [4].

Для оценки антирадикальной активности антиоксидантов в твердых полимерах можно использовать соотношение, устанавливающее связь между константой скорости k_4 в жидкой и твердой фазах: $k_{4ТВ} = \alpha \sqrt{k_{4Ж}}$.

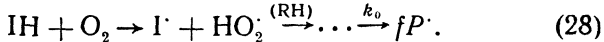
Ингибиторы обладают повышенной реакционной способностью не только к пероксидным радикалам, но и к кислороду. По этой причине уже при самых небольших

Таблица 33.15

Константы скорости при температуре 353 К
для 2,6-ди-*трет*-бутилфенолов,
в *пара*-положении которых находится заместитель,
в полипропилене $k_{зТВ}$ и этилбензоле $k_{зЖ}$

Заместитель	$k_{зТВ} \cdot 10^{-3}$, кг/(моль·с)	$k_{зЖ} \cdot 10^{-4}$, кг/(моль·с)	$k_{зЖ}/k_{зТВ}$	Заместитель	$k_{зТВ} \cdot 10^{-3}$, кг/(моль·с)	$k_{зЖ} \cdot 10^{-4}$, кг/(моль·с)	$k_{зЖ}/k_{зТВ}$
OCH ₃	8,1	20	25	COCH ₃	0,5	0,4	8
OC(CH ₃) ₃	3,9	8,3	21	COC ₆ H ₅	1,0	0,3	3
CH ₃	3,5	3,5	10	CN	0,6	0,3	5
C ₆ H ₅	1,8	3,3	18	CH(C ₆ H ₅)	1,3	—	—
C(CH ₃) ₃	3,2	2,6	8	CH ₂ CH ₂ CO ₂ CH ₃	1,0	—	—
Cl	2,7	1,4	5	CH ₂ CH ₂ CO ₂ C ₁₈ H ₃₇	1,0	—	—
CNO	0,6	0,8	13				

концентрациях ИН основной реакцией зарождения цепи будет реакция [3]



При стационарном окислении полимера в присутствии ингибиторов ($d[\text{R}']/dt = 0$; $d[\text{RO}_2]/dt = 0$; $d[\text{ROOH}]/dt = 0$) можно получить уравнение, связывающее период индукции окисления полимера с начальной концентрацией ИН:

$$\tau = \tau_{\text{кр}} + k_{\text{эф}}^{-1} \ln ([\text{ИН}]_0/[\text{ИН}]_{\text{кр}}), \quad (29)$$

где $[\text{ИН}]_{\text{кр}}$ — критическая концентрация ингибитора, выше которой ингибитор расходуется с эффективной константой скорости $k_{\text{эф}}$ по закону $[\text{ИН}] = [\text{ИН}]_0 \exp(-k_{\text{эф}}t)$ до момента времени $\tau_{\text{кр}}$. Период индукции окисления при достаточно больших концентрациях ингибитора или малых значениях $k_{\text{эф}}$ значительно больше $\tau_{\text{кр}}$. Ниже критической концентрации ИН период индукции полимера обычно незначительно отличается от τ в отсутствие ингибитора, поэтому полимерные композиции с концентрацией антиоксиданта меньше $[\text{ИН}]_{\text{кр}}$ не имеют практического значения.

Антиокислительные свойства алкилфенолов
при окислении изотактического полипропилена
($T = 200^\circ\text{C}$; $p_{\text{O}_2} = 300$ Торр)

Ингибитор	Значение параметра		
	$[\text{ИН}]_{\text{кр}}$, моль/кг	$k_{\text{эфф}}$ $10^4 \cdot \text{с}^{-1}$	τ , мин, при $[\text{ИН}] =$ $= 0,01$ моль/кг
2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)	0,0012	2,0	230
2,2'-Метилен-бис-(4-хлор-6-трет-бутилфенол)	0,004	12,0	45
2,2'-Тио-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол)	0,003	1,4	258
2,2'-Тио-бис-(4-хлор-6-трет-бутилфенол)	0,004	2,0	100
Ди-(3,5-ди-трет-бутил-4-оксибензол) сульфид	0,002		220

Для многих ингибиторов зависимость периода индукции окисления полимера от концентрации ИН наблюдается на практике, и такие ингибиторы принято называть сильными антиоксидантами. Параметры уравнения (29) в случае окисления полипропилена для некоторых замещенных алкилфенолов приведены в табл. 33.16.

Скорость расходования сильного ингибитора при окислении полимеров, содержащих концентрации антиоксидантов выше критической, в основном определяется скоростью непосредственного окисления ИН (28); поэтому эффективная константа скорости расходования ингибитора (29) не будет зависеть от природы полимера. Действительно, $k_{\text{эф}}$ составляет $1,1 \cdot 10^{-4}$ и $1,35 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ соответственно для полиэтилена и полиизобутилена, что может быть связано с различной растворимостью кислорода в расплаве полимеров. Критическая концентрация ингибитора (29), выше которой выполняется условие стационарности по пероксидным радикалам, зависит от констант скоростей реакций (3) и (27), вероятности выхода ROOH в реакции (3) и образования свободных радикалов при распаде гидропероксида:

$$[\text{ИН}]_{\text{кр}} = \alpha \sigma k_2 [\text{RH}] / [k_3 (1 - \sigma)]. \quad (30)$$

Таблица 33.17

Параметры ингибированного окисления полиолефинов
в присутствии 2,2'-метилен-бис-(4-метилен-6-трет-бутилфенола);
 $T = 200^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 300$ Торр

Полимер	$[\text{IH}]_{\text{кр}} \cdot 10^3$ моль/кг	$k_{\text{эф}} \cdot 10^4$, с^{-1}
Полиэтилен	2,1	1,10
Полипропилен атактический	1,6	1,40
Полипропилен изотактический	1,2	1,40
Полиизобутилен	0,35	1,35

Константы скоростей реакций (3) и (27), α и σ зависят от полимера, по этой причине и критическая концентрация ИН снижается в 6 раз при переходе от линейного полиолефина (полиэтилена) к разветвленному (полиизобутилену), табл. 33.17.

Изменение параметров (29) с изменением температуры описывается уравнением Аррениуса:

$$\tau_{\text{кр}}^{-1} = A\tau_{\text{кр}} \exp[-E_{\text{кр}}/(RT)]; \quad (31)$$

$$[\text{IH}]_{\text{кр}} = A_{\text{ИН}} \exp[-E_{\text{ИН}}/(RT)] \quad (32)$$

$$k_{\text{эф}} = A_{\text{к}} \exp[-E_{\text{к}}/(RT)] \quad (33)$$

в ограниченном температурном интервале с разными значениями эффективных энергий активации $-E_{\text{кр}}$, $E_{\text{ИН}}$, $E_{\text{к}}$. В области температуры плавления полимера уравнения (31)–(33) не выполняются, а эффективные энергии активации ниже и выше температуры $T_{\text{пл}}$ имеют разные значения (рис. 33.9 и табл. 33.18).

Изменение периода индукции окисления стабилизированного полимера в широком диапазоне температур не должно описываться формулами, аналогичными (31) — (33), так как $\tau_{\text{кр}}$ и $k_{\text{эф}}$ в формуле (29) входят как слагае-

Таблица 33.18
Эффективная энергия активации параметров окисления полиэтилена, ингибированного добавками 2,2'-метилен-бис-4-метил-6-(1-метилциклогексил-1) фенола

Параметры окисления	Энергия активации, кДж/моль, при температуре	
	ниже 373 К	выше 393 К
$\tau_{\text{кр}}^{-1}$	84	96
$k_{\text{эф}}$	153	125
$[\text{IH}]_{\text{кр}}$	12,5	43

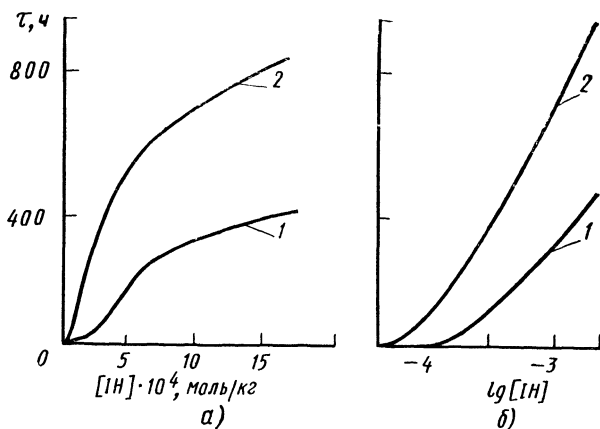


Рис. 33.9. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от концентрации фенола (а) и ее логарифма (б):

1 — мелкосферолитный, 2 — крупносферолитный полимер ($t = 100^\circ\text{C}$, $p_{\text{O}_2} = 300$ Торр)

мые, а $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ стоит под знаком логарифма. Однако в случае больших начальных концентраций ингибитора $[\text{IH}]_0 > 10 \dots 100 [\text{IH}]_{\text{кр}}$ и относительно малом значении E_{IH} период индукции будет изменяться с температурой согласно уравнению

$$\tau^{-1} \cong A \exp [(-E_{\text{r}}/RT)]. \quad (34)$$

Для ряда ингибиторов критическая концентрация $[\text{IH}]_{\text{кр}}$ отсутствует, и в этом случае реакция окисления протекает нестационарно. Такие ингибиторы относятся к слабым антиоксидантам, и скорость поглощения кислорода в этом случае будет увеличиваться по экспоненциальному закону.

Скорость расходования слабых антиоксидантов в некоторых случаях остается практически постоянной. К слабым антиоксидантам относятся алкилзамещенные монофенолы: 2,4-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол; 2,4,6-три-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-4-фенилфенол и др.

Реакция окисления полимера в присутствии смеси слабого антиоксиданта и восстановителя гидропероксида может протекать в стационарном режиме, т. е. период индукции окисления резко возрастает и обнаруживается

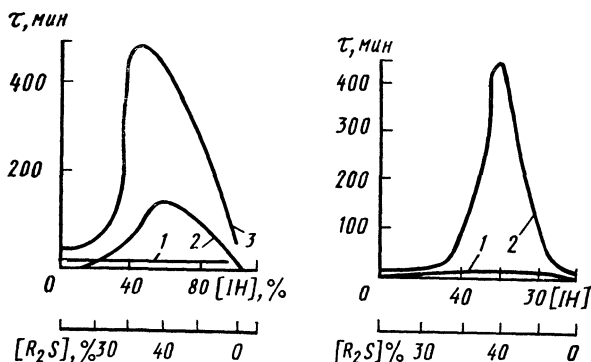


Рис. 33.10. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси 2,6-ди-*tert*-бутил-4-метилфенола (IH) и дилаурилтиодипропионата (R_2S) при суммарной концентрации: $1 \cdot 10^{-2}$ (1), $2 \cdot 10^{-2}$ (2) и $3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг (3) ($t = 200^\circ\text{C}$; $p_{\text{O}_2} = 300$ Торр)

Рис. 33.11. Зависимость периода индукции окисления полипропилена от состава смеси фенил- β -нафтиламина (IH) и дилаурилтиодипропионата (R_2S) при суммарной концентрации: 0,005 (1); 0,01 моль/кг (2) ($t = 200^\circ\text{C}$; $p_{\text{O}_2} = 300$ Торр)

критическая концентрация IH. Восстановители гидропероксида, обычно органические сульфиды и фосфиты, эффективно разрушают ROOH без образования свободных радикалов; при этом значение фактора самоускорения становится отрицательным и устанавливается низкая стационарная концентрация ROOH и пероксидных радикалов. Увеличение периода индукции окисления полимера в присутствии смеси двух антиоксидантов по сравнению с τ в присутствии индивидуального антиоксиданта, взятого в концентрации, равной сумме концентраций двух IH, называется синергизмом антиоксидантов. Для синергизма антиоксидантов характерно появление максимумов на диаграмме состав — период индукции или минимум на диаграмме состав — скорость деструкции (рис. 33.10, 33.11).

Синергические смеси можно разделить на пять групп: 1 — оба ингибитора (I_1H и I_2H) взаимодействуют с RO_2^{\cdot} (ароматические амины, фенолы); 2 — один из ингибиторов (IH) реагирует с пероксидными радикалами, а другой (Q) — с алкильными (хиноны, нитроксильные

**Классификация синергических смесей
антиоксидантов и механизмов синергизма**

Группа	Синергические смеси	Тип синергизма		
		кинети- ческий	хими- ческий	физи- ческий
1	$I_1H(RO_2) + I_2H(RO_2)$		+	
2	$IH(RO_2) + Q(R\cdot)$		+	
3	$IH, Q + S (ROOH)$	+	+	
4	Антиоксидант + вещество, снижающее $W_{ин}$: а — IH, Q + дезактиватор металлов б — IH, Q + УФ-абсорбер; в — S + УФ-абсорбер	+		+
5	$IH (Q, S) + M$ (не ингибитор) а — M -катализатор б — инертное вещество, синергист в — окисляющийся субстрат г — тушитель фотосенсибилизации антиокси- данта д — вещество, повышающее растворимость анти- оксиданта		+	+

радикалы); 3 — один ингибитор (IH или Q) реагирует с радикалами, а другой (S) разрушает гидропероксид (серо- и фосфорсодержащие соединения); 4 — один из компонентов смеси реагирует с радикалами, ведущими цепь окисления, или гидропероксидом, а другой снижает скорость иницирования ($W_{ин}$), включая скорость разветвления цепи; 5 — смеси антиоксиданта (IH, Q или S) и вещества, которое само по себе не тормозит процесс окисления. Механизм действия перечисленных синергических смесей можно разделить на три типа — кинетический, химический и физический (табл. 33.19) [6].

Увеличение термоокислительной стойкости полимеров наблюдается в присутствии сажи, используемой в качестве светостабилизатора во многих полимерных композициях. Повышение стойкости к окислению объясняется увеличением скорости гибели пероксидных радикалов, участвующих в окислении, на поверхности сажи.

Таблица 33 20

**Влияние оксаида на окисление некоторых композиций
полипропилена с антиоксидантами
в присутствии порошка меди**

Антиоксидант	Индукционный период					
	150 °С			140 °С		
	А	АМ	АМО	А	АМ	АМО
2,6'-Ди-трет-бутил-4,4'-ди-метил-бис-о-крезол	70	10	80	113	8	100
5-л-Пентадецил резорцин	103	7	59	164	12	80
4,4'-Метилен бис-(3-метил-6-трет-бутилфенол)	35	5	22	77	9	47
2,6-Ди-трет-бутил 4-метил-фенол	9	2	5	30	4	12
4,4'-Тио-бис-(3-метил-6-трет-бутилфенол)	120	10	59	400	35	135
N-Фенил 2-нафтиламин	93	22	38	372	52	112

Обозначение. А — полипропилен, содержащий 0,5 % антиоксиданта,

АМ — полипропилен, содержащий 0,5 % антиоксиданта и 1,4 % порошка меди;

АМО — полипропилен, содержащий 0,5 % антиоксиданта, 1,4 % порошка меди и 0,5 % оксаида.

При введении сажи в полиэтилен, содержащий слабый антиоксидант 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол в концентрации до 0,01 моль/кг, также наблюдается увеличение периода индукции окисления, тогда как при концентрациях ИН, больших 0,02 моль/кг, происходит его уменьшение по сравнению с композицией, не содержащей сажу. Увеличение содержания сажи также приводит к уменьшению антиокислительных свойств ингибитора в результате его прямого окисления, катализируемого сажой. По этой причине скорость расходования сильного антиоксиданта 2,2'-метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) в полиэтилене в присутствии сажи увеличивается, а время защитного действия антиоксиданта начинает уменьшаться уже с концентраций выше критической.

Термоокислительная стойкость полимерных композиций, находящихся в контакте с металлами переменной валентности, снижается из-за увеличения скорости рас-

Периоды индукции окисления полипропилена
в присутствии добавок ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{O}_2} = 300\text{ Торр}$)

Добавка	Концентрация добавки %	Период индукции мин		τ_{Cu}/τ
		без меди	8 % Cu	
Пикриновая кис- лота	0,2	5	5	1
	2,0	91	12	0,13
Неозон Д	0,2	19	10	0,53
	1,0	77	22	0,29
	2,0	137	67	0,49
4010	0,1	72	14	0,19
	0,2	231	54	0,23
2246	0,2	75	8	0,11
Топанол СА	0,25	37	32	0,86
	0,5	52	21	0,4
	1,0	102	35	0,34
Ирганокс 1010 (фенозан 23)	0,2	11	10	0,91
	0,5	21	18	0,86
	1,0	48	32	0,67
Топанол СА + + пирокатехин- ионолфосфит	0,25 + 0,25	136	31	0,23
	0,5 + 0,5	257	120	0,47
Топанол СА + + ДЛТДП	0,25 + 0,25	74	23	0,31
	0,25 + 0,55	187	42	0,23
	0,25 + 1,0	467	85	0,18
Топанол СА + + ДЛТДП + + щавелевая кис- лота	0,25 + 0,25 + 0,5	63	28	0,44
	0,25 + 0,25 + 1,0	53	31	0,59
	0,25 + 0,25 + 2,0	56	42	0,75

Продолжение табл. 33.21

Добавка	Концентрация добавки, %	Период индукции, мин		τ_{Cu}/τ
		без меди	8 % Cu	
Топанол СА + + ДЛТДП + + малоновая кислота	0,25 + 0,25 + 1,0	75	20	0,27
	0,25 + 0,25 + 1,5	68	27	0,4
	0,25 + 0,25 + 2,0	42	49	0,17
Топанол СА + + ДЛТДП + + оксамид	0,25 + 0,25 + 0,5	91	24	0,26
	0,25 + 0,25 + 1,0	133	29	0,22
	0,25 + 0,25 + 1,2	160	48	0,3
	0,25 + 0,25 + 1,5	211	12	0,06
	0,25 + 0,25 + 1,7	125	21	0,17
	0,25 + 0,25 + 2,0	54	36	0,67
Топанол СА + + ДЛТДП + + полиамид 12	0,25 + 0,25 + 0,2	60	16	0,27
	0,25 + 0,25 + 2,0	36	20	0,57
Топанол СА + + ДЛТДП + + полиамид 548	0,25 + 0,25 + 1,0	24	18	0,75
	0,25 + 0,25 + 2,0	77	19	0,25

τ_{Cu}/τ — отношение периодов индукции окисления полипропилена с добавками антиоксидантов и комплексообразующих веществ в присутствии 8 % порошка меди и при его отсутствии.

пада гидропероксидных групп и вероятности вырожденного разветвления под действием ионов металла. Так, окисление полипропилена в присутствии хлористого железа сопровождается увеличением скорости расходования 2,2'-метилена-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенола) и соответственно уменьшением периода индукции окисления полипропилена. Критическая концентрация ингибитора, выше которой τ резко возрастает, увеличивается пропорционально концентрации соли металла.

Снижение термоокислительной стойкости композиций полипропилена с различными антиоксидантами наблюдается в присутствии порошка меди (табл. 33.20).

Для уменьшения отрицательного действия металла на термоокислительную стойкость полимера используют вещества, связывающие ионы металла в комплексы. Некоторые комплексообразующие вещества снижают защитные свойства самого ингибитора, поэтому необходимо подбирать оптимальные концентрации антиоксиданта и комплексообразующих веществ (табл. 33.21)

Список литературы

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры//Пер. с нем. Н. В. Афанасьева, Г. М. Цейтлина//Под ред. Я. С. Выгодского. М.: Химия, 1984.
2. Шляпников Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров//Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1105—1140.
3. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
4. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1983.
5. Эмануэль Н. М. Термоокислительное старение полимеров//Высокомолекулярные соединения. 1985. Сер. А. Т. 27. № 7. С. 1347—1363.
6. Эмануэль Н. М., Карпухина Г. М.//Доклады АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1163—1167.

Глава 34

Радиационное старение и защита полимеров

34.1. Общие сведения

Радиационная стойкость — это способность полимерного материала сохранять физико-химические свойства, химический состав и структуру в определенных пределах при действии ионизирующих излучений.

При рассмотрении радиационного поведения материалов выделяют два периода — время облучения и послерадиационный период. Изменения, происходящие во время облучения, имеют обратимые и необратимые характеры. К обратимым относят те радиационные эффекты, которые имеют место во время облучения и уменьшаются за время от нескольких до сотен секунд настолько (на порядок и больше), что не оказывают заметного влияния на конкретный показатель свойств материала. Обратимый характер имеет радиационная электропроводность, долго-

Для уменьшения отрицательного действия металла на термоокислительную стойкость полимера используют вещества, связывающие ионы металла в комплексы. Некоторые комплексообразующие вещества снижают защитные свойства самого ингибитора, поэтому необходимо подбирать оптимальные концентрации антиоксиданта и комплексообразующих веществ (табл. 33.21)

Список литературы

1. Бюллер К.-У. Тепло- и термостойкие полимеры//Пер. с нем. Н. В. Афанасьева, Г. М. Цейтлина//Под ред. Я. С. Выгодского. М.: Химия, 1984.
2. Шляпников Ю. А. Антиокислительная стабилизация полимеров//Успехи химии. 1981. Т. 50. № 6. С. 1105—1140.
3. Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986.
4. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1983.
5. Эмануэль Н. М. Термоокислительное старение полимеров//Высокомолекулярные соединения. 1985. Сер. А. Т. 27. № 7. С. 1347—1363.
6. Эмануэль Н. М., Карпухина Г. М.//Доклады АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 1163—1167.

Глава 34

Радиационное старение и защита полимеров

34.1. Общие сведения

Радиационная стойкость — это способность полимерного материала сохранять физико-химические свойства, химический состав и структуру в определенных пределах при действии ионизирующих излучений.

При рассмотрении радиационного поведения материалов выделяют два периода — время облучения и послерадиационный период. Изменения, происходящие во время облучения, имеют обратимые и необратимые характеры. К обратимым относят те радиационные эффекты, которые имеют место во время облучения и уменьшаются за время от нескольких до сотен секунд настолько (на порядок и больше), что не оказывают заметного влияния на конкретный показатель свойств материала. Обратимый характер имеет радиационная электропроводность, долго-

вечность, частично диэлектрические и оптические свойства полимеров. Обратимые эффекты зависят в основном от мощности дозы ионизирующих излучений. Необратимые изменения вызываются в основном радиационно-индуцированными химическими превращениями макромолекул и зависят прежде всего от дозы поглощенного излучения, а также от температуры окружающей среды и т. д.

34.2. Влияние ионизирующих излучений на полимеры

Для оценки воздействия ионизирующих излучений на вещество принято определять изменение определенного показателя свойства материала в зависимости от поглощенной дозы или дозы излучения D , представляющей собой поглощенную энергию излучения, отнесенную к единице массы. Единицей поглощенной дозы является грей (Гр). Мощность поглощенной дозы — это количество энергии, поглощенное за единицу времени (\dot{D} , Гр/с).

Ускоренные электроны. При облучении полимеров основная часть энергии передается вторичными электронами, образованными первичными электронами через ионизацию и возбуждение атомов. Некоторые сведения о тормозных способностях для полиэтилена и политетрафторэтилена приведены в табл. 34.1.

Таблица 34.1

Тормозные способности
полиэтилена и
политетрафторэтилена для
электронов (МэВ·см²/г)

E , МэВ	Поли- этилен	Поли- тетра- фтор- этилен
0,01	24,6	18,9
0,03	10,4	8,13
0,05	7,11	5,56
0,1	4,41	3,52
0,5	2,16	1,74
1	1,94	1,59
5	1,98	1,70

Таблица 34.2

Массовые коэффициенты
поглощения энергии γ -излучения
(μ_a/ρ , см²/г) полиэтилена
и политетрафторэтилена

E , МэВ	Полиэтилен	Политетра- фторэтилен
0,01	1,66	6,50
0,02	0,175	0,851
0,05	0,0231	0,0646
0,5	0,0338	0,0292
1	0,0319	0,0268
5	0,0192	0,0173
10	0,0152	0,0150

γ-излучение. За передачу энергии при взаимодействии γ-излучения с веществом ответственны процессы фотоэлектронного поглощения, комптоновского рассеяния и образования пар. Для моноэнергетического γ-излучения мощность поглощенной дозы рассчитывают по формуле

$$\dot{D} = \Phi_{\gamma} E (\mu_a/\rho),$$

где Φ_{γ} — плотность потока γ-квантов, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; E — энергия γ-квантов, МэВ; μ_a/ρ — массовый коэффициент поглощения энергии γ-излучения (табл. 34.2).

Тяжелые заряженные частицы. Основной процесс взаимодействия тяжелых заряженных частиц с энергиями менее 1000 МэВ — неупругое рассеяние на связанных электронах, которое приводит к ионизации и возбуждению молекул вещества.

Нейтроны. При облучении нейтронами различных энергий первоначально образуются ядра отдачи (протоны, тяжелые ионы), γ-кванты, которые затем производят ионизацию и возбуждение молекул вещества.

Промежуточные активные частицы. Радиационные изменения свойств полимеров протекают через стадию образования и реакции промежуточных активных частиц — заряженных частиц (избыточные и захваченные электроны, электрон-катионные пары, катионы, анионы, катион- и анион-радикалы), комплексов с переносом заряда, возбужденных молекул (синглетные, триплетные, эксимеры, эксиплексы, экситоны) и свободных радикалов (низкомолекулярные радикалы и макрорадикалы).

Процессы передачи энергии и зарядов приводят к локализации поглощенной энергии преимущественно на химических группах с низколежащими электронными состояниями или обладающих значительным сродством к электрону или протону, а также на различного рода дефектах полимерного материала (границы раздела фаз, микропустоты, микротрещины, примесные молекулы и др.).

Радиационно-химические выходы макрорадикалов и других продуктов радиолиза определяются числом макрорадикалов или молекул на 100 эВ поглощенного ионизирующего излучения. Выходы и строение макро-

радикалов зависят от химического и электронного строения макромолекул, изотопного состава, структуры полимерной матрицы, а также от температуры, окружающей среды, внешнего давления, наличия излучений оптических частот и др. Во многих полимерах при низких температурах первичными являются макрорадикалы в результате разрыва связей С—Н. Образование макрорадикалов происходит при диссоциативном захвате электрона атомами или химическими группами, обладающими сродством к электрону. Разрывы связей С—С, С—О, С—N, С—Si, С—P, С—S, Si—O происходят в основной и боковой цепях.

Атомы водорода и другие низкомолекулярные радикалы, образующиеся при диссоциации химических связей макромолекул, вступают в реакции с макромолекулами, образуя низкомолекулярные продукты и макрорадикалы. Макрорадикалы образуются также в результате присоединения атомов водорода и других низкомолекулярных радикалов к ненасыщенным группам, например двойным и сопряженным двойным связям, ароматическим кольцам. В табл. 34.3 приведены радиационно-

Таблица 34.3

Радиационно-химические выходы макрорадикалов в полимерах при температуре 77 К

Полимер	Выход	Полимер	Выход
Полиэтилен	5,8	Поливиниловый спирт	2,8
Дейтерополиэтилен	2,8	Поливинилацетат	3,3
Полипропилен	4,8	Полиакриламид	2,8
Дейтерополипропилен	2,7	Полиметилметакрилат	3,4
Полистирол	0,2	Полиакрилонитрил	1,7
Полиизопрен	1,3	Полиамиды	2,4 ... 3,1
Политетрафторэтилен	0,2	Полиуретаны	1,9 ... 3,4
Поливинилиденфторид	2,2	Полиэтилентерефталат	0,4
Поливинилхлорид	2,6	Поликарбонат	1,8
Поливинилиденхлорид	1,8	Полиформальдегид	3,5
Поливинилмеркаптан	2,7	Полидиметилсилоксан	1,5
Полипропиленсульфид	1	Целлюлоза	2,2
Поливинилформаль	5,0		

Таблица 34.4

**Радиационно-химические выходы и состав газообразных
продуктов для некоторых полимеров
при температуре 300 К**

Полимер	Выход	Состав, %
Полиэтилен низкой плотности	3,2 ... 3,8	H ₂ (85—97,5), углеводороды (15 ... 2,5)
Полипропилен	2,3 ... 2,8	H ₂ (85 ... 90), CH ₄ (2 ... 12) и др.
Полиизобутилен	2,3 ... 2,5	H ₂ (79), CH ₄ (20), C ₄ H ₈ (1)
Полистирол	0,01 ... 0,03	H ₂ (99,7), углеводороды (0,3)
Полибутадиен (СКД)	0,2 ... 0,5	H ₂ , CH ₄
Полиизопрен	0,4 ... 0,7	H ₂ + CH ₄ (95,5), C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈ (4,5)
Поливиниловый спирт	1,7	H ₂ (95)
Полиметилметакрилат	1,6 ... 3,0	H ₂ (15), CO (45), CO ₂ (36), мономер и др. (4)
Полиэтилентерефталат	0,2	H ₂ (8,4), CO (42), CO ₂ (47), углеводороды (2,5)
Поликарбонат	1,3	H ₂ (2), CO (54), CO ₂ (43,5)
Полиамиды	1,8 ... 3,7	H ₂ (51 ... 61), CO (19 ... 39)
Полиимиды	0,02 ... 0,06	H ₂ (19 ... 28), CO (17 ... 38), CO ₂ (54—42)
Поливинилхлорид	20	HC (95), H ₂ + CO ₂ (5)
Полидиметилсилоксан	1,5 ... 4,9	H ₂ (36 ... 42), CH ₄ (33 ... 57), C ₂ H ₆ (3 ... 29)
Полиолефинсульфоны	100 ... 760	Олефины (20 ... 50), сульфоны (0,8 ... 50)

химические выходы макрорадикалов для ряда полимеров при температуре 77 К.

В результате диссоциации химических связей и реакций свободных радикалов происходит деструкция макромолекул, образуются газообразные продукты, межмолекулярные связи (сшивки) и химически ненасыщенные связи — двойные, полиенильные, которые вызывают значительное изменение химического строения полимера. Некоторые данные о радиационно-химических выходах и составе газообразных продуктов радиолиза полимеров приведены в табл. 34.4.

Радиационное сшивание происходит в результате комбинации макрорадикалов или реакций их с двойными

связями. Этот процесс приводит к образованию пространственно сшитой структуры (сетки) и увеличению молекулярной массы полимера. В результате радиационной деструкции (разрыв новой цепи полимера, боковых групп, распад узлов сетки) средняя молекулярная масса полимера уменьшается, в местах разрывов образуются новые химические группы. Структурирование и деструкция протекают одновременно, но эффективность протекания каждого из этих процессов может изменяться в широких пределах в зависимости от химического строения макромолекул, структуры полимера и т. д. Так, установлено, что углеводородные полимеры со строением $\sim\text{CH}_2\text{CHR}\sim$ преимущественно сшиваются, а полимеры со строением $\sim\text{CH}_2\text{C}(\text{R}_1)\text{R}_2\sim$ преимущественно деструктируют.

Преимущественно сшивающиеся полимеры. К ним относятся полиэтилен, полиэтиленоксид, полипропилен, полистирол, политрифторэтилен, поликарбонат, полиакрилаты, полиакриламид, поливинилхлорид, поливиниловый спирт, полиамиды, полиимиды, полидиметилсилоксаны, полисульфид, натуральный каучук, фторсодержащие каучуки, эпоксидные смолы, фенолформальдегидные смолы и др.

Преимущественно деструктирующие полимеры. К ним относятся полиизобутилен, поли- α -метилстирол, бутилкаучук, политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, целлюлоза и ее производные, полиметилметакрилат, поливинилиденхлорид, полипропиленоксид, полиформальдегид, полиэтилентерефталат, полиуретаны и др. В табл. 34.5 приведены данные о радиационно-химических выходах сшивания и деструкции в некоторых полимерах.

Радиационно-химическое окисление (РХО) приводит к образованию кислородсодержащих продуктов (перекисных, карбонильных и др.) и к изменению химической и термической устойчивости полимерных материалов. Выделяют несколько температурных областей РХО — радиационную, радиационно-термическую и термо-радиационную. Радиационная область охватывает сравнительно низкие температуры и характеризуется сравнительно небольшими (не более 10) радиационно-химическими выходами продуктов, независимостью выходов от мощности дозы и слабой зависимостью от их температуры. Эффективная энергия активации окисле-

**Радиационно-химические выходы сшивания
и деструкции в полимерах при температуре 300 К**

Полимер	Выход сшивания	Выход деструкции
Полиэтилен низкой плотности	0,5 ... 6,8	0,8 ... 3,0
Полиэтиленоксид	1,8	2,0
Полипропилен	0,5	0,6
Полиизобутилен	—	3,0 ... 7,6
Поливинилхлорид	0,9	0,55
Полистирол	0,02 ... 0,10	0,003 ... 0,020
Поливинилацетат	0,1	0,004
Полиметилметакрилат	—	1,8 ... 2,3
Поликарбонат	—	0,5
Полиэтилентерефталат	—	0,4
Хлопковая целлюлоза	—	3,3 ... 10,0
Натуральный каучук	1,7	0,13
Полиизопрен	0,8 ... 2,2	0,05 ... 0,25
Полибутадиен	2,0 ... 5,8	0,08
Этилен-пропиленовый каучук	0,35 ... 2,6	0,5
Полидиметилсилоксан	6,8	2
Фторсодержащие каучуки	0,25 ... 1,1	0,15 ... 0,45
Политрифторэтилен	2,2	0,4
Поливинилиденфторид	2	0,3

ния 4 ... 8 кДж/моль. Выход продуктов описывается уравнением

$$G = G(R) \exp(-E/RT),$$

где $G(R)$ — радиационно-химический выход свободных радикалов; E — энергия активации; R — газовая постоянная; T — температура.

В радиационно-термической области образование продуктов РХО происходит по цепному механизму. Энергия активации имеет значение 30 ... 50 кДж/моль. Для многих полимеров основным продуктом РХО являются гидроперекиси. В этой температурной области выходы продуктов описываются уравнением

$$G = a + A \exp(-E/RT) [G(R)/\dot{D}]^{0,5} [RH],$$

где a — параметр, учитывающий образование продуктов в рекомбинационных процессах; A — предэкспоненциальный множитель; $[RH]$ — концентрация вещества.

Таблица 34.6

Радиационно-химические выходы продуктов окисления некоторых полимеров

Полимер	Температура, К	\bar{D} , Гр/с	D , МГр	Гидроперекиси	Карбонильные соединения	Спирты	Перекиси
Полиэтилен низкой плотности	298 ... 323	0,28	0,5	62; 20; 84	4,5	4,7	3,1
	298 ... 323	5,6	0,5	1,3; 4,5; 18	4,4	4,5	3,2
Полипропилен изотактический	298; 323, 373	0,28	0,5	21; 53; 172	22	26; 36; 49	3,4
	298; 323, 373	5,6	0,5	5,2; 16; 38	15	19; 29; 43	3,3
Сополимер этилена с пропиленом	318	0,1	0,027	42,4	9,5	9,9	3,0
	318	0,3	0,073	25,0	7,5	7,9	3,4
Поли-4-метилпентен-1 изотактический	298; 323, 343	0,30	0,5	26; 60; 110	19,4	25; 32; 44	3,4 ... 4,0
	298; 323, 343	5,6	0,5	5,0; 13; 25	15,3	21; 27	3,3 ... 4,1

Переход из радиационной в радиационно-термическую область РХО зависит от мощности дозы: чем ниже мощность дозы, тем при более низкой температуре процесс переходит в цепной режим. Без воздействия ионизирующих излучений окисление при температурах, соответствующих двум первым областям, не происходит.

В терморadiационной области кинетические закономерности РХО такие же, как и при термоокислении. Поглощенная доза существенно влияет на выходы продуктов РХО — при малых дозах продукты накапливаются пропорционально поглощенной дозе, при повышении дозы происходит распад продуктов РХО. Некоторые данные о выходах продуктов радиационно-химического окисления полимеров приведены в табл. 34.6.

34.3. Радиационные изменения свойств полимеров

К радиационно-индуцированным изменениям макроскопических свойств полимерных материалов обычно подходят с позиций их влияния на практическое применение в качестве материалов конструкционного, изоляционного,

герметизирующего, теплозащитного, оптического и других назначений.

Изменение механических свойств полимерных материалов при воздействии ионизирующего излучения носит необратимый и обратимый характер. Основными показателями, характеризующими необратимые изменения механических свойств полимерных материалов, являются предел прочности (σ_p), модуль упругости (E_p), предел деформируемости (ϵ_p). Наиболее общим является следующий характер зависимости предела прочности от поглощенной дозы. До определенной дозы предел прочности не изменяется, а затем монотонно снижается. Дозы, до которых предел прочности полимерных материалов сохраняется без изменения, а также зависимости предела прочности от дозы определяются исходными свойствами полимерных материалов и условиями облучения. Предел деформируемости полимерных материалов, как правило, монотонно падает с ростом поглощенной дозы. Значения σ_p и ϵ_p не зависят от мощности дозы при облучении в вакууме, а при облучении на воздухе эти параметры, как правило, снижаются с уменьшением мощности дозы. С повышением температуры σ_p и ϵ_p , как правило, также снижаются.

Радиационная деструкция приводит к падению предельных механических показателей (σ_p , ϵ_p), которые монотонно уменьшаются с дозой. В то же время облучение может не влиять на модуль упругости, а в ряде случаев — увеличивать его. Эти закономерности проявляются при облучении преимущественно радиационно-деструктурирующих полимеров, например политетрафторэтилена, полиметилметакрилата. В табл. 34.7 полимерные материалы расположены в ряды по радиационной стойкости: в качестве критерия выбрана доза, при которой пределы прочности или деформируемости материала уменьшаются в 2 раза.

Обратимые изменения при воздействии ионизирующих излучений имеют место для скорости ползучести и долговечности под нагрузкой. Скорость ползучести при облучении полимеров в инертной среде описывается эмпирической формулой

$$v = AD^{\Delta} \exp(\alpha\sigma + \beta T),$$

где A , α и β — коэффициенты пропорциональности, зависящие от природы полимера; \dot{D} — мощность поглощенной дозы; Δ — коэффициент, зависящий от температуры и изменяющийся в пределах $0,5 \leq \Delta \leq 1$; σ — механическое напряжение; T — температура.

Изменение диэлектрических свойств. Радиационные процессы образования промежуточных активных частиц и радиационно-химические процессы сшивания, деструкции, аморфизации, кристаллизации, пластификации полимерных материалов приводят к изменению природы, концентрации и подвижности диполей, которые ответственны как за обратимые, так и за необратимые

Таблица 34.7

Поглощенная доза ионизирующего излучения, при которой σ_p или ϵ_p уменьшаются в 2 раза (облучение на воздухе при температуре 300 К)

Полимерный материал	Доза, МГр	Полимерный материал	Доза МГр
Фторпроизводные:		Фенолформальдегидные смолы и композиции на их основе:	
Ф-4	0,01	БФ-4	1
Ф-3	0,03	ВК-9	3
Ф-50	0,03	АГ-4С	10
Ф-26	0,1	ЖСП	10
Ф-400	0,3	К-123-47	10
Ф-10	1		
Полиметилметакрилат	0,3	Полиэфирные смолы и композиции на их основе:	
Поликапролактан	0,6	ТГМ-13	0,5
Полиэтилен высокого давления	1	ТГМ-3	2
Полипропилен	1	МГФ-9	1,5
Поливинилхлорид	1,5	ПН-69	2
Полиэтилентерефталат	2	Эластомеры на основе различных каучуков:	
Полиэтилен низкого давления	3	ИРП-1287	0,1
Полиуретаны	2	ВИТЭФ	0,3
Поликарбонаты	5	НО-68-1	1
Полиамиды	100	ВЭР-1	3
Эпоксидные смолы и композиции на их основе:		51-Г-23	10
ЭД-10	15		
СК-101	10		
КМУ-1л	30		
ЭТЗ-10	30		

изменения тангенса угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$) и диэлектрической проницаемости (ϵ'). Обратимые изменения диэлектрических свойств полимерных материалов, обусловленные образованием и гибелью нестабильных продуктов радиолитического разложения, зависят от мощности дозы, среды и температуры. Для ряда полярных и неполярных полимеров установлена следующая эмпирическая зависимость между наведенным значением и мощностью дозы:

$$\operatorname{tg} \delta_n = BD^\gamma,$$

где $\operatorname{tg} \delta_n$ — разность значения $\operatorname{tg} \delta$ во время облучения и исходного значения, B — значение $\operatorname{tg} \delta$ при $D = 10^{-2}$ Гр/с; γ — коэффициент, зависящий от структуры полимера. Абсолютное значение обратимых изменений диэлектрических характеристик полярных полимеров зависит от частоты электрического поля, температуры и других факторов.

Необратимые изменения диэлектрических характеристик полярных полимеров зависят от вида протекающего процесса. Так, сшивание и кристаллизация, как правило, приводят к уменьшению $\operatorname{tg} \delta$ дипольно-сегментарного процесса и сдвигу его в сторону более высоких температур, а при значительных дозах иногда и к полному вырождению. Аморфизация, наоборот, увеличивает $\operatorname{tg} \delta$. Деструкция приводит как к увеличению, так и к уменьшению $\operatorname{tg} \delta$, но всегда приводит к смещению его в область более низких температур. В табл. 34.8 приведены данные о необратимых изменениях диэлектрических характеристик некоторых полимеров.

В результате воздействия ионизирующих излучений исходная электропроводность полимерных материалов обратимо увеличивается, что связано с образованием дополнительных носителей заряда, принимающих участие в направленном движении под действием электрического поля. В случае непрерывного воздействия ионизирующего излучения объемная радиационная электропроводность σ_p^v зависит от мощности дозы D и температуры T следующим образом:

$$\sigma_p^v = A_v D^\delta \sigma_p^v = (BD) \exp(b_1 T),$$

где δ — коэффициент, характеризующий распределение ловушек по глубине (обычно лежит в интервале $0,5 <$

Таблица 34.8

Влияние дозы и частоты электрического поля
на диэлектрические характеристики некоторых полимеров

Доза МГр	Условия облучения	Значения параметров при частоте					
		10 ⁸ Гц		10 ⁶ Гц		10 ¹⁰ Гц	
		tg δ · 10 ²	ε'	tg δ · 10 ²	ε'	tg δ · 10 ²	ε'

Полиэтилен низкой плотности (толщина 20 мкм)
γ-излучение с $\dot{D} = 3$ Гр/с

0		1,7	2,69	2,3	2,60	0,3	2,3
0,01	Вакуум	1,7	2,7	1,9	2,70	0,3	2,3
0,30	»	0,6	2,69	1,5	2,81	0,3	2,3
1,00	»	0,2	2,58	2,5	—	0,3	2,2
3,00	»	0,4	2,67	2,9	—	0,3	2,2

Ускоренные электроны с $\dot{D} = 5 \cdot 10^2$ Гр/с

0,01	Вакуум	1,7	2,68	1,8	2,76	0,3	2,2
0,30	»	1,1	2,65	3,8	2,98	0,3	2,2
1,00	»	0,9	2,65	2,7	2,60	0,3	2,2
3,0	»	1,8	2,76	2,5	2,74	0,3	2,2
1,00	Воздух	3,1	2,79	5,2	2,93	0,6	2,3

Полиэтилентерефталат (толщина 20 мкм)
γ-излучение с $\dot{D} = 3$ Гр/с

0		7	3,5	23	3,4	0,6	3,1
0,01	Вакуум	7	3,4	29	3,2	0,6	3,2
0,30	»	7	3,5	27	3,4	0,6	3,3
1,00	»	7	3,5	—	—	0,6	3,2
3,00	»	6	3,4	24	3,2	0,7	3,2
1,00	Воздух	9	3,9	31	3,4	0,6	3,1

Ускоренные электроны с $\dot{D} = 5 \cdot 10^2$ Гр/с

0,01	Вакуум	6	3,2	—	—	0,6	3,1
0,30	»	5	3,5	38	3,1	0,6	3,1
1,00	»	6	3,5	—	—	0,6	3,1
3,00	»	7	3,8	22	3,3	0,6	3,2
1,00	Воздух	5	3,6	31	3,4	0,6	3,1

$\ll \Delta \ll 1, 0$); B , A_p и $b_1 \ll 1$ — параметры конкретного материала.

В случае импульсного воздействия ($t_n < 10^{-4}$ с) зависимость σ_p^v от мощности дозы и температуры удовлетворительно описывается уравнениями

$$\sigma_p^v = k\dot{D} \quad \text{и} \quad \sigma_p^v = k_m [1 + C \exp(\alpha/T)] \dot{D},$$

где k , k_m — коэффициенты, характеризующие конкретный материал; C — коэффициент, зависящий от времени наблюдения; α — коэффициент, пропорциональный глубине ловушек заряда.

Поверхностная радиационная электропроводность при непрерывном и импульсном излучении $\sigma_p^s = A_s \dot{D}$, где A_s — коэффициент, слабо зависящий от температуры.

Зависимость радиационной электропроводности от внешнего электрического поля при непрерывном воздействии ионизирующих излучений имеет вид $\sigma_p \sim E^\gamma$, где $0 \leq \gamma \leq 1$ в широком интервале значений \dot{D} (при $T \ll 100$ К $\gamma \simeq 0$; при $T \gg 373$ К $\gamma \simeq 1$).

При импульсном воздействии ($t_n \leq 10^{-4}$ с; $E \leq 5 \times 10^7$ В/м) для большинства полимеров σ_p от значения E практически не зависит. В табл. 34.9 приведены значения параметров объемной радиационной электропроводности некоторых полимеров при непрерывном γ -излучении. В зависимости от мощности дозы, температуры, структуры полимера радиационная электропроводность может превышать темновую на несколько порядков.

Необратимые изменения радиационной электропроводности в основном зависят от исходных свойств полимера и в меньшей степени от параметров, характеризующих ионизирующее излучение. При дозах меньше 10 кГр необратимые изменения электропроводности, как правило, незначительны. При дозах порядка 1 МГр электропроводность возрастает в несколько раз.

Изменение теплофизических свойств. Необратимые изменения коэффициента теплопроводности λ , удельной теплоемкости C , коэффициента температуропроводности a , коэффициента линейного α и объемного β термического расширения, плотности ρ полимерных материалов при облучении ионизирующими излучениями связаны, как правило, с процессами сшивания и деструкции. Для

Таблица 34.9

Значения параметров объемной радиационной электропроводности некоторых полимеров при непрерывном γ -излучении в вакууме при температуре 293 К ($D = 3$ кГр; $\dot{D} = 0,05 \dots 2,5$ Гр/с)

Материал (толщина, мкм)	$E \cdot 10^{-6}$, В/м	$A_v \cdot 10^{15}$ (Ом. см) ⁻¹ · Гр ⁻¹ · с ⁻¹ · Δ	Δ
Полиэтилен низкой плотности (20)	5,00	3,60	0,85
Полиэтилен высокой плотности (20)	7,00	2,00	0,79
Полистирол (20)	0,50	0,90	0,89
Полипропилен (12)	8,00	0,41	1,00
Поливинилхлорид (150)	1,00	0,80	0,78
Полиметилметакрилат (100)	2,00	1,40	0,84
Поливиниловый спирт (50)	0,03	53,00	1,00
Полиэтилентерефталат (20)	4,00	0,61	0,73
Политетрафторэтилен (45)	2,00	3,10	0,98

Таблица 34.10

Зависимость удельной теплоемкости аморфной фазы полиэтилена низкой плотности от поглощенной дозы и температуры (γ -излучение; $\dot{D} = 7,5$ Гр/с)

Поглощенная доза, МГр	Удельная теплоемкость при температуре				
	293 К	313 К	333 К	353 К	373 К
0	2,25	2,31	2,33	2,39	2,43
2	2,22	2,30	2,34	2,40	2,48
5	2,18	2,29	2,35	2,44	2,53
10	2,15	2,27	2,39	2,54	2,59
20	2,13	2,25	2,45	2,70	2,76
30	2,10	2,23	2,49	2,89	2,93

Таблица 34.11

Зависимость теплопроводности полиэтилена низкой плотности ($a \cdot 10^7$ м²/с) от поглощенной дозы и температуры (γ -излучение; $\dot{D} = 7,5$ Гр/с)

Поглощенная доза, МГр	Теплопроводность при температуре		
	293 К	313 К	353 К
0	2,00	1,71	1,13
2	1,99	1,85	1,15
5	1,94	1,91	1,13
10	1,90	1,88	1,21
20	1,74	1,79	1,33
30	1,69	1,74	1,41

частично кристаллических полимеров наиболее существенно изменение степени кристалличности. Сшивание полимеров, как правило, приводит к увеличению α , ρ и снижению C , β или α . Деструкция приводит к противоположным изменениям. Выделение газообразных продуктов радиолитического разложения может повлиять на теплофизические свойства, особенно на теплопроводность за счет образования микро- и макропор. В табл. 34.10, 34.11 приведены данные по изменению некоторых теплофизических свойств полимеров на примере полиэтилена.

34.4. Химическая защита полимеров

Под химической защитой полимеров от радиации понимают исключение или значительное уменьшение изменений исходного строения, структуры, физико-химических, механических, электрических и других свойств, вызываемых ионизирующим излучением, с помощью специально вводимых в небольших количествах химических соединений — антирадов.

В табл. 34.12 приведены современные представления о стадиях радиолитического разложения и механизме защиты, а также указаны основные классы химических соединений, используемых в качестве антирадов.

Типичными антирадами, например для ПММА, являются нафталин, антрацен, 1-нафтол, дифениламин, 1-нафталамин, этилмеркаптан, бензохинон, трифенилфосфит. В производстве радиационно-стойких композиций на основе полиолефинов применяются алкилпроизводные пирена и флуорантена. Для бутадиен-нитрильных и *цис*-полибутадиеновых каучуков в качестве антирадов, защищающих полимеры от сшивания, используются вторичные ароматические амины, представители классов дифениламина, фенил-2-нафтиламина, фенотиазина, бензофенотиазина. По отношению к радиационной защите физико-механических свойств бутадиен-стирольного каучука антирады класса N,N' -дизамещенных *n*-фенилендиаминов образуют следующий ряд лабильности атома водорода аминогруппы — дифенил \triangleright изопропилфенил \triangleright ди-1,3-диметилбутил \triangleright ди-1,4-диметиламин. Для защиты физико-механических свойств полиэтилена до доз 1 ... 2,5 МГр используют фенантрен, антрахинон,

Таблица 34.12

Современные представления о радиоллизе
и защите полимеров

Стадия радиоллиза	Защита	Основные классы антирадов
<p>Внутри- и межмолекулярная передача поглощенной энергии ионизирующего излучения в форме электронного возбуждения</p>	<p>С помощью соединений, способных превращать переданную энергию электронного возбуждения в кинетическую энергию или оптическое излучение</p>	<p>Соединения, содержащие ароматические фрагменты, в частности ароматические углеводороды</p>
<p>Ионизация молекул с образованием электронов и ионов; последующая рекомбинация геминальных ионов, приводящая к возбуждению молекул и их диссоциации</p>	<p>С помощью соединений, способных: быть донорами электронов, передача электрона к иону без последующего возбуждения; быть акцепторами электронов; захват электрона добавкой снижает вероятность нейтрализации с образованием возбужденных состояний</p>	<p>Ароматические амины и диамины, полифенолы и полизамещенные фенолы Нитро- и галоид-органические соединения, хиноны, хинонимины</p>
<p>Разрывы химических связей, образование свободных радикалов, реакции свободных радикалов</p>	<p>С помощью соединений, способных передавать атом водорода свободному радикалу, реагировать со свободными радикалами, образуя неактивные радикалы</p>	<p>Ароматические амины и фенолы, серосодержащие соединения, фосфиты, производные стериически затрудненного пиперидина, спиновые ловушки</p>

Таблица 34.13

Антирадные добавки для защиты полиэтилена от сшивания

Добавка	с, %	Предельная доза, МГр
Фенантрен	3	2,5
Пропилфлуорантен	1 ... 7	1
Фенол и его производные	До 10	1
8-Оксихинолин	5 ... 10	1
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	1	2,5
Продукт П-24 (аддукт стирола с фенолом)	1	0,2
2,2-Метилен- <i>бис</i> -(4-этил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	1 ... 3	5
4,4-Тио- <i>бис</i> -(2- <i>трет</i> -бутил-5-метилфенол)	5 ... 10	6
2,2-Тио- <i>бис</i> -(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	0,5 ... 5	5
Фенил-1-нафтиламин	До 10	1
Ди-2-нафтилфенилендиамин	До 5	1 ... 6

2-нафтол, фенил-2-нафтиламин, азобензол, 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол, 2-меркаптобензтиазол, дибензтиазолилдисульфид, пропилфлуорантен, триметилпирен, триметилфлуорантен. Для поли-ε-капроамида в качестве антирадов применяют фенотиазин, пирогаллол, 1-нафтол, хингидрон, дифениламин и его *n* замещенные, фенил-2-нафтиламин, ди-2-нафтиламин, дихлортриазиновый краситель 2КХ. В качестве антирадов для поливинилхлорида используются такие гетероциклические соединения, как тетрагидрофуран, 1,3-диоксалан, 1,3-диоксан, тетрагидротиофен, 1,4-тиоксан, 2-оксиметилтетрагидропиран, дибензофуран, флоурен. Для радиационной защиты этиленпропилендиеновых каучуков и резин на их основе используют аценафтилен, ди- и полиарилэтилены, арилзамещенные антрацены и нафталины, три- и тетрабромаценафтилены, олигомеры полигалоидаценафтиленов. Для натурального каучука и резин на его основе в качестве антирадов применяют 2-меркаптобензилидазол, тетраметилтиурандисульфид, дифенилдисульфид, 2-нафтиламин.

В качестве примеров в табл. 34.13, 34.14 и 34.15 приведены антирадные добавки, защищающие полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид от радиационных изменений.

Таблица 34.14

Антирадные добавки для защиты физико-механических свойств полипропилена

Добавка	с, %	Предельная доза, кГр
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилфенол (П-23)	1	5
Актадецил-3,5-ди- <i>трет</i> бутил-4-оксифенилпропионат	До 0,05	60
Тетра-3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-оксифенилпропионат пентаэритрата	До 0,05	60
4,4-Диоксидифенилсульфид	1	5
4,4-Тио- <i>бис</i> -(2- <i>трет</i> -бутил-5-метилфенол)	1	5
4,4-Дитио- <i>бис</i> -(2- <i>трет</i> -бутил-5-метилфенол)	1	5
1,3,5-Три-(2-оксизтил)-триазин-2,4,6-трион	0,3	20 ... 50
Три-(3,5-ди- <i>трет</i> -бутил)-4-оксифенилпропионат	1	20 ... 50

Таблица 34.15

Антирадные добавки для защиты оптических характеристик поливинилхлорида

Добавка	с, %	Добавка	с, %
Тетрагидрофуран и его производные	5 ... 8,5	Дибутилоловодниуринат	0,2 ... 2,0
1,3-Диоксалан	7	Дибутилолово- <i>бис</i> -(2-меркаптопропионат)	3
1,3-Диоксан	9	Эпоксидные соединения:	
1,4-Диоксан	9,5	диглициловый эфир	2 ... 4
2-Оксиметил-1,4-бензодиоксан	5	2,2- <i>бис</i> -(4-окси-3-фенилфенол) пропана	
Тетрагидротиофен	6	бутил-9,10-эпокси-стеарат	0,5 ... 4,5
Тетрагидропиран и его 2-замещенные	5 ... 6	эпоксидные соединения + диоктилфталат + лауринат	0,5 ... 1,0
Дибензофуран	6	Са	
2-Окси-4-октилоксибензофенон	5		

Для оценки эффективности радиационной защиты с помощью антирадов иногда рассчитывают так называемый коэффициент радиационной защиты (в процентах), определяемый как

$$F = (1 - G/G_0) 100,$$

где G_0 и G — радиационно-химические выходы продуктов при отсутствии и присутствии антирадной добавки.

Таблица 34.16

**Коэффициенты радиационной защиты F
полиметилметакрилата антирадными добавками по вязкости**

Добавка (с, %)	F , %	Добавка (с, %)	F , %
Бензол (0,9); (2,7); (7,2)	5; 13; 28	Дифениламин (0,6); (3,3); (8,6)	33; 63; 73
Нафталин (0,8); (1,3); (5,3)	15; 29; 58	Трифениламин (1)	57
Антрацен (2,1); (3,3)	37; 57	1-Нафтиламин (2,5)	78
Дифенил (2,2 ... 2,5)	43 ... 56	2,4-Динитрофенол (3,2)	68
Бензантрацен (0,4); (1,2); (4,5)	19; 35; 50	2,4-Динитроанилин (4,2)	72
Пирен (0,1); (0,4); (1); (5)	4; 13; 35; 56	Этилмочевина (10)	12
Трифенилметан (5,2)	71	Этилмеркаптан (1,4); (2,9); (9,9)	75; 83; 93
Фенол (3,6)	52	Дифенилтиомочевина (3,6)	69
1-Нафтол (5,5)	82	Бензохинон (10)	70
2-Нафтол (5,3)	24	8-Оксихинолин (1); (5); (10)	44; 54; 68
Бензофенон (3,4); (8,3)	43; 60	Трифенилфосфин (2,5)	22
Анилин (10)	59	Трифенилфосфит (2,7)	56
		Трифенилфосфат (2,7)	40

Определение коэффициента радиационной защиты полезно при сравнении представителей одного химического класса антирадов. Однако он имеет качественный характер, когда применяется к веществам с резко различающимся строением. Другим его недостатком является зависимость от концентрации антирада. Поэтому иногда используют «молярный коэффициент защиты» $F_m = F/[c]$, где $[c]$ — концентрация добавки, мол. %, в узком интервале концентраций.

В табл. 34.16, 34.17, 34.18 представлены данные для ПММА, натурального каучука и резин на основе бутадиен-стирольного каучука.

Для защиты полимерных материалов в условиях воздействия ионизирующих излучений на воздухе и в послерадиационный период используют антиоксиданты. Различают «первичные» и «вторичные» антиоксиданты. «Первичные» — это соединения, обрывающие цепь окисления путем передачи атома водорода пероксидному

Таблица 34.17

Коэффициенты радиационной защиты F натурального каучука антирадными добавками от сшивания (n , γ -излучение реактора; доза 0,475 МГр; температура 343 К; содержание антирадных добавок в молях соответствует 2 % гидрохинона)

Добавка	F , %	Добавка	F , %
2,4-Динитрофенол	66	2-Нафтол	47
о-Фенилендиамин	63	м-Нитрофенол	41
Гидразобензол	61	Дифениламин	38
Дибензотиазолилдисульфид (альтакс)	60	2,4-Динитроанилин	36
1,2-Нафтохинон	59	м-Фенилендиамин	27
о-Нитрофенол	55	Бензофенон	20
Бензохинон	50	Нафталин	19
Пирокатехин	49	Бензойная кислота	12
Азобензол	49	Фенол	6
Фенил-2-нафтиламин	47	Додеканол	4

Таблица 34.18

Коэффициенты радиационной защиты F механических свойств резин на основе бутадиен-стирольного каучука (соотношение бутадиен—стирол 77 : 23; добавка 5 мас. %; до 1 МГр)

Добавка	Плотность сшивков		Добавка	Плотность сшивков	
	Модуль при растяжении 100 %	Плотность сшивков		Модуль при растяжении 100 %	Плотность сшивков
1,2-Дифенилацетилен	30	20	2-Метил-5-хлорбензотиазол	55	36
1,2-Бис-(дифенил)этилен	28	23	3,5-Диметилпиразол	15	—
2,5-Дифенилоксазол	68	34	Бис-(2,4-динитрофенил) дисульфид	43	43
2-(1-Нафтил)-5-фенилоксазол	37	14	Бис-(2-нитрофенил) дисульфид	9	0
Бензотиазол	31	—	Бис-(4-нитрофенил) дисульфид	17	19
2-Фенилбензотиазол	40	—			

Антиокислители для облученного полиэтилена

Добавка	Защищаемое свойство
2,2,4-Триметил-1,2-дигидрохиолин	Термическая стабильность
Стиролированный фенол (П-24)	То же
2,2'-Тио-бис-(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	»
Фенил-2-нафтиламин (Неозон Д)	»
N, N'-Ди-2-нафтил- <i>n</i> -фенилендиамин (Диафен НН)	»
Смесь дифенил- <i>n</i> -фенилендиамина и фенил-1-нафтиламина (35 : 65)	»
Октадецил-3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-оксифенилпропионат (алкофен БП-18)	Сохранение физико-механических свойств
Тетра-(3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-оксифенилпропионат) пентаэритрита (Фенозан-23)	То же
<i>n</i> -Аминофенол и его производные	»
1,2,3,4-Дибензилиденсорбит	»
Эпоксидные соединения	»

макрорадикалу с образованием гидроперекиси и малоактивного радикала антиокислителя. К числу типичных антиоксидантов этой группы относятся ароматические амины, диамины, фенолы, дифенолы, пространственно-затрудненные производные — пиперидины. «Вторичные» — это соединения, вызывающие нерадикальное разложение гидропероксидных соединений, термический или радиационный распад которых приводит к разветвлению цепи окисления. Обычно это серо- и фосфорсодержащие соединения (сульфиды, дисульфиды, диалкилдитиокарбонаты, фосфиты и др.). Совместное использование аминного (или фенольного) антиоксиданта и дезактиватора пероксидов увеличивает эффективность их действия (синергический эффект), в частности смеси фенолов с диалкилдисульфидами, триалкилфосфитами, пространственно-затрудненными аминами. В табл. 34.19, 34.20 приведены некоторые антиоксиданты, которые применяются для стабилизации облученных полиэтилена и полипропилена.

Таблица 34.20

Антиокислители для облученного полипропилена

Добавка (с, %)	Защищаемые свойства (доза, кГр)
Полизамещенные фенолы, алкилен- <i>бис</i> - и <i>трис</i> -фенолы	Термическая стабильность
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол (0,5 ... 5,0)	Термическая стабильность (5000)
Эфиры и полиэфиры 3-(3,5-ди- <i>трет</i> - бутил-4-оксифенил) пропионовой кис- лоты	Физико-механические (10 ... 60)
2,2-Метилен- <i>бис</i> -(3-этил-5- <i>трет</i> -бутил- фенол) (0,3 ... 0,5)	Физико-механические (50)
Стерически затрудненные амины али- фатического ряда	Физико-механические (50 ... 70)
Циклические фосфиты, фосфиты пента- эритрита, полимерные фосфиты (1)	Физико-механические (5)
2,2-Метилен- <i>бис</i> -(4-метил-6- <i>трет</i> -бу- тилфенол)	Уменьшение выхода кето- и гидропероксидных групп (60 ... 80)
Гидрохинон и его замещенные	Уменьшение термоокисли- тельной деструкции (400 ... 1600)
Пирокатехин и его 4-алкилзамещен- ные	Уменьшение термоокисли- тельной деструкции (400 ... 1600)
Фенил-2-нафтиламин (2)	Уменьшение термоокисли- тельной деструкции (2500)

Список литературы

1. Брискман Б. А. Компоненты поглощенной энергии реакторного излучения. М.: Атомиздат, 1976. 230 с.
2. Махлис Ф. А. Радиационная химия эластомеров. М.: Атомиздат, 1976. 200 с.
3. Милинчук В. К., Клишпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. 264 с.
4. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник/Под ред. В. К. Милинчука, В. И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986. 272 с.
5. Радиационная стойкость материалов радиотехнических конструкций: Справочник/Под ред. И. А. Сидорова, В. К. Князева. М.: Советское радио, 1976. 568 с.
6. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства/А. В. Ванников, В. К. Матвеев, В. П. Сичкарь, А. П. Тютнев. М.: Наука, 1982. 270 с.

7. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л. Химия, 1974. 176 с.

8. Тихомирова Н. С., Серенков В. И. Защита полимеров от радиоллиза. М.: НИИТЭхим, 1977. 39 с.

Глава 35

Стойкость и защита полимеров в агрессивной атмосфере

35.1. Агрессивные газы в атмосфере

В больших городах агрессивность атмосферы увеличивается из-за выхлопных газов автомобилей и выбросов промышленных предприятий. Кроме того, в особых метеорологических и географических условиях под действием солнечного света из этих газов образуется фотохимический смог, одним из компонентов которого является озон. Атмосферные агрессивные газы являются причиной образования кислых дождей.

Атмосферный озон. В приземной атмосфере концентрация озона низка ($10^{-3} \dots 10^{-2}$ мг/м³). Максимальная концентрация озона (приблизительно 15 мг/м³) в северном полушарии находится весь год на уровне 32 ... 37 км. В нижних слоях стратосферы, на высоте 15 ... 20 км, концентрация озона составляет 1 ... 5 мг/м³, а граница 0,2 мг/м³ опускается в полярных широтах иногда до 7 км [2].

Образуется озон из кислорода за счет энергии УФ-света с $\lambda \leq 185$ нм, распадается при действии УФ-света с $\lambda \geq 200$ нм. На реакции образования и распада озона затрачивается приблизительно 5 % солнечной энергии.

У земной поверхности озон образуется главным образом при грозовых разрядах и окислении некоторых органических и неорганических веществ. Повышенные концентрации озона образуются в местах, где работают электродвигатели, проводится электросварка и применяются источники УФ-света.

Наличие фотохимического смога приводит к резкому увеличению концентрации озона в воздухе (до 5×10^{-1} мг/м³). Такие концентрации озона являются до-

7. Сирота А. Г. Модификация структуры и свойств полиолефинов. Л. Химия, 1974. 176 с.

8. Тихомирова Н. С., Серенков В. И. Защита полимеров от радиолитического разложения. М.: НИИТЭхим, 1977. 39 с.

Глава 35

Стойкость и защита полимеров в агрессивной атмосфере

35.1. Агрессивные газы в атмосфере

В больших городах агрессивность атмосферы увеличивается из-за выхлопных газов автомобилей и выбросов промышленных предприятий. Кроме того, в особых метеорологических и географических условиях под действием солнечного света из этих газов образуется фотохимический смог, одним из компонентов которого является озон. Атмосферные агрессивные газы являются причиной образования кислотных дождей.

Атмосферный озон. В приземной атмосфере концентрация озона низка ($10^{-3} \dots 10^{-2}$ мг/м³). Максимальная концентрация озона (приблизительно 15 мг/м³) в северном полушарии находится весь год на уровне 32 ... 37 км. В нижних слоях стратосферы, на высоте 15 ... 20 км, концентрация озона составляет 1 ... 5 мг/м³, а граница 0,2 мг/м³ опускается в полярных широтах иногда до 7 км [2].

Образуется озон из кислорода за счет энергии УФ-света с $\lambda \leq 185$ нм, распадается при действии УФ-света с $\lambda \geq 200$ нм. На реакции образования и распада озона затрачивается приблизительно 5 % солнечной энергии.

У земной поверхности озон образуется главным образом при грозовых разрядах и окислении некоторых органических и неорганических веществ. Повышенные концентрации озона образуются в местах, где работают электродвигатели, проводится электросварка и применяются источники УФ-света.

Наличие фотохимического смога приводит к резкому увеличению концентрации озона в воздухе (до 5×10^{-1} мг/м³). Такие концентрации озона являются до-

статочными для старения большинства резинотехнических изделий, текстиля, кожи и других материалов.

Выхлопные газы и промышленные выбросы содержат оксиды азота и серы, соединения хлора, фтора, аммиака, сероводорода и другие соединения. Крупнейшие источники выбросов оксидов серы, главным образом сернистого ангидрида, в атмосферу — предприятия, сжигающие уголь и нефтетоплива, и металлургическое производство. Наибольшая часть выбросов оксидов азота обусловлена транспортными средствами. Оксиды серы вступают в атмосфере в различные реакции, оксиды азота реагируют друг с другом, с озоном и кислородом [1].

Фотохимический смог — это совокупность веществ, образующихся при фотоокислении выхлопных газов и выбросов промышленных предприятий под действием солнечного света в особых метеорологических и географических условиях. Состав фотохимического смога: монооксид углерода (концентрация 400 ... 4000 г/м³), монооксид азота (2 ... 30), диоксид азота (10 ... 40), алканы (40 ... 100), алкены (4 ... 12), ароматические соединения (20 ... 60), озон (4 ... 40), альдегиды (10 ... 5), пероксиацилнитраты (2 ... 8), диоксид серы (40 ... 60).

В составе фотохимического смога обнаружены различные свободнорадикальные частицы (ОН, О₂Н, СН₃О и т. д.), а также синглетный кислород. Среднее время жизни некоторых из этих частиц в фотохимическом смоге составляет: озон — 250 с; гидропероксидный радикал — 7 с; синглетный кислород — 0,05 с; гидроксильный радикал — 0,0036 с; атомарный кислород — 0,00001 с.

Изменение концентрации компонентов выхлопных газов при облучении УФ-светом в специальной камере приведено на рис. 35.1.

Количество окислителей, образующихся в атмосфере, зависит от времени суток, метеорологических условий и концентрации загрязняющих веществ. Типичная временная зависимость для «смогового» дня в Лос-Анжелесе (США) приведена на рис. 35.2.

Компоненты фотохимического смога при одновременном действии УФ-света вызывают старение многих полимерных материалов.

Кислые дожди — это основные факторы, влияющие на повышение кислотности атмосферных осадков. Они

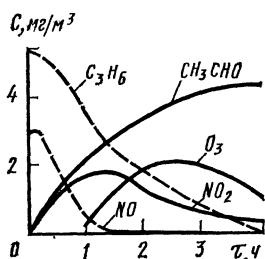


Рис. 35.1. Изменение концентрации компонентов выхлопных газов при облучении УФ-светом в специальной камере

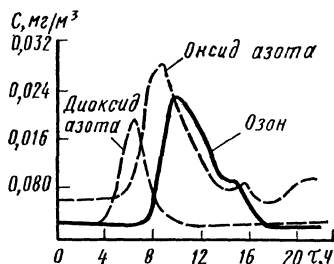


Рис. 35.2. Распределение компонентов фотохимического смога в течение дня в промышленном городе

отрицательно влияют на различные материалы. Водородный показатель атмосферных осадков в промышленных регионах составляет 4,2 ... 4,1. Дождевые капли проходят через загрязненный слой атмосферы, содержащий CO_2 , SO_2 , NO , NO_2 и O_3 , адсорбируют эти газы и продукты их окисления, в результате чего образуются азотная и серная кислоты. Кислые дожди наиболее опасны для полимерных материалов, старение которых происходит по гидролитическому механизму.

35.2. Механизм старения полимеров

Озон является активным фактором старения эластомеров, содержащих двойные связи в главной цепи макромолекул. Старение эластомеров под действием атмосферного озона обычно наблюдается в условиях эксплуатации, когда другие факторы старения (кислород, УФ-свет, механические напряжения) практически не оказывают заметного влияния на изменение показателей свойств.

По мере присоединения озона к макромолекулам эластомера наблюдаются образование и разрастание поверхностных трещин, накопление в поверхностном слое кислородсодержащих функциональных групп. При достаточно большом времени старения разрастание трещин сопровождается разрушением образца.

При действии озона на полимеры происходит уменьшение молекулярной массы и накопление кислородсодержащих функциональных групп (кислот, кетонов, пероксидов

Таблица 35.1

Константы скорости реакции озона с различными полимерами и число разрывов цепи на один акт реакции в растворе CCl_4 при температуре $20^\circ C$

Полимер	$k_{эф}$, л/(м·с)	Число разрывов	Полимер	$k_{эф}$, л/(м·с)	Число разрывов
Полифенил	$5 \cdot 10^{-2}$	—	Полипропилен	$8,0 \cdot 10^{-2}$	0,1
Полинафталин	$2 \cdot 10^3$	—	Полистирол	0,3	0,01
Поликарбонат	3	—	Полифенилацетилен	$1,4 \cdot 10^3$	—
Полиизобутилен	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,05	Поливинилциклогексан	0,8	—
Полиэтилен	$4,6 \cdot 10^{-2}$	0,1	Полибутадие	$6,0 \cdot 10^4$	0,06
Сополимер этилена с пропиленом	$6,0 \cdot 10^{-2}$	0,06	Полиизопрен	$4,4 \cdot 10^6$	0,002
			Полихлоропрен	$1,0 \cdot 10^4$	—

и т. д.). В табл. 35.1 приведены константы скорости реакции озона с функциональными группами и число разрывов цепи на один акт реакции в CCl_4 . С увеличением константы скорости реакции озона с полимером уменьшается число разрывов на акт реакции.

Константы скорости реакции озона с эластомерами, нанесенными на мелкозернистый силикагель с целью исключения диффузионных ограничений при температуре, $20^\circ C$, имеют следующие значения.

Эластомер	$k_{эф} \cdot 10^{-4}$, кг/(м·с)
Натуральный каучук	10,5
Полиизопрен	10,5
Полибутадие	5,1
Сополимер бутадие	4,6
на со стиролом (СКС-30 АРКП)	1,0
Полихлоропрен	10,5
Бутилкаучук	

Приведенные значения констант скоростей хорошо согласуются со значениями констант скоростей для соответствующих полимеров в растворе. Это позволяет прогнозировать озоностойкость эластомерных материалов с помощью модельных экспериментов, проведенных в растворе.

Деструкция фрагментов полимеров с насыщенными связями под действием озона протекает через образование пероксидных радикалов.

Кинетика деструкции насыщенных полимеров описывается линейным законом, что хорошо согласуется с экспериментальными данными по уменьшению молекулярной массы и накоплению кислородсодержащих функциональных групп в ходе деструкции.

Деструкция фрагментов полимеров с ненасыщенными связями (полидиенов) происходит через образование озонида и цвиттер-ионов.

35.3. Защита полимеров от действия озона

Для защиты эластомеров от действия озона используются антиозонанты и воски. Антиозонанты включают соединения двух классов: *n*-фенилендиамины и дигидрохинолины. Имеются различные объяснения защитного действия *n*-фенилендиаминов по отношению к озону.

Озон образует с *n*-фенилендиамином нитроксильные радикалы, далее превращающиеся в нитрозоалкилы, нитрозоарилы и оксимы.

Дигидрохиноны менее активны, чем *n*-фенилендиамины, однако антиозонанты этих классов обнаруживают синергизм во влиянии на озоностойкость.

Из известных подходов объяснения защитного действия антиозонантов наиболее экспериментально подтвержденными является объяснение, что антиозонант перехватывает озон на поверхности эластомера.

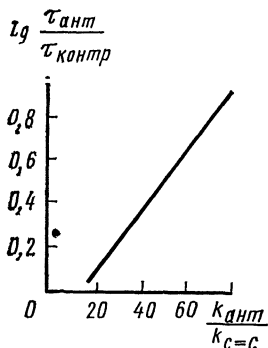


Рис. 35.3. Логарифмическая зависимость оптимального времени $\tau_{\text{ант}}$ появления трещин от относительной константы скорости взаимодействия озона с антиоксидантами в растворе CCl_4 ; $k_{\text{ант}}$ и $k_{\text{с=с}}$ — константы скорости реакции озона с антиоксидантом и двойной связью соответственно

Таблица 35.2

Константы скоростей взаимодействия озона с защитными восками в растворе CCl_4 при температуре 23 °С и время до появления трещины при атмосферном старении на основе СКИ-3

Воск	$k \cdot 10^3$, л/(м·с)	Время, сут		Воск	$k \cdot 10^3$, л/(м·с)	Время, сут	
		Ба-туми	Таш-кент			Ба-туми	Таш-кент
Парафин	4	30	32	МЭВ-4	70	100	65
МЭВ-1	42	54	60	Церезин 80	6	119	59
МЭВ-2	60	180	90	МЭВу-2	107	687	105

На рис. 35.3 приведена логарифмическая зависимость относительного времени до появления трещин от относительной константы скорости взаимодействия озона с анти-озонантами в растворе CCl_4 .

Защитное действие восковых составов основано на двух эффектах: создание барьерного слоя на поверхности, уменьшающего проницаемость озона; взаимодействие поверхности пленки воска с озоном.

Для защитных восков также имеет место корреляция между временем до появления трещины и константами скоростей взаимодействия озона с восками (табл. 35.2).

Список литературы

1. Свободные радикалы в биологии. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 178.
2. Environ Sci. Technol. 1981. V. 15. P. 1122.
3. Ozone and other photochemical oxidants//Dat. Acad. Sci. Washington, D. C., 1977. P. 14.

Глава 36

Стойкость полимеров в жидких агрессивных средах

36.1. Краткие сведения об агрессивных средах

При действии агрессивных сред может происходить изменение эксплуатационных свойств полимерных материалов вследствие протекания физических и химических процессов, из которых наиболее важными являются:

Таблица 35.2

Константы скоростей взаимодействия озона с защитными восками в растворе CCl_4 при температуре $23^\circ C$ и время до появления трещины при атмосферном старении на основе СКИ-3

Воск	$k \cdot 10^3$, л/(м·с)	Время, сут		Воск	$k \cdot 10^3$, л/(м·с)	Время, сут	
		Ба-туми	Таш-кент			Ба-туми	Таш-кент
Парафин	4	30	32	МЭВ-4	70	100	65
МЭВ-1	42	54	60	Церезин 80	6	119	59
МЭВ-2	60	180	90	МЭВу-2	107	687	105

На рис. 35.3 приведена логарифмическая зависимость относительного времени до появления трещин от относительной константы скорости взаимодействия озона с антиозонантами в растворе CCl_4 .

Защитное действие восковых составов основано на двух эффектах: создание барьерного слоя на поверхности, уменьшающего проницаемость озона; взаимодействие поверхности пленки воска с озоном.

Для защитных восков также имеет место корреляция между временем до появления трещины и константами скоростей взаимодействия озона с восками (табл. 35.2).

Список литературы

1. Свободные радикалы в биологии. М.: Мир, 1979. Т. 2. С. 178.
2. Environ Sci. Technol. 1981. V. 15. P. 1122.
3. Ozone and other photochemical oxidants//Dat. Acad. Sci. Washington, D. C., 1977. P. 14.

Глава 36

Стойкость полимеров в жидких агрессивных средах

36.1. Краткие сведения об агрессивных средах

При действии агрессивных сред может происходить изменение эксплуатационных свойств полимерных материалов вследствие протекания физических и химических процессов, из которых наиболее важными являются:

адсорбция агрессивной среды на поверхности полимерного материала;

диффузия агрессивной среды в объеме материала

химические реакции агрессивной среды с химически нестойкими связями компонентов материала;

изменение физической структуры полимерного материала;

диффузионная десорбция продуктов химических превращений и технологических добавок из материала.

Агрессивные среды — вещества, вызывающие при определенных условиях изменение эксплуатационных свойств полимерных материалов, — по характеру действия разделяются на две группы:

физически активные, вызывающие протекание физических процессов;

химически активные, вызывающие протекание химических процессов.

Часто агрессивные среды могут одновременно являться физически и химически активными.

36.2. Воздействие физически активных сред

Стойкость полимерных материалов к действию физически активных сред характеризуется коэффициентами диффузии (D), сорбции (S) и проницаемости (P). Расчет коэффициентов диффузии и растворимости, их зависимость от температуры, концентрации среды и параметров, характеризующих физическую структуру, описан в гл. 41.

Коэффициент проницаемости в стационарном режиме определяется из уравнения

$$\Delta m = P \frac{\Delta c A t}{l}, \quad (1)$$

где Δm — количество вещества, прошедшего через пластину толщиной l и площадью A за время t ; Δc — разница концентраций по обе стороны пластины.

Сорбция вещества в полимерном материале зависит от химического строения и физической структуры (пористости, кристалличности) компонентов полимерного материала и будет тем больше, чем меньше разность параметров растворимости полимера и среды.

Таблица 36.1

Параметры растворимости (δ) некоторых полимеров и низкомолекулярных веществ

Полимер	$\delta_{\text{пол.}}$ (МДж/м ³) ^{1/2}	Вещество	$\delta_{\text{вещ.}}$ (МДж/м ³) ^{1/2}
Политетрафторэтилен	12,7	Линейные диметил-силоксаны	10,0 ... 12,0
Полидиметилсилоксан	14,8	Алифатические фторуглероды	11,0 ... 12,5
Полиизобутилен	15,8	Ароматические фторуглероды	15,0 ... 16,0
Полиэтилен	15,7 ... 16,1	Алифатические углеводороды	14,3 ... 15,1
Натуральный каучук	16,4	Простые эфиры	15,0 ... 15,5
Изопреновый каучук	16,7	Сложные эфиры	17,4 ... 18,5
Полипропилен	16,7	Диоксан	20,2
Бутадиен-стирольный каучук	17,3 ... 17,5	Диметилфталат	21,9
Полистирол	17,8 ... 18,6	Ароматические углеводороды	18,2 ... 18,7
Бутадиен-нитрильный каучук	18,8 ... 19,4	Хлорсодержащие углеводороды	19,0 ... 19,5
Поливинилацетат	19,1	Кетоны	20,1 ... 20,3
Поливинилхлорид	19,6	Уксусная кислота	20,4
Фторкаучуки	19,7 ... 20,1	Масляная кислота	20,9
Полиметилметакрилат	19,6 ... 20,3	Проионовая кислота и Бутанол	22,1 23,3
Полиэтилентерефталат	21,9	n-Пропанол	24,3
Диацетатцеллюлоза	22,0	Этанол	26,0
Эпоксидные смолы	22,0 ... 22,4	Метанол	29,6
Полиуретаны	24,0 ... 24,4	Аммиак	32,7
Фенолоальдегидные смолы	23,5	Вода	49,0
Полиамиды	27,7 ... 29,6		
Полиакрилонитрил	26,0 ... 31,5		
Гидратцеллюлоза (целлофан)	32,8		

В табл. 36.1 приведены параметры растворимости некоторых полимеров и низкомолекулярных веществ.

Коэффициент растворимости веществ в полимерах зависит от температуры:

$$S = S_0 \exp - \left(\frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (2)$$

где S_0 — предэкспоненциальный множитель; ΔH — кажущаяся теплота растворения вещества в полимере. Теплота

$$\Delta H = -\Delta \bar{H}_{\text{конд}} + \Delta \bar{H}_{\text{смеш}}, \quad (3)$$

где $\Delta \bar{H}_{\text{конд}}$ — теплота конденсации; $\Delta \bar{H}_{\text{смеш}}$ — теплота смешения с полимером.

Различия в сорбции веществ полимерами в основном обусловлены различиями в значениях $\Delta \bar{H}_{\text{смеш}}$.

Сорбция паров воды различными полимерами приведена в табл. 36.2, коэффициенты проницаемости и диффузии воды и водных растворов кислот и солей — в табл. 36.3, 36.4.

Таблица 36.2

Сорбция паров воды полимерами при различных значениях относительного давления p/p_0

Полимер	Сорбция, г/100 г, при p/p_0				
	0,3	0,5	0,7	0,8 ... 1,0	T, К
Нитрат целлюлозы	—	1,9	2,92	3,5 (0,82)	313
Этил целлюлозы	0,44	1,22	2,08	7 ... 9	323
Полиакрилонитрил	0,47	0,77	2,2	—	298
Полидиметилсилоксан	—	0,015	0,025	0,07 (0,95)	308
Полиэтилен ($\rho = 0,923$)	Линейная изотерма			0,0062 (1,0)	298
Полиэтилметакрилат	—	0,44	0,72	2,4	323
Полиметилметакрилат	0,42	0,75	1,18	—	323
Полипропилен	Линейная изотерма			0,0071	298
Полистирол	0,019	0,032	0,048	—	298
Политетрафторэтилен	—	—	0,007	—	293
Поливиниловый спирт	4,0	8,5	18,0	>40 (0,9)	298
Поливинилхлорид	0,076	0,18	0,42	1,5 (0,9)	303

Таблица 36.3

Коэффициенты диффузии и проницаемости, энергии активации диффузии воды для различных полимеров

Полимер	T, К	p/p_0	$p \cdot 10^{15}$, моль · м м ² · с · Па	$D \cdot 10^{12}$, м ² /с при $c_{H_2O} \rightarrow 0$	E_D , кДж/моль
Нитрат целлюлозы	298	0 ... 1,0	1 350	—	—
Этилцеллюлоза	298	0,84	7 950	18	26,4
Полидиметилсилоксан	308	0,2	14 400	7 000	12
	338	0,2	11 000	10 000	12
Полиэтилен ($\rho = 0,922$)	298	0 ... 1,0	30	23	59
Полиэтилентерефталат	298	0 ... 1,0	58,6	0,39	43,5
Полипропилен ($\rho = 0,907$)	298	0 ... 1,0	17	24	69
Поливиниловый спирт	298	0,4	6,3	0,0061	58
Поливинилхлорид	303	—	—	2,3	—
Полиметилметакрилат	323	0,2	830	13	48,5
Полистирол	298	0 ... 0,8	291	—	—
Гидрохлорированный каучук	298	—	4,2	0,041	58
Полигексаметиленамид	298	0,5	134	0,097	27
	338	0,96	640	0,8	52
Фторопласт-4	298	0,4	26	—	—
	318	—	24	—	—
Фторопласт-42	298	0,4	82	—	—
	318	—	109	—	—

Таблица 36.4

Коэффициент диффузии водных растворов кислот и солей в различных полимерах

Полимер	Среда	Концентрация %	Температура К	D, м ² /с
Полиэтилен низкой плотности	Кислота азотная	98	323	$2,9 \cdot 10^{-11}$
		100	338	$9,5 \cdot 10^{-11}$
	Кислота соляная	28 ... 36	323	$8 \cdot 10^{-11}$
			298	$1,2 \cdot 10^{-16}$
	Кислота серная	10	353	$4 \cdot 10^{-15}$
293			$(6 \dots 8) \cdot 10^{-15}$	
Полипропилен	Натрий хлористый	1 ... 10	297	$2,2 \cdot 10^{-12}$
	Натрий иодистый	—	298	$7 \cdot 10^{-17}$
	Кислота серная	10	298	$7 \cdot 10^{-17}$

Полимер	Среда	Концентрация, %	Температура, К	D , м ² /с
Фторопласт-3	Кислота азотная	10	353	$5 \cdot 10^{-16}$
		98	323	$7,7 \cdot 10^{-13}$
Фторопласт-4	Натрий иодистый	—	297	$9,6 \cdot 10^{-13}$
		Кислота азотная	98	323
Натрий хлористый	1 ... 10		293	$(2 \dots 3) 10^{-15}$
	Натрий иодистый	—	297	$9,6 \cdot 10^{-13}$
Кислота серная		94	373	$2,8 \cdot 10^{-13}$
	Фторопласт-26	Натрий иодистый	—	297
Полистирол	Кислота серная	53	363	$1,5 \cdot 10^{-16}$
Полиэтилентерефталат	Кислота серная	1 ... 30	293	$1 \cdot 10^{-14}$
			303	$2 \cdot 10^{-14}$
Полиамид 12	Кислота уксусная	1 ... 30	313	$4 \cdot 10^{-14}$
			293	$3 \cdot 10^{-14}$
Полиамид 4	Натрия гидроксид	10	303	$6 \cdot 10^{-14}$
			313	$12 \cdot 10^{-14}$
Полиамид 4	Натрий хлористый	1 ... 10	293	$4 \cdot 10^{-15}$
			333	$2 \cdot 10^{-14}$
Полиамид 4	Кислота серная	1 ... 10	298	$(6 \pm 2) 10^{-14}$
		1 ... 5	298	$(1,6 \pm 0,3) 10^{-13}$
Полиамид 4	Кислота соляная	10	298	$(3,1 \pm 0,6) 10^{-13}$
		Кислота азотная	6,6 · 10 ⁻¹²	6,6 · 10 ⁻¹²
Кислота бромистоводородная	4,5 · 10 ⁻¹²			4,5 · 10 ⁻¹²
		Кислота лимонная	3,6 · 10 ⁻¹³	3,6 · 10 ⁻¹³
Кислота муравьиная	7,5 · 10 ⁻¹²			7,5 · 10 ⁻¹²
		Кислота уксусная	3,1 · 10 ⁻¹²	3,1 · 10 ⁻¹²
Кислота фосфорная	9,5 · 10 ⁻¹³			9,5 · 10 ⁻¹³
		Натрия гидроксид	1,8 · 10 ⁻¹⁴	1,8 · 10 ⁻¹⁴
Пентапласт	Кислота серная			5,0
		353	$1,5 \cdot 10^{-16}$	
Пентапласт	Кислота серная	9,8	313	$1,7 \cdot 10^{-17}$
			363	$1,0 \cdot 10^{-15}$
Пентапласт	Кислота серная	30	323	$1,4 \cdot 10^{-16}$
			353	$1,5 \cdot 10^{-15}$
Пентапласт	Кислота серная	50	323	$2,5 \cdot 10^{-16}$
			353	$2 \cdot 10^{-15}$

Продолжение табл. 36.4

Полимер	Среда	Концентрация, %	Температура, К	D , м ² /с
Пентапласт	Кислота соляная	3,5	313	$4,3 \cdot 10^{-18}$
			343	$3,8 \cdot 10^{-17}$
		5,0	323	$2 \cdot 10^{-16}$
			353	$2 \cdot 10^{-15}$
		15	323	$3 \cdot 10^{-15}$
			353	$4 \cdot 10^{-14}$
		30	323	$3 \cdot 10^{-14}$
			353	$2 \cdot 10^{-13}$

36.3. Воздействие химически активных сред

Химически активные среды подразделяются на вещества кислотного-основного характера, соли и вещества, обладающие окислительными свойствами. Каталитическое действие кислот и оснований обычно оценивается способностью среды быть донором протонов и гидроксидов.

В разбавленных растворах кислот и оснований количественной мерой каталитического действия может служить значение рН. В концентрированных растворах используют функции кислотности, определенные индикаторным методом [2]. Известно несколько функций кислотности, определяемых с помощью разных классов индикаторов. Для растворов оснований определены функции щелочности [3].

Если агрессивные среды обладают окислительным действием, то в качестве меры окислительной активности таких сред может быть использован окислительный электрохимический потенциал.

Соли, находящиеся в химически активных средах, оказывают значительное влияние на скорость старения полимерных материалов, изменяя коэффициенты активности ионов (первичный солевой эффект), увеличивая степень диссоциации слабых электролитов (вторичный солевой эффект), катализируя реакции гидролиза и сольволиза (фосфаты, сульфаты, карбонаты) по механизму бифункционального катализа.

По отношению к кислотам, основаниям и солям многоосновных кислот в принципе неустойчивы полимеры с гетероатомами в основной или боковой цепи и устойчивы

Кинетические параметры деструкции полимеров в агрессивных средах

Полимер	Среда	Температура, К	Кинетические параметры
Поли- капроамид, пленка ПК 4	Кислота со- ляная, 3,5 М (пары)	378	Кинетическая область; $k_{эф} \cdot 10^4, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$ 8,7 4,3 1,1 0,41 $E_{эф} = 82 \pm 10 \text{ кДж/моль}$ Кинетическая область
		369	
		349	
		339	
Полиэти- лентере- фталат, пленка	Вода (пары)	333 ... 448	$k_{эф} = 10^9 \exp\left(-\frac{109\,000}{RT}\right), \text{ мин}^{-1}$
Волокно	Кислота со- ляная 1 .. 7 М	343	Кинетическая область: $k_{эф} = (1,1 \pm 0,1) 10^{-6} \text{ г/(моль} \cdot \text{ч)}$ Внутренняя диффузионно- кинетическая область. Известно произведение $k_{эф} \cdot D_{\text{H}_2\text{SO}_4}^{1/2}$
Пленка		363 . 399	
Пленка и волокно	Калия гидроксид, 10 .. 35 % Натрия гидроксид, 10 .. 25 % Лития гидроксид, 3 .. 9,8 %	305 ... 363	Внешняя диффузионно-ки- нетическая область $k_{эф} = 6,4 \times$ $\times 10^6 \exp\left(-\frac{70\,000}{RT}\right), \text{ мин}^{-1}$
		Полигли- коolid, волокно	рН = 2 ... 14
Полиакри- лат, пленка	Кислота серная, 60 % Калия гидроксид, 5 ... 25 %		
		298 ... 333	Внешняя диффузионно-ки- нетическая область $k_{эф} = 6 \times$ $\times 10^2 \exp\left(-\frac{57\,000}{RT}\right), \text{ мин}^{-1}$

карбоцепные полимеры, не имеющие двойных связей в основной цепи и гетероатомов в боковых цепях.

По отношению к веществам, обладающим окислительными свойствами, в принципе неустойчивы все полимеры. Наиболее активными окислителями являются озон, кислород, пероксиды, концентрированные растворы некоторых кислот и солей.

В отличие от физически активных сред химически активные среды могут вызывать при контакте с полимерными материалами только необратимые изменения эксплуатационных свойств.

В зависимости от соотношения скоростей диффузии агрессивной среды и химической реакции в полимере процесс старения может протекать в следующих областях:

во внутренней диффузионно-кинетической (химические реакции протекают в реакционной зоне, размер которой увеличивается во времени и в конечном итоге распространяется на весь объем полимерного изделия);

в кинетической (химические реакции протекают с одинаковой скоростью в доступном объеме полимерного изделия);

во внешней диффузионно-кинетической (химические реакции протекают в тонком поверхностном слое практически постоянного размера).

При протекании процессов старения в кинетической и внутренней диффузионно-кинетической областях необходимо оценивать доступность реакционноспособных групп по отношению к агрессивным средам. В кристаллизующихся полимерах концентрация агрессивной среды в аморфных областях будет больше, чем в областях с упорядоченным расположением макромолекул; в кристаллитах агрессивные среды практически не растворяются. Доступность реакционноспособных групп зависит от природы агрессивной среды и температуры.

В табл. 36.5 приведены кинетические параметры деградации полимеров в агрессивных средах.

36.4. Химическая стойкость полимеров

Стойкость полимерных материалов к действию агрессивных сред характеризуется коэффициентом старения полимерного материала (k), представляющим собой отно-

Таблица 36.6

Изменение механических свойств стандартных образцов
полиэтилена после контакта с различными
химическими средами при температуре 293 ... 298 К

Среда	Полиэтилен	Продол- житель- ность испыта- ния, сут	$k_{\sigma p}$	$k_{\epsilon p}$
Кислота азотная: 5 %-ный раствор	Стеклонаполненный ПЭВД	42	0,99	—
		180	1,07	—
Кислота серная: 5 %-ный раствор 5 %-ный » 98 %-ный »	ПЭВД Стеклонаполненный »	42	0,87	—
		42	0,99	—
		180	1,05	0,98
		96	0,90	0,67
Кислота соляная: 10 %-ный раствор 37 %-ный »	Стеклонаполненный »	90	0,93	0,52
		30	0,98	0,91
Кислотая масляная 100 %-ная	ПЭВД	30	0,98	0,91
Кислота молочная, 40 %-ный раствор	ПЭВД	30	1,02	—
Кислота фтористоводо- родная: 5 %-ный раствор 25 %-ный » 60 %-ный » 60 %-ный » 70 %-ный » 99,8 %-ный »	ПЭВД ПЭВД ПЭВД ПЭВД ПЭВД ПЭВД	42	0,87	—
		42	0,95	—
		42	0,95	—
		180	0,99	—
		180	1,07	—
		150	0,88	—
		30	1,05	—
Кислота уксусная: 10 %-ный раствор 56 %-ный » 91 %-ный » концентрированная	ПЭВД ПЭВД ПЭВД Стеклонаполненный	180	1,02	—
		30	0,91	0,97
		30	0,79	—
		30	0,99	1,02
Натрия гидроксид. 1 %-ный раствор 3 %-ный » 40 %-ный »	ПЭВД ПЭВД ПЭВД	30	0,96	—
		30	0,90	0,90
		30	0,90	0,90
Аммиак водный: 10 %-ный раствор 10 %-ный »	Стеклонаполненный ПЭВД	7	0,47	—
		30	0,96	—

Продолжение табл. 36.6

Среда	Полиэтилен	Продолжительность испытания, сут	$k_{\sigma p}$	$k_{e p}$
Натрий хлористый, 26 %-ный раствор	ПЭНД	30	0,92	0,95
Натрий углекислый, 3 %-ный раствор	ПЭНД	30	0,96	—
Каля перманганат, концентрированный раствор	ПЭНД	30	1,09	—
Вода дистиллированная	ПЭНД	4	1,04	1,19
Ацетон	Стеклонаполненный	42	0,90	—
	ПЭВД	30	0,72	0,88
Бензол	ПЭВД	30	0,63	0,64
Бензин	ПЭВД	30	0,67	0,74
	ПЭНД	30	0,86	—
	Стеклонаполненный	7	0,75	—
Гептан	»	7	0,81	—
Гексафторбензол	»	20	0,70	—
Глицерин	ПЭВД	145	0,97	1,05
Ксилол	ПЭВД	30	0,87	0,84
Крезол	ПЭВД	145	1,08	—
Масло:				
льняное	Стеклонаполненный	7	0,97	—
моторное	»	7	0,98	—
трансформаторное	»	30	0,98	0,90
минеральное	ПЭНД	40	0,98	—
растительное	ПЭНД	30	0,97	—
Моноэтиланилин	ПЭВД	180	1,10	—
Спирт:				
метиловый	Стеклонаполненный	7	0,93	—
этиловый (50 %-ный раствор)	ПЭНД	30	1,00	0,75
Терпентин	ПЭНД	30	0,82	—
Толуол	ПЭВД	30	0,56	0,60
Углерод четыреххлористый	ПЭВД	30	0,52	0,57

Продолжение табл. 36.6

Среда	Полиэтилен	Продолжительность испытания, сут	$k_{\sigma p}$	$k_{\epsilon p}$
Формальдегид, 40 %-ный раствор	ПЭВД	30	0,92	0,95
Хлороформ	ПЭВД	30	0,86	0,97
Этиленгликоль	Стеклонаполненный	7	0,97	—
Эфир диэтиловый	ПЭВД	30	0,62	0,60

Таблица 36.7

Изменение массы и механических свойств стандартных образцов полиамида 6 после контакта с различными химическими средами

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, ч	$\frac{\Delta m}{m_0}$, %	$k_{\sigma T}$	$k_{\sigma p}$	$k_{\epsilon p}$	$k_{\sigma H}$
Вода дистиллированная	293	2 400	8,10	0,5	0,7	0,9	—
	293	6 000	—	0,5	0,5	0,7	—
	323	6 000	6,50 *	0,6	0,4	0,5	—
	343	720	—	0,6	0,5	0,5	—
Натрий хлористый, 10 %-ный раствор	293	6 000	8,00	0,6	0,9	1,1	—
Кислота азотная, 40 %-ный раствор	293	4 200	—	0,5	0,3	0,2	—
Натрия гидроксид, 1 %-ный раствор	293	7 200	9,00 *	0,6	0,8	1,0	—
	293	18 000	—	0,5	0,6	0,9	—
	323	3 600	7,80 *	0,7	0,6	0,4	—
	343	3 600	6,50 *	0,7	0,6	1,1	—
Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор	293	7 200	6,70 *	0,6	0,8	1,0	—
	293	18 000	—	0,5	0,7	0,9	—
	323	3 600	5,00 *	0,8	0,7	1,0	—
	343	3 600	4,50 *	0,7	0,4	0,6	—

Продолжение табл. 36.7

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, ч	$\frac{\Delta m}{m_0}$, %	k_{σ_T}	k_{σ_P}	k_{ϵ_P}	k_{σ_H}
Аммиак водный, 10 %-ный раствор	293	7 000	—	0,6	0,8	1,0	—
			—	0,6	0,8	1,0	—
Гептан нормальный эгалонный	293	7 000	1,00 **	1,2	1,0	0,9	—
	323	4 800	-1,20	1,4	0,8	0,8	—
	343	2 400	-2,40	1,6	0,7	0,4	—
Углерод четыреххлористый	293	3 600	1,00 **	1,2	1,9	0,7	—
	323	3 600	-1,50 *	1,7	0,6	0,1	—
Бензол	293	3 600	2,80 *	0,8	1,0	1,1	—
	293	14 000	—	0,8	0,9	1,0	—
	323	2 400	-1,20	1,0	0,9	1,0	—
	343	3 600	-1,10	1,5	0,6	0,4	—
Бензин автомобильный	293	700	2,50 **	1,0	0,9	1,0	—
	323	2 400	-1,60 *	1,4	0,8	0,5	—
	343	3 000	-2,00 *	1,6	0,7	0,4	—
Керосин тракторный	293	3 600	1,00 **	1,2	1,0	1,0	—
	293	17 000	—	0,9	0,9	1,0	—
	323	4 800	-1,40 *	1,2	0,8	0,9	—
	343	3 000	-2,00 **	1,5	0,8	0,7	—
Минеральное масло	293	17 000	1,50 **	0,7	0,9	1,0	—
	323	4 800	-1,00 *	1,0	0,9	1,0	—
	343	2 400	-1,00 *	1,0	0,9	0,9	—
Нафтил, жидкая фаза	293	2 160	—	—	0,97	0,86	—
Синтин, жидкая фаза	293	2 160	—	—	0,91	—	—
Газообразный оксид, давление 25 МПа	323	360	—	—	1,16	1,24	0,89
Фреон-113	293	240	—	—	1,17	0,54	1,15
Триэтилбор	293	240	—	—	0,89	0,92	1,61

* Продолжительность испытаний для определения данного показателя 2400 ч.

** То же, 4800 ч.

Изменение массы и механических свойств стандартных образцов полиамида 610 после контакта с различными химическими средами

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, ч	$\Delta m/m_0$, %	$k_{\sigma T}$	$k_{\sigma P}$	$k_{\epsilon P}$
Вода дистиллированная	293	6 000	4,00	0,6	0,9	1,0
	323	6 000	3,50	0,8	0,6	0,8
	353	1 200	2,70	0,8	0,8	1,0
		4 300	2,70	0,8	0,6	0,7
		970	2,81	0,8	0,7	0,8
1 680	2,75	0,8	0,7	0,8		
Натрий хлористый, 10 %-ный раствор	293	4 000	3,00	0,7	1,0	0,8
Кислота азотная, 10 %-ный раствор	293	4 800	—	0,4	0,2	0,1
Кислота серная, 3 %-ный раствор	293	2 500	1,50 *	0,8	0,9	1,0
		5 000	—	0,7	0,8	1,0
		1 600	—	—	0,4	0,1
Кислота соляная, 10 %-ный раствор	293	5 000	3,50 *	0,5	0,4	0,2
Кислота уксусная, 5 %-ный раствор	293	5 000	12,00	0,5	0,8	1,0
Кислота уксусная, 50 %-ный раствор	293	2 400	21,80	0,5	0,5	0,7
Кислота уксусная, концентрированная	293	1 440	21,80	0,4	0,3	0,1
Кислота серная, 1,5 %-ный раствор	293	1 300	—	0,6	0,8	0,9
		4 550	—	0,6	0,4	0,3
Натрия гидроксид, 1 %-ный раствор	293	8 000	1,10 **	0,8	0,9	1,0
Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор	293	8 000	1,60 **	0,8	0,8	0,9
Натрия гидроксид, 50 %-ный раствор	293	9 000	—	1,4	0,9	0,9
Аммиак водный, 10 %-ный раствор	293	7 500	2,70 *	0,8	0,9	1,0
Бензол	293	9 000	1,50	0,9	0,9	1,0
Бензин автомобильный	293	15 000	0,25	0,9	1,0	1,0

Продолжение табл. 36.8

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, ч	$\Delta m/m_0, \%$	k_{σ_T}	k_{σ_P}	k_{ϵ_P}
Керосин тракторный	293	7 000	0,90 **	1,2	1,0	1,0
Масло минеральное	293	15 000	0,20 **	1,2	0,9	0,8
Нафтил, жидкая фаза	293	2 160	—	—	0,96	0,88
Синтин, жидкая фаза	293	2 160	—	—	0,86	0,78

* Продолжительность испытания для определения данного показателя 2400 ч.

** То же, 4800 ч.

Таблица 36.9

Изменение твердости, разрушающего напряжения при статическом изгибе и ударной вязкости стандартных образцов полиамида 610

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, ч	k_H	k_{σ_H}	k_A
Вода дистиллированная	353	1800	0,5	0,5	0,7
	367	1800	0,6	0,6	0,7
Кислота серная, 10 %-ный раствор	293	720	0,6	0,6	0,8
	333	900	0,4	0,3	р
Кислота серная, 15 %-ный раствор	293	2900	0,7	0,6	0,9
Кислота соляная, 10 %-ный раствор	293	2900	0,6	0,5	р
Кислота азотная, 20 %-ный раствор	293	2900	0,5	0,4	р
Кислота уксусная, 50 %-ный раствор	293	2900	0,4	0,3	0,5
Кислота уксусная, концентрированная	293	2500	0,3	0,2	р

Изменение массы и механических свойств стандартных образцов стеклонаполненного полиамида марки ПА 610-1-108 после контакта с различными химическими средами

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, ч	$\Delta m/m_0$, %	k_A	k_{σ_H}	k_{σ_P}	k_H
Кислота серная, 15 %-ный раствор	293	1 220	0,95	1,0	0,7	0,8	1,0
		2 160	2,10	0,9	0,8	0,8	0,9
Кислота серная, 10 %-ный раствор	333	240	1,20	0,4	0,6	0,8	0,7
		1 220	1,00	0,8	0,5	0,2	0,6
Кислота соляная, 10 %-ный раствор	293	1 220	0,57	0,4	0,7	0,8	0,7
	333	1 220	—	0,2	0,2	0,1	0,3
Кислота фосфорная, 44 %-ный раствор	293	1 220	0,74	1,0	0,8	0,8	1,0
		21 160	1,60	1,1	0,7	0,9	0,8
Кислота азотная, 20 % ный раствор	293	960	1,57	0,5	0,5	0,7	0,7
		2 160	2,46	0,5	0,4	0,5	0,6
Кислота уксусная, 50 %-ный раствор		960	3,60	1,3	0,6	0,8	0,7
		2 160	7,80	1,4	0,5	0,7	0,6
Спирт этиловый гидролизный высшей очистки, 96 %-ный раствор	313	1 100	5,24	1,4	0,5	0,7	0,6
		2 160	5,75	1,5	0,5	0,7	0,6
Спирт этиловый гидролизный высшей очистки, 50 %-ный раствор	313	1 100	4,67	1,3	1,0	0,7	0,6
		2 160	3,60	1,4	1,0	0,7	0,6
Спирт изопропиловый	313	1 130	1,32	1,1	0,8	0,9	0,8
		2 160	1,60	1,0	0,7	0,9	0,9
Углерод четыреххлористый	343	1 220	0,53	0,5	0,9	0,5	1,0
		2 160	0,96	0,5	0,9	1,0	1,0

Продолжение табл 36.10

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, ч	$\Delta m/m_0$, %	k_A	$k_{\sigma_{II}}$	k_{σ_P}	k_H
Бензол	313	1 130	0,46	1,0	0,9	1,0	0,7
		2 160	0,49	1,0	0,9	1,0	1,0
Гептан	313	1 100	0,43	1,1	0,8	0,9	0,8
		2 160	0,20	0,9	0,9	1,0	0,8
Керосин тракторный	343	1 220	-0,44	1,0	0,9	1,1	1,0
		2 160	-0,33	1,0	0,8	1,2	1,1
Бензин автомобильный	343	1 220	0,41	1,0	0,9	1,0	0,9
		2 160	0,98	1,0	1,0	1,1	1,0
Дизельное топливо	343	1 220	-0,14	1,0	1,0	1,1	0,9
		2 160	-0,08	1,0	0,9	1,1	1,0
Масло минеральное	313	1 130	0,02	1,0	0,9	1,0	0,7
		2 160	-0,05	1,0	0,9	1,0	1,0

Таблица 36.11

Изменение массы и механических свойств стандартных образцов графитонаполненного полиамида марки ПА 610-1-103 после контакта с различными химическими средами

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, ч	$\Delta m/m_0$, %	k_A	$k_{\sigma_{II}}$	k_{σ_P}	k_H
Вода дистиллированная	293	720	0,86	0,9	0,9	0,9	1,1
		2160	1,21	0,9	1,0	1,1	1,2
	343	720	2,30	0,9	0,6	0,9	0,6
		2160	2,30	1,3	0,6	0,8	0,8
	371	720	2,47	—	1,3	0,8	0,5
		2100	—	—	0,4	0,6	0,8
Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор	293	720	0,54	1,0	0,8	0,9	1,1
		2160	0,92	1,0	1,0	1,1	1,2

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания ч	$\Delta m/m_0$, %	k_A	$k_{\sigma_{II}}$	k_{σ_P}	k_H	
Калия гидроксид, 10 % ный раствор	293	720	0,65	1,1	0,7	0,9	1,1	
		2160	1,05	1,1	1,0	1,1	1,2	
Натрия гидроксид, 25 %-ный раствор	293	720	0,23	0,9	0,9	1,0	1,1	
		2160	0,40	1,0	1,1	1,1	1,2	
Натрия гидроксид, 45 %-ный раствор	293	720	-0,15	0,9	1,0	1,1	1,1	
		2160	-0,17	0,9	1,1	1,1	1,3	
Калия гидроксид, 25 %-ный раствор	293	720	0,45	0,9	0,9	0,9	1,0	
		2160	0,71	0,8	1,0	1,1	1,2	
Калия гидроксид, 45 %-ный раствор	293	720	0,07	1,0	0,9	1,0	1,1	
		2160	0,14	0,8	1,0	1,1	1,2	
Калия гидроксид, 45 %-ный раствор	343	1440	0,36	0,9	1,1	1,2	1,1	
Кислота серная, 15 %-ный раствор	293	720	1,06	—	0,9	1,1	—	
		2160	1,61	—	0,6	0,9	0,8	
		313	720	1,69	—	0,7	0,9	—
Кислота серная, 15 %-ный раствор	313	2160	2,25	—	0,6	0,8	0,9	
Кислота соляная, 10 % ный раствор	293	720	0,47	—	0,9	1,0	—	
		2160	0,77	—	0,7	0,9	0,9	
		333	480	3,75	—	0,6	1,0	0,9
		960	Разрушение	—	—	—	—	
Кислота азотная, 20 %-ный раствор	293	720	4,25	—	0,6	0,9	—	
		2160	6,33	—	0,5	0,5	0,9	
		313	720	5,77	—	0,5	0,5	—
		2160	—	—	0,2	0,1	0,6	
Кислота фосфорная, 44 %-ный раствор	293	720	0,89	—	0,9	1,1	—	
		2160	1,46	—	0,7	0,9	1,0	

Продолжение табл 36 11

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания ч	$\Delta m/m_0$, %	k_A	k_{σ_H}	k_{σ_P}	k_H
Кислота уксусная, 50 %-ный раствор	293	720	4,62	—	0,6	0,6	0,9
		2160	7,48	—	0,4	0,7	0,8
Спирт этиловый гидролизный высшей очистки, 96 %-ный раствор	293	720	3,03	—	0,5	0,7	0,9
	313	2160	6,34	—	—	—	—
	313	2160	7,92	—	0,3	0,7	0,5
Спирт этиловый гидролизный высшей очистки, 50 %-ный раствор	293	720	3,16	—	0,5	0,7	0,8
		2160	5,20	—	0,4	0,7	0,8
	313	2160	5,05	—	0,4	0,7	0,7
Углерод четыреххлористый	293	2160	-0,07	—	0,8	1,1	1,2
	343	2160	1,15	—	0,9	0,9	1,1
Бензол	293	2160	1,70	—	0,7	1,0	1,0
	313	2160	0,73	—	0,6	1,0	1,1
Ацетон	293	2160	0,38	—	0,7	1,0	1,1
Гептан	313	2160	0,39	—	0,8	1,0	1,0
Бензин автомобильный	293	2160	-0,03	—	0,8	1,1	1,1
	343	2160	1,03	—	0,9	0,9	1,1
Керосин тракторный	293	2160	0,06	—	0,8	1,0	1,1
	343	2400	-0,25	—	0,9	1,0	1,1
Дизельное топливо	293	2160	-0,01	—	0,8	1,1	1,1
	343	2400	-0,07	—	0,9	1,0	1,1
Минеральное масло	293	2160	-0,04	—	0,9	1,0	1,1
	313	2160	0,05	—	0,9	1,1	1,2

**Изменение массы и механических свойств
стандартных образцов литьевого полиэтилентерефталата
после контакта с различными химическими средами**

Среда	Тем- пера- тура К	Продол- житель- ность испыта- ния, ч	$\Delta m/m_0$ %	k_A	k_{σ_H}	k_{σ_P}
Вода дистилли- рованная	293	720	0,36	1,2	1,0	0,9
	373	2160 720	0,64 2,20	2,1	0,9 Разру- шение	0,9
Кислота серная, 10 %-ный раствор	293	1056	0,43	0,9	1,0	0,6
		2160	0,52	2,0	1,0	0,8
	313	1440	0,53	1,0	1,2	0,5
	353	1440	0,63	0,7	1,0	0,7
Кислота серная, 40 %-ный раствор	293	1056	0,27	1,5	1,0	0,6
		2160	0,34	1,2	—	0,6
	313	1440	0,14	1,0	1,0	0,7
	333	1440	—0,10	0,7	—	0,6
Кислота серная, 80 %-ный раствор	313	1440	—0,30	0,8	—	0,6
Кислота соляная, 10 %-ный раствор	293	2140	0,39	0,9	—	0,6
		720	0,51	0,4	0,6	0,5
		1440	0,52	—	0,4	0,2
	333					
Кислота соляная, 32 %-ный раствор	293	2140	0,07	0,5	0,6	0,4
Кислота фосфор- ная, 44 %-ный раствор	293	768	0,26	1,1	1,1	0,8
		1968	0,34	1,2	Прогн 1,1	0,6
	333	1440	0,39	1,2		0,6
Кислота уксу- сная, 50 %-ный раствор	293	768	0,33	1,4	1,0	0,8
		1920	0,48	1,1	—	0,7
	333	1440	1,03	0,4	1,0	0,6
Кислота азотная, 20 %-ный раствор	293	768	0,29	0,9	1,1	0,5
		1920	0,40	0,8	1,0	0,6

Продолжение табл 36 12

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, ч	$\Delta m/m_0, \%$	k_A	k_{σ_H}	k_{σ_P}
Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор	293	720 1920	-3,30	0,5	0,8	0,9
				Разрушение		
Калия гидроксид, 25 %-ный раствор	293	288	-4,80	0,42	1,0	0,7
Калия гидроксид, 15 %-ный раствор	293	168		Разрушение		
Спирт этиловый гидролизный высшей очистки, 96 %-ный раствор	293	720 2160	0,09 0,14	1,0 0,9	0,9 0,8	0,8 1,1
Спирт этиловый гидролизный высшей очистки, 50 %-ный раствор	293	720 2160	0,30 0,31	0,8 0,5	1,0 0,9	1,0 1,0
Толуол	293	2160	0,43	1,5	0,9	1,1
Углерод четыреххлористый	293	2160	0,04	1,4	1,0	1,1
Ацетон чистый	293	2160	1,2	1,0	0,9	1,0
Бензин	293	2160	0,02	1,6	0,9	0,9
Керосин	293	2160	0,04	1,8	0,9	0,9
Дизельное топливо	293	2160	0,03	1,2	0,9	0,9
Минеральное масло	293	2160	0,02	1,2	0,9	0,9

Таблица 36.13

**Изменение механических свойств стандартных образцов
полиформальдегида после контакта
с различными химическими средами**

Среда	Темпе- ратура, К	Продол- житель- ность испыта- ния, сут	k_{σ_p}	k_E
Кислота азотная, 10 %-ный раствор	300	275	Разрушается	
Кислота серная:				
1 %-ный раствор	308	316		»
30 %-ный »	300	180		»
Кислота соляная, 10 %-ный раствор	300	90		»
Кислота фосфорная, 10 %-ный раствор	333	90		»
Кислота уксусная, 5 %-ный раствор	300	365	1,00	0,88
Вода дистиллированная	333	275	1,02	0,82
Натрия гидроксид, 10 %-ный раствор	300	365	1,02	0,60
Кальция гидроксид, 10 %-ный раствор	333	275	1,01	0,94
Натрия гипохлорид, 9 %-ный раствор	333	275	1,00	1,05
Калия перманганат, 10 %-ный раствор	333	275	1,00	0,86
Натрия тиосульфат, 26 %-ный раствор	333	275	0,82	0,69
Аммоний хлористый 10 %-ный раствор	336	275	1,02	0,84
Литий хлористый, 43 %-ный раствор	333	275	1,00	0,98
Натрий хлористый, 10 %-ный раствор	300	365	1,03	1,20
Анилин	333	275	0,88	0,33
Ацетон	300	365	0,95	0,68
Бензин	323	365	0,93	—
	298	90	0,95 ...	0,90 ...
			1,01	1,02
Бензол	333	275	0,89	0,51
Гексан	333	275	0,96	0,91
Диметилформамид	333	275	1,01	0,23
Диоксан	333	275	0,87	0,41
Керосин	333	275	1,00	0,96
Масляный альдегид	333	275	0,88	0,51
Пиридин	333	275	0,43	0,91

Продолжение табл. 36.13

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, сут	k_{σ_p}	k_E
Спирт:				
изоамиловый	333	275	0,96	0,68
метиловый	333	275	0,90	0,59
этиловый	300	365	0,95	0,67
Толуол	296	90	0,93	0,55
	323	365	0,93	—
	300	365	0,97	0,86
Углерод четыреххлористый	323	365	0,95	—
Фенол	333	90	Разрушается	
Этилацетат	296	365	0,93	0 60

Таблица 36.14

Изменение механических свойств стандартных образцов полиметилметакрилата после контакта с различными химическими средами при температуре 293 ... 298 К

Среда	Продолжительность испытания, сут	k_{σ_p}	k_{σ_H}
Кислота азотная:			
7 %-ный раствор	30	0,79	—
40 %-ный »	80	0,62	—
Кислота серная, 30 %-ный раствор	180	0,95	—
Кислота масляная, 100 %-ная	30	—	0,96
Кислота молочная, 40 %-ный раствор	30	—	0,92
Кислота уксусная, 10 %-ный раствор	30	—	0,88
Аммиак водный, 10 %-ный раствор	30	—	0,93
Натрия гидроксид, 8 %-ный раствор	30	—	0,98
Водорода пероксид, 50 %-ный раствор	180	—	0,44
Калия перманганат, 6 %-ный раствор	30	0,67	—
Вода дистиллированная	180	0,98	—
Бензин	40	—	0,98
Масло минеральное	30	—	1,02
Спирт этиловый, 50 %-ный раствор	40	—	0,95
Формальдегид, 37 %-ный раствор	30	—	1,02

Таблица 36 15

**Изменение механических свойств стандартных образцов
поливинилхлорида после контакта с различными
химическими средами**

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, сут	k_{σ_p}	k_{e_p}
Кислота азотная:				
40 %-ный раствор	293	90	1,02	0,72
	313	90	1,14	0,31
50 %-ный »	293	42	0,90	0,38
	333	42	1,05	0,10
70 %-ный »	293	180	0,98	—
Кислота серная:				
10 %-ный раствор	293	7	1,00	—
30 %-ный »	293	180	1,00	—
40 %-ный »	313	104	1,15	0,72
	333	104	1,30	2,50
60 %-ный »	333	104	1,38	3,50
80 %-ный »	293	90	1,06	0,65
98 %-ный »	293	180	1,02	—
Кислота соляная:				
10 %-ный раствор	293	7	0,99	—
30 %-ный »	293	44	0,95	1,50
Кислота фтористоводородная:				
60 %-ный раствор	293	180	0,78	—
70 %-ный »	293	180	0,82	—
Кислота масляная, 100 %-ная	293	30	1,01	—
Кислота молочная, 40 %-ный раствор	293	30	0,98	—
Кислота иодистоводородная:				
9 %-ный раствор	333	40	1,04	—
45 %-ный »	333	40	0,98	—
Кислота каприловая	373	7	0,58	—
Кислота муравьиная, 5 %-ный раствор	373	7	0,94	—
Кислота уксусная:				
10 %-ный раствор	373	30	1,00	—
15 %-ный »	373	7	0,94	—
Аммиак водный, 10 %-ный раствор	293	7	0,97	—

Продолжение табл. 36.15

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, сут	$k_{\sigma p}$	$k_{\epsilon p}$
Вода дистиллированная	293	40	0,90	0,18
	293	90	1,00	0,56
Натрия гидроксид: 8 %-ный раствор 20 %-ный »	293	30	0,95	—
	293	90	1,02	0,85
	313	90	1,05	0,71
Натрий углекислый, 3 %-ный раствор	293	30	0,98	—
Калий перманганат, 6 %-ный раствор	293	30	0,98	—
Водорода пероксид, 50 %-ный раствор	293	180	1,02	—
Бензин	293	40	0,98	—
Гептан	293	7	0,99	—
Масло: растительное льняное минеральное моторное	293	30	0,88	—
	293	7	0,98	—
	293	30	1,00	—
	293	7	0,92	—
Спирт метиловый	293	7	0,99	—
Спирт этиловый: 50 %-ный раствор 96 %-ный »	293	30	0,98	—
	293	45	0,91	—
	373	7	0,64	—
Толуол	293	30	0,09	—
Формальдегид, 37 %-ный раствор	293	30	0,89	4,80
Фреон-12	338	90	1,05	0,71
Фреон-21	293	123	0,25	5,5
Фреон-22	293	244	0,36	4,7
	338	7	0,45	—
Фреон-113	293	330	0,88	1,65
Этиленгликоль	293	7	1,01	—
Этилацетат	373	7	Разрушается	

Таблица 36.16

Изменение механических свойств стандартных образцов фторопласта-3М после контакта с различными химическими средами

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, сут	k_{σ_p}	k_{e_p}	k_{σ_H}	$k_{\sigma_{сж}}$
Нафтил, жидкая среда	293	358	1,08	0,92	1,00	1,02
		716	—	—	0,97	1,08
Топливо Т-1	323	358	1,09	0,89	1,01	1,20
		716	—	—	1,07	1,05
Синтин, жидкая фаза	293	358	1,07	1,87	1,01	1,04
		716	—	—	1,01	1,06
	323	358	1,06	2,02	1,03	1,04
		716	—	—	1,04	1,06
Кислота серная, 96 %-ный раствор	323	35	1,04	1,57	—	—
Кислота фтористоводородная, 70 %-ный раствор	323	35	1,03	0,63	—	—

Таблица 36.17

Изменение массы и механических свойств стандартных образцов фторопласта-4 после контакта с различными химическими средами

Среда	Температура, К	Продолжительность испытания, сут	$\Delta m/m_0, \%$	k_{σ_p}	k_{e_p}
Кислота соляная, 30 %-ный раствор	293	44	—	0,89	0,75
	323	44	—	0,89	0,75
Аммиак (газ, при давлении 1 МПа)	323	10	—	0,82	0,76
		253	10	—	0,82
Аммиак (жидкий, при давлении 1 МПа)	253	10	—	0,82	0,87
		373	46	—	0,79
Дихлорбензол	293	20	—	0,78	—
		323	20	—	1,00
Гептил	323	180	0,05	0,82	0,71
		358	0,07	0,75	0,63
Амил, жидкая фаза	323	1125	3,5	0,96	1,64
		812	3,2	1,00	1,28
		358	0,06	0,71	0,78
Топливо Т-1	323	358	0,06	0,71	0,78
Фреон-21	273 ... 303	123	—	1,02	0,91
Фреон-22	283 ... 313	244	—	1,05	1,16
Фреон-118	298 ... 303	80	—	0,98	0,91
		293 ... 303	330	—	1,02
Фреон-142	233 ... 293	131	—	0,96	1,01

Таблица 36.18

Изменение механических свойств стандартных образцов
АВС-пластика после контакта с различными
химическими средами при температуре 293 ... 298 К

Среда	Продолжи- тельность испытания, сут	k_{σ_p}	k_H
Кислота серная:			
30 %-ный раствор	180	0,95	—
80 %-ный »	30	—	0,90
98 %-ный »	120	0,93	1,05
Кислота фтористоводородная, 60 %-ный раствор	120	0,99	—
Кислота масляная, 100 %-ная	30	—	0,89
	180	—	0,79
Кислота молочная:			
10 %-ный раствор	180	—	0,40
40 %-ный »	30	0,71	—
Кислота уксусная:			
3 %-ный раствор	42	0,94	1,01
10 %-ный »	30	1,02	—
Кислота щавелевая, 10 %-ный раствор	180	—	0,86
Аммиак водный, 10 %-ный раствор	30	—	0,83
	180	—	0,77
Натрия гидроксид:			
3 %-ный раствор	42	0,94	1,00
40 %-ный »	180	—	—
Каля перманганат, концентрированный раствор	180	—	0,76
Натрий хлористый	42	0,93	1,10
Натрий углекислый, 3 %-ный раствор	30	0,95	—
	180	—	0,96
Вода дистиллированная	42	0,95	1,00
Водорода пероксид:			
10 %-ный раствор	180	—	0,81
30 %-ный »	180	—	0,89
50 %-ный »	180	1,03	—
Бензин	180	—	1,00
Глицерин	180	—	0,98
Масло минеральное	180	—	1,02
Спирт этиловый	180	—	0,80
Формальдегид, 10 %-ный раствор	180	—	0,91

**Акцепторы агрессивных сред,
применяемые в различных полимерах**

Полимер	Агрессивная среда, образующаяся при термической деструкции	Акцептор агрессивной среды
Поливинилхлорид	Хлористый водород	Оловоорганические соединения, соли свинца, соли жирных кислот металлов I и II групп, эфиры фосфорной кислоты
Поликсиметилен	Формальдегид, муравьиная кислота	Амины, нитрилы, дициандиамин
Поликарбонат	Карбоновые кислоты	Моно- и поликарбамиды

шение контролируемого показателя свойств полимерного материала после контакта образцов со средой к этому показателю до погружения образца в агрессивную среду.

В табл. 36.6 ... 36.18 приведены коэффициенты старения для различных полимерных материалов по следующим показателям свойств: разрушающее напряжение при растяжении (σ_p), разрывное удлинение при растяжении (ϵ_p), разрушающие напряжения при сжатии ($\sigma_{сж}$) и изгибе (σ_n), модуль упругости (E), ударная вязкость (A), твердость (H), масса (m) [1 ... 5].

Используются несколько способов увеличения химической стойкости полимерных материалов, основанных на следующих принципах:

увеличение концентрации или доступности химически нестойких связей в полимере (увеличение степени кристалличности; введение химически стойких наполнителей; химическая модификация макромолекул путем введения заместителей, стерически затрудняющих подход компонентов агрессивной среды и химически нестойких связей);

уменьшение концентрации компонентов агрессивной среды в полимере (нанесение на поверхность изделий покрытий, стойких к данной агрессивной среде и растворяющих компоненты агрессивной среды в очень малых концентрациях; введение в материал акцепторов агрес-

сивной среды), образующихся при термической деструкции.

В табл. 36.19 приведены акцепторы агрессивных сред, применяемых в различных полимерах.

Список литературы

1. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981.
2. Гамметт Л. Основы физической органической химии. М.: Химия, 1972.
3. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979.
4. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов. Л.: Химия, 1975.

Глава 37

Механохимия и защита полимеров при нагрузках

37.1. Основные понятия, определения и классификация

Механохимия изучает химические превращения веществ, происходящие под действием механических сил.

Воздействие на твердое тело механической энергии вызывает различные процессы и явления, которые можно условно разделить на первичные и вторичные. Последствием их является изменение свойств твердого тела [1].

Механохимия полимеров — сравнительно новая, оригинальная область исследований. Было обнаружено, что элементарный акт механического воздействия на полимеры сопровождается целым рядом физических явлений: люминесценцией, электронной эмиссией, изменением окрашивания, акустическими и другими изменениями (рис. 37.1).

Механохимические процессы имеют большое значение в производстве резинотехнических изделий, бумаги, картона, искусственной кожи, текстиля, лаков и красок, при химической переработке полимеров.

Было установлено, что даже при сравнительно небольших деформациях полимеров в процессе их эксплуа-

сивной среды), образующихся при термической деструкции.

В табл. 36.19 приведены акцепторы агрессивных сред, применяемых в различных полимерах.

Список литературы

1. Воробьева Г. Я. Химическая стойкость полимерных материалов. М.: Химия, 1981.
2. Гамметт Л. Основы физической органической химии. М.: Химия, 1972.
3. Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979.
4. Сухотин А. М., Зотиков В. С. Химическое сопротивление материалов. Л.: Химия, 1975.

Глава 37

Механохимия и защита полимеров при нагрузках

37.1. Основные понятия, определения и классификация

Механохимия изучает химические превращения веществ, происходящие под действием механических сил.

Воздействие на твердое тело механической энергии вызывает различные процессы и явления, которые можно условно разделить на первичные и вторичные. Последствием их является изменение свойств твердого тела [1].

Механохимия полимеров — сравнительно новая, оригинальная область исследований. Было обнаружено, что элементарный акт механического воздействия на полимеры сопровождается целым рядом физических явлений: люминесценцией, электронной эмиссией, изменением окрашивания, акустическими и другими изменениями (рис. 37.1).

Механохимические процессы имеют большое значение в производстве резинотехнических изделий, бумаги, картона, искусственной кожи, текстиля, лаков и красок, при химической переработке полимеров.

Было установлено, что даже при сравнительно небольших деформациях полимеров в процессе их эксплуа-

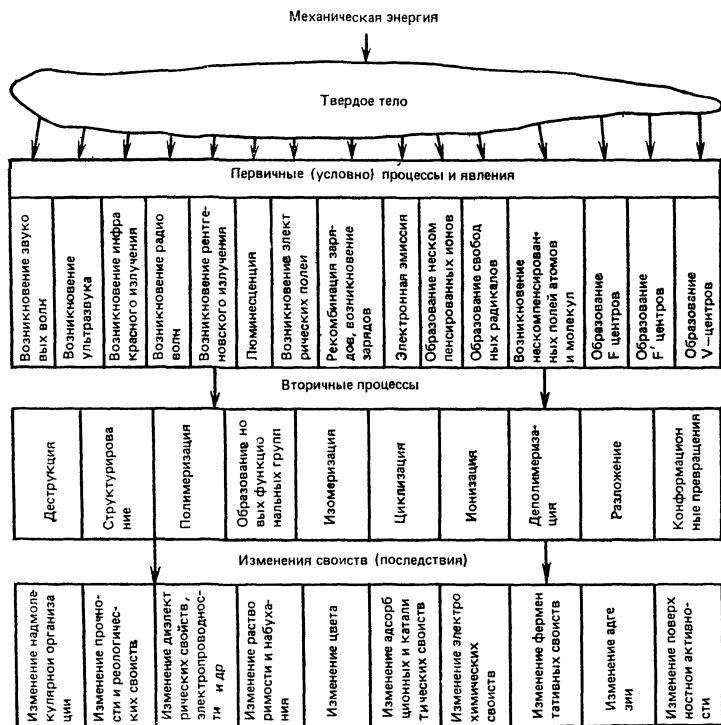


Рис. 37.1. Схема превращения механической энергии в твердом теле

тации возможен эффект механокрекинга — разрыв полимерных цепей. При интенсивных механических воздействиях на полимерные композиции возможны образования высокоактивных частиц — свободных радикалов. Таким образом, наложение механического фактора может стимулировать процессы полимеризации, сополимеризации, структурирования или деструкции при низких температурах.

Механохимические процессы различаются по источнику сил, инициирующих эти процессы, природе исходных объектов, механизму инициирования, направленности превращений и конечным продуктам реакций.

Классификация механохимических процессов по источнику действия сил представлена в табл. 37.1, по природе

Таблица 37.1

Классификация механохимических процессов по источнику механических сил

Воздействия, вызывающие механический процесс	Фактор механического воздействия	Характеристика частоты воздействия	Сопутствующие эффекты, влияющие на процесс
Одноосная деформация	Сдвиг и растяжение макроцепей с обрывом	Низкочастотное	Электризация и эмиссия в расширяющихся дефектах; ИК-излучение
Вальцевание, перетиранье, экструзия, перемешивание, продавливание через отверстия	Сдвиг; потоки с градиентом скоростей	В основном низкочастотное; при перемешивании растворов может быть и высокочастотное	Выделение тепла; электронная эмиссия; электризация; возникновение зарядов; при скоростном перемешивании возможна кавитация
Дробление, измельчение, все виды ударного диспергирования твердых тел	Удар; распространение ударных волн в твердых телах; возникновение дефектов, трещин, плоскостей раскола	В основном высокочастотное	Выделение тепла; электронная эмиссия; электризация; возникновение зарядов полей; люминесценция; возникновение дефектов, полостей активных центров, свободных радикалов, ионов; возникновение жестких излучений и радиоволн
Ультразвуковое облучение растворов и дисперсий	Высокочастотные колебания; потоки с высокими градиентами скоростей	Высокочастотное	Кавитационные полости с поверхностными зарядами; электроразряды в полостях, выделение тепла, возникновение ударных волн; люминесценция

Воздействия, вызывающие механический процесс	Фактор механического воздействия	Характеристика частоты воздействия	Сопутствующие эффекты, влияющие на процесс
Давление набухания и осмотическое давление	Неравномерное натяжение и перенапряжения на участках перепутанных или сшитых цепей за счет неравномерного поглощения растворителя с изменением объема. Натяжение цепей под действием осмотического давления	Низкочастотное	Взаимодействие с растворителем, изменяющим энергию связи в цепях, образование свободных радикалов, ионов и т. д.
Фазовые превращения. кристаллизация, замораживание растворов полимеров (криолиз)	Дискретное изменение удельного объема и возникновение напряжений на участках цепей по границе раздела областей с различной плотностью упаковки	»	То же
Электрогидравлический эффект в растворах и дисперсиях	Ударные волны в жидкой среде; кавитация	Высокочастотное	Выделение тепла; электроразряды, эмиссия, ионизация среды; световое излучение
Сверхвысокие давления и сдвиг	Сдвиг	Низкочастотное	Выделение тепла; электризация; разрыв связи и образование активных частиц
Ударные волны взрыва	Ударные волны в твердой среде	Высокочастотное	Выделение тепла; все виды излучения; возникновение активных частиц

инициирования — в табл. 37.2. Кроме этого, представляет интерес классификация по направленности преобразований и конечным результатам (табл. 37.3).

Из всего многообразия механохимических процессов следует остановиться на механохимии, связанной с явлениями старения, износа, истирания, утомления и усталости полимеров. Механические нагрузки должны рассматриваться здесь как основной влияющий эксплуатационный фактор.

Из приведенных в табл. 37.3 по направленности превращений в полимерных цепях наиболее близким типом реакций, характеризующим упомянутые процессы, является механодеструкция — процесс снижения молекулярной массы при механических воздействиях, вызванный разрывами упругодеформированных макромолекул.

Деструкция макромолекул происходит при действии сравнительно малых напряжений. Основная причина этого явления — неравномерность распределения напряжений по связям в макромолекуле и существование «перенапряженных» участков цепей, где истинные нагрузки близки к предельной прочности химических связей на разрыв.

Разрыв связей при механодеструкции большинства полимеров происходит по свободнорадикальному механизму. В момент образования первичные радикалы выделяют избыточную энергию в результате сокращения участков упругонапряженной цепи после разрыва. Этой энергии достаточно для инициирования распада радикалов с образованием низкомолекулярных соединений, например мономера.

Механодеструкция полимеров сопровождается обычно выделением летучих продуктов, регистрируемых хроматографическим и масс-спектрометрическим методами. Для механодеструкции некоторых полимеров характерны реакции передачи нейтрона и распада вторичных радикалов. При упругом деформировании полимера вероятность распада вторичных радикалов увеличивается, появляется возможность развития деструкции по цепному механизму.

Ускорение химических реакций в упругонапряженном материале вызвано увеличением внутренней энергии си-

Таблица 37.2

**Классификация первичных активных состояний,
возникающих под действием механических сил
и инициирующих механохимические процессы**

Природа возникающего первичного активного центра	Типичные условия образования активного центра	Энергия образовавшихся центров
Свободный радикал	Разрушение ковалентных связей при разрушении линейных макромолекул, плоских сеток (например, в графите) и трехмерных систем (в отвержденных термоактивных смолах, вулканизатах и т. д.) при всех видах механических воздействий	209 ... 419 кДж/моль
Свободный ион	Разрыв ковалентных связей в макромолекулах, сетках, ионных кристаллах. Разрушение атомных и молекулярных кристаллических решеток с одновременной ионизацией. Разрушение систем с ковалентными и смешанными связями	Соответствует природе иона и радикала
Ион-радикал	Разрушение систем с ковалентными и смешанными связями	То же
<i>F</i> -центр	Разрушение, например, ионных кристаллов и захваты электрона в узле решетки, соответствующем вакансии отрицательного иона	До 300 кДж/моль (3 эВ)
<i>F'</i> -центр V-центр	То же Разрушение ионных кристаллов в узле решетки, соответствующем вакансии положительного иона (положительная «дырка»)	— —
Свободный электрон	Электронная эмиссия при разрушении твердых тел, нарушении контакта между фазами с различной электронной плотностью, а также при кавитации и трении	Зависит от источника; от $3 \cdot 10^2$ кДж/моль до $3 \cdot 10^6$ кДж/моль (от 1 эВ до 10^4 эВ)

Продолжение табл. 37.2

Природа возникающего первичного активного центра	Типичные условия образования активного центра	Энергия образовавшихся центров
Активный атом	Разрушение атомных кристаллических решеток и обнажение атомов на гранях, ребрах или другие дефекты с декомпенсацией межатомных сил	Зависит от расположения и может составлять от долей энергии плавления до энергии сублимации
Активная молекула	Разрушение молекулярных упаковок на участках дефектов и разрыхлений при декомпенсации межмолекулярных сил	То же
Вакансия аддендов	Разрушение комплексов по координационным связям	Зависит от типа комплекса (251 ... 376 кДж/моль)
Промежуточное активное состояние	Мгновенное перераспределение механической энергии удара в макромолекуле. Преобразование в соответствии с химической природой вещества в один из перечисленных выше активных центров	Зависит от энергии удара и типа активируемых связей, но (до преобразования) ниже энергии соответствующей связи
Магма-плазма	Сосредоточенный удар острием или иная высокая концентрация механической энергии в небольшом локальном объеме. Обрывки молекул исходного вещества, сходные с продуктами термического разложения. Характерно для неорганических соединений. Для полимеров при сверхконцентрированном приложении механических сил возможно образование полимер-плазмы — полирадикальных обрывков макроцепей	Выше энергии разрушаемых связей. «Горячие» радикалы

**Классификация механохимических процессов
по направленности превращений и конечным результатам**

Тип реакции	Характеристика реакции	Эффект
Механо-деструкция	Линейная, сопровождающаяся образованием продуктов линейной структуры, уменьшение молекулярной массы и полидисперсности. Разветвленная, сопровождающаяся межцепным обменом с образованием разветвленных фрагментов	Инициирование процесса
Механо-структурирование	Сшивание макрорадикалами в результате межцепного обмена фрагментами механокрекируемого полимера с образованием фрагментов сеток-частичек микрогеля	То же
Механо-синтез	Образование гомополимеров и сополимеров, начиная с димеров, олигомеров и кончая высокомолекулярными соединениями в системах полимер — полимер, полимер — мономер, полимер — наполнитель и т. д.	»
Механо-активация	Инициирование химических процессов разложения, замещения, присоединения и т. д. Параллельная — при действии механических сил на компоненты реакции Последовательная (постактивация) — при последующем взаимодействии с химическим реагентом	Снижение энергии активации
Механо-химическое течение	Изменение пространственно структурированных полимерных систем под действием механических сил, формирование трехмерных систем Происходит при комнатной и пониженной температуре, если центры межцепного обмена имеются в исходном полимере (СК) Термосенсибилизированная, если центры возникают только при нагревании (ПВХ)	Разрыв старых и образование новых химических связей

стемы. При этом возможны следующие механизмы реакций:

уменьшение энергии химических связей в материале под воздействием напряжений (вызывает уменьшение энергии активации химических реакций);

снятие напряжений при превращении избыточных внешних сил в энергию колебательного возбуждения химической связи;

рассеивание упругой энергии при переходе в тепловую, при этом развиваются высокие давление и температура, благоприятствующие химическим превращениям [4]

Существует предельное значение течения реакций механодеструкции, определяемое степенью полимеризации, ниже которой процесс происходить не может.

Имеется отличие механодеструкции от других видов деструкции полимера. Вероятность разрыва цепей полимера находится в прямой зависимости от их жесткости. Она повышается также с ростом затруднений в перемещении участков цепи, их конформации и перераспределения внутренних напряжений.

Необычно и влияние температуры. При прочих равных условиях повышение температуры замедляет механодеструкцию.

37.2. Эксплуатационные факторы механохимии полимеров

В процессе эксплуатации полимерные материалы в составе конструкций изделий, оборудования и сооружений подвергаются механическим воздействиям, изнашиваются, истираются и, наконец, разрушаются.

Разрушение полимеров обычно связано с накоплением в них изменений, снижающих прочные характеристики до значений, не соответствующих допустимым. Если этот процесс связан с воздействием факторов внешней среды (света, тепла, кислорода, влаги и т. п.) или взаимодействием компонентов (миграция низкомолекулярных веществ и т. п.), считают, что происходит старение полимера; иногда выделяют более значимый или значимые факторы (озонное, термоокислительное старение и др.). Если процесс связан с воздействием механических деформаций, количество которых приводит к накоплению изменений

в полимерной композиции, считают, что происходит утомление полимера. Сумма же изменений, накопленных к данному моменту времени, а также снижение прочности и работоспособности узла определяются как усталость. Если изменения за счет механических воздействий происходят в поверхностном слое и приводят к его разрушению, процесс называют износом.

Практически явления старения, утомления и износа протекают одновременно и взаимосвязанно. Старение осложняет и усугубляет процессы утомления и износа. Утомление, в свою очередь, активизирует процессы старения полимеров.

Совместное действие этих разрушительных процессов оказывает значительно больший эффект, чем каждого из них изолированно, и снижает сроки эксплуатации конструкции.

Рассмотрим вопросы механохимии износа, утомления и усталости как факторы, стимулирующие старение полимеров.

Изменение свойств полимерной композиции в результате воздействия механических сил происходит по следующим причинам:

- возникают свободные микрорадикалы из-за механокрекинга при деформациях;

- происходит активация химических взаимодействий с компонентами среды и полимерных композиций;

- стимулируются эффекты переориентации, переупаковки цепей и надмолекулярных структур полимера и наполнителя под действием внешних сил;

- проявляются адсорбционные и поверхностно-активные свойства продуктов деструкции;

- изменяются упорядоченность и пластические свойства поверхности контактирующих при трении с полимером или в его присутствии пар материалов.

Образовавшиеся в процессе трения или утомления под действием механических сил свободные макрорадикалы могут претерпевать дальнейшие превращения, включающие взаимодействие с другими макрорадикалами, развитие пространственных процессов деструкции или структурирования.

Вторичные перекисные радикалы, реагируя с различными акцепторами, стабилизируются, что предотвращает

катастрофическое разрушительное действие цепных процессов. На этом свойстве основан метод защиты полимеров введением эффективных акцепторов-ингибиторов механохимических процессов утомления (так называемых противоутомителей).

37.3. Торможение и предотвращение механохимических эффектов

В отсутствие противоутомителей в местах наибольшей концентрации напряжений, в которых возникают и развиваются процессы утомления, инициируемые механокрекингом, выявляются дефекты структуры — первичные очаги последующего разрушения (микронадрыв в эластичных или микротрещины в жестких полимерах). В некоторых справочниках противоутомители выделены в отдельную группу [2]. Наиболее эффективные противоутомители приведены в табл. 37.4.

Почти все противоутомители обладают комплексом свойств. Они защищают полимерные композиции от термоокислительного, светоозонного и других видов старения. В основном это химические соединения из классов производных дифениламина, фенилендиамина и дигидрохинолина [3]. Именно вследствие сходства механизма цепных процессов окисления и механохимических реакций приведенные ингредиенты в качестве противоутомителей проявляют полифункциональные свойства.

Стабилизаторы термоокислительных процессов проявляют свойства противоутомителей. Например, оксинон более эффективен, чем неозон Д (табл. 37.5).

По эффективности пластификации и противоутомления различные ингибиторы располагаются в идентичные ряды вследствие сходства механизма протекания этих процессов.

Если в результате деформации в месте наибольшей концентрации напряжений происходит механокрекинг цепи, то противоутомитель может лишь стабилизировать свободный макрорадикал, т. е. ингибировать развитие разрушительных свободнорадикальных процессов, но не обрыв цепи. Это затормаживает процесс утомления, но не предотвращает его.

Акты механокрекинга и вызываемые ими дефекты накапливаются во всем объеме полимера, разрушение же происходит по линии макродефектов.

Противоутомители полимеров

Название Краткая характеристика	Стандарт или торговое название	Концентрация %	Защитный эффект
N-Фенилнафтил-амин-2. Белый порошок, $T_{пл} = 108^\circ\text{C}$, малолетуч и малотоксичен	Неозон Д (ГОСТ 39—79)	0,5 ... 3	Стабилизатор светоозонного старения и при многократных деформациях СК, ПЭ и других сополимеров
4,4'-Диметоксидифениламин. Белые кристаллические пластинки, $T_{пл} = 103^\circ\text{C}$ Растворим в органических средах	Фенам М (СССР)	0,5 ... 2	Стабилизатор термоокислительного, светового, озонного старения и при многократных деформациях СК и других эластомеров
Продукт конденсации дифениламина с диизобутиленом. Белый порошок, $T_{пл} = 103^\circ\text{C}$. Растворим в органических средах	Дифенам ДИБ, ДМБ (СССР)	0,5 ... 2	Термостабилизатор, противоутомитель СК; используется в шинной промышленности
Бис-4(4-фенил)-аминофеноксиптиловый эфир. Серый порошок, $T_{пл} = 114^\circ\text{C}$. Нелетуч, нерастворим	Н-1 (бисфенам ЭО) (ТУ 6-14-749—78)	0,5 ... 1	Термостабилизатор и противоутомитель полиамиды; применяют в шинной и авиапромышленности

Продолжение табл. 37.4

Название. Краткая характеристика	Стандарт или торговое название	Концентрация, %	Защитный эффект
<p>N,N'-Бис(1,3-диметилбутил) фенилендиамин-1,4 Темная жидкость, $\rho = 9,2$, $T_{кип} = 215^\circ\text{C}$. Растворим в органических средах</p>	<p>Диафен 66 (СССР)</p>	<p>0,5 ... 1,5</p>	<p>Стабилизатор термоокислительного и озонного старения, противоугнетитель НК, СК и других эластомеров</p>
<p>N-Изопропил-N'-фенилфенилендиамин-1,4. Белый кристаллический порошок, $T_{пл} = 80,5^\circ\text{C}$. Расстворим в органических средах и кислых водных растворах</p>	<p>Диафен ФП (ТУ 6-14-817—76)</p>	<p>0,5 ... 1</p>	<p>Стабилизатор термоокислительного и озонного старения и противоугнетитель СК, ПЭ, полистиролов, полиамидов</p>
<p>N,N'-Дифенилфенилендиамин-1,4 Серый кристаллический порошок, $T_{пл} = 152^\circ\text{C}$. Растворим в органических средах</p>	<p>Диафен ФФ (ТУ 6-14-206—77)</p>	<p>0,1 ... 1</p>	<p>Термостабилизатор и противоугнетитель СК, ПЭ, полиамидов; пассивирует металлы</p>
<p>N,N'-Ди(нафтил-2)фенилендиамин-1,4 Серый порошок, $T_{пл} = 235^\circ\text{C}$</p>	<p>Диафен НН (ТУ 6-14-1054—74)</p>	<p>0,5 ... 2</p>	<p>Термо- и светостабилизатор многих полимеров, СК, повышает предел выносливости полиамидного корда; пассивирует металлы</p>

Продолжение табл. 37.4

Название Краткая характеристика	Стандарт или торговое название	Концентрация, %	Защитный эффект
2,2',4-Триметил-6-этокси-1,2-дигидрохинолин. Темная вязкая жидкость, $T_{\text{кип}} = 169^\circ\text{C}$ Растворима в органических средах	Хинол ЭД (ТУ 6-14-575—76)	0,5 ... 3	Противоутомитель и стабилизатор светоозонного старения НК, СК и других эластомеров
Полиэтиленполиамин Коричневая жидкость, $\rho = 0,99$ Растворима в органических средах и воде	ПЭПА (ТУ 6-02-594—70)	0,5 ... 3	Отвердитель эпоксидных смол, модификатор СК, повышает прочностные свойства РТИ, сопротивление тепловым и динамическим нагрузкам
Дифенилсиландиол Белый кристаллический порошок, $T_{\text{пл}} = 155^\circ\text{C}$. Растворим в органических средах	Силанол Ф (ТУ 6-02-623—71)	До 10	Замедлитель структурирования, термостабилизатор; повышает прочность силиконовых СК
Воски	Озокерит 60, ЗВ-1, МЗВ-218 и др.	2 ... 5	Противостаритель эластомеров при действии озона, солнечной радиации, при статической и переменной деформации

Таблица 37.5

**Сопротивление усталости до разрыва (мин) СК,
стабилизированных неозоном Д и оксиноном (1 %)**

Условия испытания	Сопротивление усталости при температуре, °С (амплитуде деформации, %)		
	20 (100)	20 (200)	100 (150)
Без стабилизации	630	19	12
При стабилизации неозоном Д	—	21	580
При стабилизации оксиноном	840	34	1500

Механохимические процессы утомления наиболее характерны для трехмерного строения. Чем жестче поперечные связи в сетке, чем сильнее они препятствуют перемещению элементов сетки и выравниванию внутренних напряжений, возникающих при деформациях при наложении внешних сил, тем вероятнее возникновение критических напряжений в отдельных узлах сетки, завершающихся механокрекингом. Чем подвижнее и менее жестки поперечные связи, тем выше работоспособность сеток [1].

Накопление изменений в объеме жестких полимеров меньше, чем в эластичных, и первичным очагом разрушения является микродефект, имеющий характер микротрещины. Поэтому усталостная прочность жестких полимеров определяется механохимическими процессами, которые развиваются на острие прорастающей при многократных деформациях трещины.

37.4. Старение и защита полимеров при комплексном воздействии факторов

В реальных условиях эксплуатации машин, оборудования и сооружений полимерные материалы подвергаются одновременно воздействию климатических факторов, механических напряжений, биофакторов (микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности). Процессы, происходящие в полимере, могут идти в разных направлениях, например приводить к деструкции или сшиванию. Повышение температуры в ряде случаев может уменьшить эффект механодеструкции.

Снижение относительной влажности воздуха до 30 % и ниже, благоприятное для предотвращения коррозионных процессов, может стимулировать старение пластических масс при выделении низкомолекулярных ингредиентов в воздушное пространство. Изменение свойств полимера при одновременном действии ряда факторов не является, таким образом, суммарным результатом воздействий каждого из факторов.

Для некоторых (двойных) комбинаций факторов (свет и кислород, температура и кислород, механические напряжения и агрессивные среды) установлены общие закономерности процесса старения. Изучение же воздействия комплекса факторов и особенно во взаимосвязи с процессами биоповреждений, а также коррозии металлов проводится еще недостаточно. Это объяснимо с позиции сложности учета всех взаимовлияний. Например, только по механическим нагрузкам отдельные элементы конструкций могут подвергаться растяжению, сжатию, изгибам, вибрации и т. п. при их переменном (по значениям и во времени) или накладывающемся воздействии.

Упругие напряжения повышают вероятность разрыва макромолекул под действием тепла, ионизирующего УФ-излучения, и других факторов. В этом случае выход деструкции (число распавшихся макромолекул) значительно больше суммы выходов в результате одного механического или одного радикального процесса.

Явления старения, утомления и износа протекают во взаимодействии, стимулируя друг друга, а в целом вызывают синергический эффект, приводящий к снижению работоспособности и долговечности деталей машин.

Известны явления торможения процессов. Например, износ металла при динамическом контакте с полимером в кислородсодержащей среде меньше, чем в нейтральном газе — аргоне, хотя переменный радикал активен к металлическим поверхностям. В этом случае происходит пассивирование металла перед воздействием свободных радикалов продуктов деструкции полимера

Для торможения и предотвращения старения полимеров, стимулируемых комплексом факторов, необходимо в первую очередь снизить эффект воздействия этих факторов или устранить некоторые из них. Другим направле-

нием является подбор эффективных стабилизаторов или их систем, тормозящих повреждение полимеров или препятствующих им.

Список литературы

1. **Барамбойм Н. К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978 384 с
2. **Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П.** Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 368 с.
3. **Химические добавки к полимерам:** Справочник/Под ред. И. П. Масловой. М.: Химия, 1981. 264 с
4. **Энциклопедия полимеров** М. Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 215—241, 1977. Т. 3 С 247—257.

Глава 38

Защита эластомеров от старения

38.1. Краткие сведения об эластомерах

Эластомеры — это высокомолекулярные соединения, обладающие высокоэластичными свойствами в широком диапазоне температур, охватывающих всю область их эксплуатации. К ним относят натуральные и синтетические каучуки и изготовленные на их основе резины. По химической природе эластомеры делятся на органические, элементоорганические (кремнийорганические каучуки) и неорганические (полифосфонитрилгалогениды, полимеры серы, селена и их сополимеры).

Эластомеры широко используются в конструкциях машин, оборудования и сооружений в виде резинотехнических изделий (уплотнений, мембран, топливных емкостей, шлангов, муфт, покрышек и т. д.). Эти изделия разрушаются под влиянием факторов среды значительно раньше установленных сроков эксплуатации [4].

Старение стимулируется механическими нагрузками, а также под действием различных сред. По мере убывания атмосферостойкости резины можно расположить в следующий ряд: силиконовые; акриловые; на основе СКЭПТ; каучуки на основе хлоропрена, бутилкаучуки, полисульфидные каучуки; полиуретаны.

нием является подбор эффективных стабилизаторов или их систем, тормозящих повреждение полимеров или препятствующих им.

Список литературы

1. Барамбойм Н. К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978. 384 с
2. Горбунов Б. Н., Гурвич Я. А., Маслова И. П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия, 1981. 368 с.
3. Химические добавки к полимерам: Справочник/Под ред. И. П. Масловой. М.: Химия, 1981. 264 с
4. Энциклопедия полимеров М. Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 215—241, 1977. Т. 3 С 247—257.

Глава 38

Защита эластомеров от старения

38.1. Краткие сведения об эластомерах

Эластомеры — это высокомолекулярные соединения, обладающие высокоэластичными свойствами в широком диапазоне температур, охватывающих всю область их эксплуатации. К ним относят натуральные и синтетические каучуки и изготовленные на их основе резины. По химической природе эластомеры делятся на органические, элементоорганические (кремнийорганические каучуки) и неорганические (полифосфонитрилгалогениды, полимеры серы, селена и их сополимеры).

Эластомеры широко используются в конструкциях машин, оборудования и сооружений в виде резинотехнических изделий (уплотнений, мембран, топливных емкостей, шлангов, муфт, покрышек и т. д.). Эти изделия разрушаются под влиянием факторов среды значительно раньше установленных сроков эксплуатации [4].

Старение стимулируется механическими нагрузками, а также под действием различных сред. По мере убывания атмосферостойкости резины можно расположить в следующий ряд: силиконовые; акриловые; на основе СКЭПТ; каучуки на основе хлоропрена, бутилкаучуки, полисульфидные каучуки; полиуретаны.

38.2. Химическая модификация

Для увеличения долговечности технической резины, подверженной атмосферным влияниям, перед вулканизацией вводят некоторые присадки. В качестве противоозонантов вводят парафин, ацетонил Р, неозон Д, альнафт К, альдоль- α -нафтиламин, сантофлекс 13, диафен ФП [1], *n*-фенилендиамины, *n*-аминофенол, производные дибутилдитиокарбомата, изопропилаксантогенат никеля, производные мочевины и тиомочевины.

Применяют комбинированную защиту резин, сочетая добавки восков и ингибиторов озонного старения. Они совместно мигрируют к поверхности резин в условиях эксплуатации, обеспечивая защиту от старения и механических факторов.

Для защиты резин от озона в условиях статических и циклических нагрузок используют, например, микрокристаллические воски АФ-1 или ЗВ-1, *N*-фенил-*N'*-изопропил-*n*-фенилендиамин и 6-этокси-2',2,4-триметил-

Таблица 38 1

Состав резиновых смесей, стойких к воздействию факторам среды

Смесь	Улучшаемое свойство
На основе хлоропренового каучука с бензилиденфенилгидразином или изобутиленфенилгидразином или ди-(β -фенилэтил)-бутилиденбензиламином, или (β -фенилэтил)изобутилиденфенилгидразином в количестве 1—3 г на 100 г каучука	Свего-, тепло-, атмосферостойкость
20 % (по массе) сополимера этилена и винилацетата и 80 % эпихлоргидринового полимера	Масло-, тепло-, атмосферостойкость
На основе НК стирол-бутадиенового, изопренового каучука, включает в качестве ингибитора 1—3 части соединения общей формулы $R_1-n-C_6H_4-n-C_6H_4-R_2$, где R_1, R_2 — низшие алкилы (метил, этил, бутил), на 100 г каучука	Теплостойкость
2-Гидроксилбензофенон или 2,4-дibenзоилрезорцин; производные бензотриазола или 2-циано-1,1-дифенилэтилена, меркаптобензимидазол (метилмеркаптобензимидазол) и его цинковая соль	Светостойкость

1,2-дигидрохиолин в соотношении 3 : 0,5 : 1 или 1,5 : 1 : 2.

При комбинированной защите озоностойкость некоторых резин может увеличиваться в несколько десятков раз. В качестве носителей ингибиторов озонного старения предложены также жидкие мыла поливалентных металлов, полисульфиды, аминспирты и другие соединения [4].

Для повышения свето-, тепло-, атмосферостойкости в вулканизируемые резиновые смеси добавляют различные химические соединения, содержащие группы $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{Cl}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$.

В табл. 38.1 приведены некоторые составы таких резиновых смесей [3].

Ввод стабилизаторов на стадии приготовления имеет ряд недостатков: температурные условия переработки материала ограничивают выбор добавок по их температуре кипения; добавки, не совместимые с материалом, ухудшают свойства готовых изделий; широкий диапазон условий работы детали препятствует подбору оптимального состава добавок; дополнительное введение добавок в эксплуатацию невозможно.

38.3. Поверхностная модификация

Поверхностная модификация осуществляется методом облучения в вакууме, нанесением восковых или полимерных композиций, обработкой поверхности резин различными химическими реагентами и другими способами.

Методом облучения в вакууме получают антифрикционные эластомеры («скользкие резины»). После модификации формы и размеры РТИ не меняются. Антифрикционные эластомеры имеют ряд преимуществ перед резинами. Они обладают высокой износостойкостью (увеличена более чем в 200 раз), повышенной гидрофобностью и низкой сорбционной активностью в сочетании с химической инертностью, выдерживают экстремальные условия эксплуатации по температуре, механическим нагрузкам и агрессивности среды. Долговечность модифицированных по такой технологии резин возрастает более чем в 2 раза.

38.4. Нанесение покрытий

Эффективным методом защиты РТИ от озонного старения в условиях статических деформаций является применение восковых композиций, например АФ-1, ЗВ-1,

Характеристика восков

Название	Свойства	Характеристика и применение
Озокерит	Твердое темно-серое вещество; в состав входят предельные углеводороды	Из ископаемого горного воска
Озокерит 60	Твердое микрокристаллическое вещество от желтого до черного цвета; температура каплеобразования 60 ... 66 °С	Из озокерита (сырца) путем отгона легких масляных фракций. До 3 % в резинах общего назначения в условиях статического нагружения
Церезин	Однородная микрокристаллическая масса от белого до желтого цвета; стоек к действию химических реагентов; выпускается четырех марок (80, 75, 67, 57 — соответствует температуре каплепадения)	Очищенный озокерит
АФ-1	Смесь мелких и крупных кристаллов желтого цвета; $\rho = 0,92$; $T_{пл} = 74$ °С	Однородная композиция из церезина, парафина и петролатума
ЗВ-1	Мелкокристаллическое вещество светло-коричневого цвета; $\rho = 0,91$; $T_{пл} = 50 ... 55$ °С	Смесь парафиновых углеводородов; эффективен в резинах, подвергаемых многократным деформациям
ОМ-1	Мелкокристаллическое вещество светло-коричневого цвета; $\rho = 0,91$; $T_{пл} = 59 ... 63$ °С	Продукт переработки гуймазинской нефти; смесь церезина и масла
Парафин	Крупнокристаллическая белая масса; $\rho = 0,88 ... 0,91$; $T_{пл} = 42$ °С (неочищенный); $T_{пл} = 54$ °С (высокоочищенный)	Смесь тяжелых углеводородов; из парафиновых нефтей. Применяют в РТИ для пищевых продуктов

озокерита 60, церезина 80 и частично парафина. Восковые композиции пластичны, легко размягчаются при нагревании; горючи; хорошо растворимы в органических неполярных растворителях, нерастворимы в воде и этаноле; защищают резины от воздействия озона, света; предотвращают вымывание ингредиентов; дозировка 2 ... 5 %. Характеристики восков приведены в табл. 38.2.

Озонозащитное действие восков основано на их способности мигрировать к поверхности вулканизированных резин с образованием тонких пленок. Скорость этого процесса зависит от природы каучука и типа воска. В резинах на основе натурального каучука скорость примерно в 10 раз выше, чем в резинах на основе наирита. По увеличению скорости образования пленки в этих резинах воски располагаются в следующий ряд: церезин 80, озокерит 60, АФ-1, ЗВ-1, парафин.

Миграция воска ускоряется с повышением его дозировок в резине. Наибольший эффект защиты оказывают воски в дозировке 3 ... 5 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

Эффективность защитного действия воска связана с температурой эксплуатации резин. В умеренном климате используют преимущественно парафин, имеющий $t_{пл} = 55^\circ\text{C}$, а в жарком климате — церезин 80, озокерит 60 и АФ-1.

Создание двух эффективных композиционных защитных восков мелкокристаллической структуры — паралайта 17 и паразона 11 дает возможность защищать резины из всех типов диеновых каучуков в условиях как умеренного, так и тропического климата.

Паралайты, имеющие $t_{пл} = 60 \dots 70^\circ\text{C}$, состоят преимущественно из пластичного или твердого парафина с добавками церезина 80; паразоны, имеющие $t_{пл} = 77 \dots 81^\circ\text{C}$, — из церезина 80 и небольшого количества парафина.

Химически модифицированный защитный воск МЗВ-218 позволяет повысить озоностойкость и атмосферостойкость статически и динамически деформированных резин в 2—3 раза. Он эффективнее АФ-1, церезина 80 и др. и может применяться в любых климатических условиях.

Полимерные покрытия помимо стойкости к действию агрессивных сред должны характеризоваться достаточной адгезией к резине, упругопрочностными показателями и атмосферостойкостью. Кроме того, они должны сохранять защитные свойства в широком диапазоне температур [2].

Полимерные композиции могут быть нанесены на защищаемую поверхность окунанием, кистевым и шпательным способами, распылением, плазменным напылением в вакууме. Покрытия, получаемые из газовой фазы

Свойства эластомерных покрытий

Свойство	Хлор-сульфони-рованный полиэтилен	Поли-сульфид	Фторсо-держа-щие эласто-меры	Полиуре-тановые эласто-меры	Полихло-ропрено-вые эласто-меры
Адгезия	X	X	X	X	X
Вязкость	X	У	X	О	X
Проницаемость	О	О	О	У	X
Электрические свойства	X	У	X	У	У
Теплостойкость	X	X	О	—	—
Стойкость к щело-чам	О	У	У	У	У
Стойкость к кисло-там	X	У	О	У	X
Стойкость к рас-творителям	У	X	X	У	У
Маслостойкость	X	О	О	О	X
Влагостойкость	X	X	О	X	X
Озоностойкость	О	X	О	О	X
Стойкость к атмо-сферным воздей-ствиям	X	X	X	X	У

О — отлично; X — хорошо, У — удовлетворительно.

в тлеющем разряде в вакууме на поверхности деталей, как правило, нерастворимы и обладают хорошей защитной способностью [3].

В качестве защитных покрытий применяют эластомеры, комбинации эластомеров с термопластичными полимерами, сополимеры.

Такие покрытия, имея высокую эластичность, обладают различными механическими, термическими, электрическими и химическими свойствами (табл. 38.3).

Комбинированное применение покрытий позволяет достичь комплексного эффекта. Эластомерные покрытия благодаря вязкости и эластичности сохраняют адгезию на материалах, деформирующихся при изменении температуры. Твердость эластомеров колеблется в широких пределах (табл. 38.4).

Таблица 38.4

Твердость и удлинение эластомерных покрытий

Покрытие	Твердость, IRHD	Удлинение, %	Покрытие	Твердость IRHD	Удлинение %
Хлор-сульфированный полиэтилен	55 ... 95	200 ... 400	Фтор-каучук	60 ... 95	100 ... 450
			Полиуретановый каучук	50 ... 80	300 ... 700
Полисульфид	30 ... 70	200 ... 800	Полихлоропрен	45 ... 95	200 ... 600

Повышения твердости покрытия можно достичь добавлением наполнителей, например талька или газовой сажи. Это значительно увеличивает срок службы изделий. Так, применение молотого талька позволяет увеличить срок службы покрытия примерно в 8 ... 10 раз.

При низких температурах ($-60 \dots -40^\circ\text{C}$) эластомеры становятся хрупкими. Однако вводом добавок и наполнителей, например лавсана, можно расширить температурные интервалы применения эластомеров до $-90 \dots -70^\circ\text{C}$. Полиуретан при низких температурах обычно проявляет себя лучше, чем другие эластомеры.

Синтетические эластомеры более стойки к атмосферным воздействиям, чем эластомеры из натуральной резины. Еще более атмосферостойкими являются комбинированные композиции на основе эластомеров с добавлением термопластичного полимера, например на основе полиизобутилена.

Защитный эффект обеспечивается при толщине пленки 0,08 ... 0,10 мм практически во всех климатических зонах.

В табл. 38.5 приведены сравнительные результаты испытания (г. Ташкент) резин с комбинированными и полихлоропреновыми покрытиями на светоозоностойкость и атмосферостойкость.

Ввод полиуретана в резиновые смеси повышает разрывную прочность, сопротивление к истиранию, стойкость к старению, а также к воздействию растворителей

Таблица 38 5

Светоозоно- и атмосферостойкость (время до появления трещин, сут) резин (концентрация озона 0,01 %; деформация 20 %)

Полимерная основа покрытия	Светоозоностойкость резин на основе		Атмосферостойкость резин на основе	
	СКИ-3	СКН-26	СКИ-3	СКН-26
Смесь уретановых полимеров	24	24	200	200
Полиизобутилен	24	24	680	420
Полихлоропрен	10,5	12,3	170	128

при сохранении эластичности полимерных композиций. Изделия из такой композиции получают путем нанесения раствора полиуретана в диметилформальдегиде на резине из латекса натурального каучука.

Находят применение атмосферостойкие полимерные покрытия УП-1А, ПЭ-37, ХП-1, ВКР-8, УЗОМЭС-5, ВИТО-1 с целью защиты эластомеров от озонного и атмосферного старения (табл. 38.6).

Таблица 38 6

Характеристика покрытий для защиты эластомеров от старения

Покрытие	Технические условия	Состав покрытия
УП-1А	—	На основе полиуретана с полиизоцианатом
ПЭ-37	ТУ 38-105-1134—77	На основе полиизобутилена и дивинилстирольного термоэластопласта
ХП-1	ТУ 6-10-1742—80	На основе полуфабриката ХП-1 и отвердителя МСН-7-30 (ТУ 6-02-991—75)
ВКР-8	ТУ 38-105-79—74	На основе фторорганического каучука с полиэтиленполиамидом
УЗОМЭС-5	ТУ 38-105-462—72	На основе полисульфидного каучука
ВИТО-1	ТР 29-17—81	На основе жидкого полисульфидного каучука

Список литературы

1. Ангерт Л. Г. Стабилизация резин из каучуков общего назначения//Каучуки и резины. 1980. № 4. С. 46 ... 49.
2. Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980. 288 с.
3. Крашенинников С. И., Никифоров В. А. Физико-химические процессы в стационарном пучковом разряде//Химия плазмы. 1982 № 9. С. 179 ... 206
4. Пиотровский К. Б., Тарасова З. Н. Старение и стабилизация синтетических каучуков и вулканизаторов. М.: Химия, 1980. 264 с.

VI

Часть

ЗАЩИТА ОТ СТАРЕНИЯ В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ (ПРИРОДНЫХ СРЕДАХ)

Глава 39

Световое старение (фотостарение) и защита полимеров

39.1. Общие сведения и основные понятия

Фотостарение — это старение полимерного материала под действием света.

В природных условиях на полимерные материалы в наибольшей степени воздействует УФ-составляющая солнечного излучения с длиной волны 300 ... 400 нм. Свет с меньшей длиной волны практически не доходит до поверхности Земли вследствие поглощения озоновым слоем, а видимый свет относительно слабо поглощается полимерами и обладает меньшей фотохимической активностью. В ряде случаев, однако, и прежде всего для окрашенных материалов, старение протекает и под действием видимого света ($\lambda = 400 \dots 700$ нм). Для некоторых областей применения важным оказывается и старение материалов под действием коротковолнового излучения ($\lambda = 200 \dots 300$ нм), а также вакуумного УФ-излучения ($\lambda < 200$ нм).

Световое старение полимерных материалов, как правило, представляет собой сложный химический процесс и включает в себя первичные и вторичные реакции [2].

Первичные реакции происходят непосредственно после поглощения кванта света с участием электронно-возбужденного или колебательно-возбужденного состояния. К первичным фотохимическим реакциям относят реакции гомолитического или гетеролитического разрыва связи, замещения, присоединения, изомеризации и перегруппировки, а также окислительно-восстановительные реакции. Вторичные реакции протекают с участием ионов, радикалов или реакционноспособных молекул (групп), которые образуются в результате первичной фотохимической реакции.

Таблица 39 1

Квантовые выходы разрывов макромолекул (Φ)
при фотолизе полимеров при температуре 20 ... 30 °С

Полимер	λ , мм	$\Phi \times 10^8$
Полиакрилонитрил	254	0,2 0 8
Поливинилацетат	254	66
Поливинилпирролидон	254	0,43
Полиметилакрилат	254	13 . . 19
Полиметилметакрилат	254	10 . 32
Поли- α -метилстирол	254	1
Полистирол	254	0,09
Поликапроамид	254	15
Полиизопрен (натуральный каучук)	254	0,4
Полиэтилентерефталат	313	1,6
Целлюлоза	254	0,7 40
Ацетат целлюлозы	254	0,2
Нитрат целлюлозы	254	10 . 20
Полинафтилметакрилат	313	1,2
Полиметилвинилкетон	254	20 40
Полиметилизопропилкетон	254	220
Полифенилвинилкетон	313	60
Сополимер этилена с СО (1 %)	313	25
Сополимер метилметакрилата и метилвинилкетона (3 %)	313	6,5
Сополимер метилметакрилата и метилвинилкетона (7 %)	313	19
Сополимер стирола и метилвинилкетона (9 %)	313	44

Количественной характеристикой чувствительности полимера к действию света является квантовый выход фотопревращения (разрыва цепи, сшивания, появления новых функциональных групп и др.), т. е. отношение числа прореагировавших (или образовавшихся) частиц к числу поглощенных полимером квантов света. Чем меньше это значение, тем выше устойчивость полимера к действию света.

В табл. 39 1 приведены значения квантовых выходов разрыва главной цепи полимеров, характеризующие изменения под действием света одной из наиболее важных его характеристик — молекулярной массы. При сравнении полимеров различных классов следует, однако, иметь в виду, что наблюдаемая скорость старения при неполном

**Квантовые выходы химических процессов фотолиза
и фотоокисления ПА 6 ($\lambda = 254$ нм; $T = 25 \dots 30$ °C)**

Процесс	Квантовый выход	
	Фотолиз	Фотоокисление на воздухе
Образование радикалов	0,01	—
Образование СО	$5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Образование H_2	$7 \cdot 10^{-5}$	—
Разрывы основной цепи	$5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
Поглощение O_2	—	$6 \cdot 10^{-2}$
Образование карбоновых кислот	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$
Образование альдегидов	—	$9 \cdot 10^{-3}$
Расходование аминогрупп	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Накопление перекисей	—	$3 \cdot 10^{-3}$
Накопление производных пиррола	$2 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-3}$

поглощению света будет определяться не только квантовым выходом, но и коэффициентом экстинкции полимера, характеризующим способность его звеньев поглощать свет.

Фотостарение в природных условиях практически всех полимеров рассматривают как фотоокислительное старение, так как кислород воздуха принимает активное участие во вторичных свободнорадикальных реакциях, а также в значительной мере и в первичных фотопроцессах. Это приводит к резкому увеличению скоростей фотопревращения полимера на воздухе по сравнению с фотопревращением в вакууме или в инертной атмосфере и к осуществлению ряда новых реакций, приводящих к значительному изменению свойств полимера (табл. 39.2).

Продукты фотопревращения полимеров очень часто обладают большей фотохимической активностью и сильнее поглощают свет, чем исходные макромолекулы. Это обуславливает автоускоренный характер старения полимеров под действием света, который часто наблюдается на практике. Наряду с этим, основным кинетическим типом старения возможен и другой тип, соответствующий большой фотохимической активности и сильному поглощению исходных полимеров. Условная классификация полимеров

Таблица 39.3

Механизмы фотостарения полимеров в природных условиях

Механизм старения	Полимеры
<p>Фотоокислительное превращение с участием собственных хромофорных групп</p> <p>Фотоокисление с вырожденным фоторазветвлением:</p> <p>на гидропероксидах</p> <p>на кетонах</p> <p>на кетонидах</p> <p>Автокаталитическое гидрохлорирование с фотоиницированием на полиенах</p>	<p>Алифатические полиамиды, поликарбонат, сополимеры этилена и окиси углерода</p> <p>Полиолефины, полистирол, полидиены</p> <p>Полиэтилен (на глубоких стадиях)</p> <p>Алифатические полиамиды</p> <p>Жесткий поливинилхлорид (на глубоких стадиях)</p>

по типам промежуточных продуктов фотостарения приведена в табл. 39.3

При оценке и прогнозировании светостойкости полимерного материала необходимо учитывать, что изменение свойств полимерного материала во времени происходит по сложным законам. Это отчасти обусловлено тем, что степень старения определяется не только дозой действующего света, но и другими факторами, включая интенсивность и спектральный состав света, температуру, механические напряжения и др. [1].

Для оценки светостойкости полимерного материала в природных условиях используют те же методы, что и для оценки атмосферостойкости. Ввиду того, что стандартные испытания в природных условиях требуют не менее трех лет, применяют ускоренные испытания. Необходимо отметить, что ускоренными фактически являются широко распространенные на практике испытания светостойкости в природных условиях, когда с целью ускорения испытания образцы помещают на солнечной стороне под углом 45° (зимой) или 5° (летом) к горизонту. Еще большего увеличения интенсивности достигают путем использования специальных зеркал, которые направляют свет на поверхность образца. В имеющихся устройствах такого

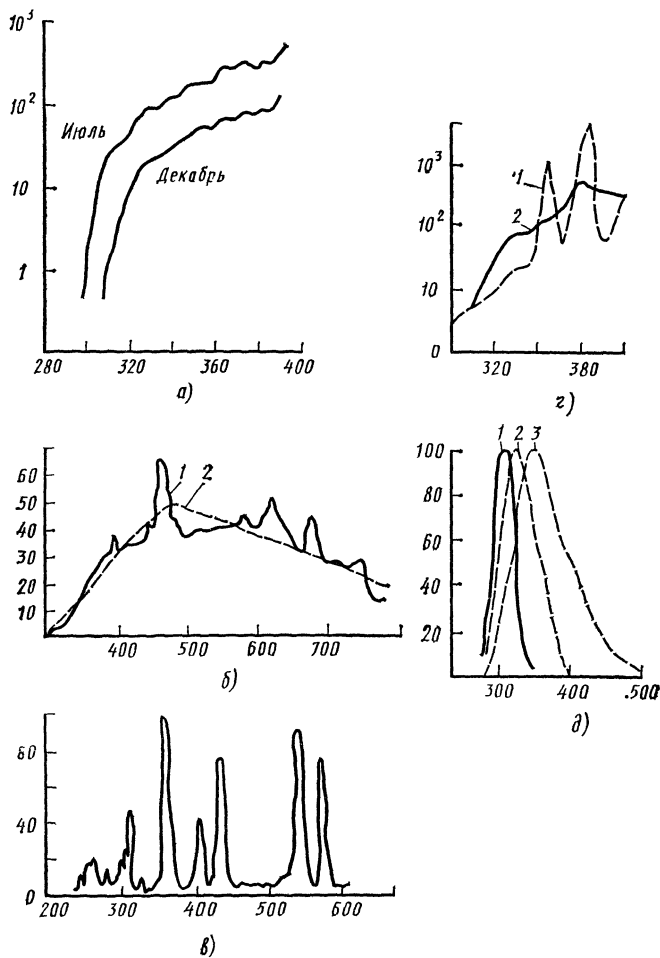


Рис. 39.1. Распределение спектральной энергии света:

a — на поверхности Земли, *б* — ксеноновой лампы (1 — без фильтров; 2 — со специальными светофильтрами); *в* — ртутной лампы среднего давления; *г* — угольной дуги (1 — без фильтров, 2 — со специальными светофильтрами); *д* — люминесцентных ультрафиолетовых ламп [в качестве люминофора использованы $BaZn_2Si_2O_7$ (1), $Ca_3(PO_4)_2-Tl$ (2) или $BaSO_4-Pb$ (3)]

рода интенсивность увеличивается в 10 раз. Разработаны также устройства, в которых в качестве источника света используют ксеноновые, ртутные или люминесцентные лампы, а также угольную дугу. Распределение спектральной энергии солнечного света и этих источников показано на рис. 39.1. Наиболее широкое распространение получили приборы, в которых использованы ксеноновые лампы, так как они обеспечивают наилучшее соответствие результатов ускоренных и природных испытаний. Обусловлено это прежде всего тем, что спектр ксеноновой лампы, скорректированный специальными светофильтрами, наиболее близок к солнечному в УФ-области. К этому типу приборов относятся выпускаемые в СССР приборы УИС-1.

Кроме интенсивности, в большинстве этих устройств программируется температура и влажность. В некоторых из них предусмотрена возможность дождевания образцов и введения дозированных количеств загрязняющих атмосферу газов. С целью еще большего ускорения испытаний светостойкости и их удешевления широко используют ртутные лампы (приборы ИП-1-3, АВК-2).

При любых испытаниях светостойкости необходимо учитывать не только время испытания, но и дозу падающего на образец света, причем наиболее важно регистрировать УФ-составляющую света ($\lambda = 300 \dots 400$ нм). Только в этом случае можно ожидать корреляции результатов ускоренных испытаний и старения полимеров в природных условиях [3].

39.2. Защита полимеров от фотостарения

Для защиты полимеров от действия света используют светостабилизаторы. Этот способ светостабилизации является основным, хотя известны и другие (специальные покрытия, модификация химической или физической структуры полимера)

Общие принципы светостабилизации полимеров состоят в торможении протекающих в них первичных фотохимических и вторичных свободнорадикальных процессов. Известно четыре механизма действия светостабилизаторов [5]:

- 1) экранирование полимера от действия света путем использования органических или неорганических пигментов

тов, или органических соединений, сильно поглощающих УФ-излучение (УФ-абсорберов);

2) гашение возбужденных состояний примесей или хромофорных групп, осуществляемое по механизму переноса энергии или электрона (такие светостабилизаторы называют гасителями);

3) взаимодействие со свободными радикалами, образующимися при первичных фотопроцессах; с этой целью используют ингибиторы, способные взаимодействовать с алкильными или пероксидными радикалами;

4) дезактивация промежуточных продуктов, способных вызывать вырожденное фоторазветвление; в частности, для углеводородных полимеров используют разрушители гидропероксидов, разлагающие их без образования свободных радикалов

Специфика светостабилизаторов, действующих как антиоксиданты по механизмам (3) и (4), состоит в том, что они должны обладать собственной высокой светостойкостью и иметь высокую химическую активность при относительно низкой температуре. Высокую эффективность стабилизаторы этого типа имеют, естественно, лишь в легко окисляющихся полимерах. Стабилизаторы, действующие по механизму тушения возбужденных состояний, активны лишь в полимерах, имеющих относительно долгоживущие возбужденные состояния хромофорных групп и обладающих интенсивной люминесценцией в УФ-области (например в полистироле и ароматических полиамидах), а также в полимерах, где перенос энергии происходит на большие расстояния путем миграции экситона, либо в полимерах с резко неоднородным характером окисления, причем в последнем случае необходимо, чтобы светостабилизаторы распределялись в тех же зонах, где протекает фотопревращение. Соединения, действующие по механизму экранирования, защищают полимеры любых типов. Ограниченной эффективностью они обладают лишь в сильно поглощающих полимерах и при использовании очень тонких пленок или в волокнах, так как используемые на практике концентрации (приблизительно 1%) оказываются недостаточными для того, чтобы резко снизить количество поглощаемого полимером света.

Одним из наиболее важных свойств всех светостабилизаторов является их собственная светостойкость. Этим

Таблица 394

**Механизмы действия и эффективность
светостабилизаторов основных классов
в легко окисляющихся под действием света полимерах**

Тип стабилизатора	Эффективность		Основные механизмы	Примечание
	в полиолефинах	в полидиенах		
Акрилонитрилы	Низкая	Низкая	Гашение, экранирование	Основной недостаток как УФ-абсорбера — слабое поглощение в области $300 < \lambda \leq 400$ нм
Бензофеноны	Средняя	Низкая	То же	Светостабилизаторы широкого назначения
Бензотриазолы	Низкая	Низкая	»	То же
Фенилсалицилаты	Средняя	Низкая	Быстрое превращение в бензофеноны	—
Фенилбензоаты	»	Средняя	То же	—
Комплексы никеля	»	Средняя	Разложение гидропероксидов и взаимодействие с радикалами	Окрашивают полимерные материалы
Оксамиды	Низкая	Низкая	Гашение, экранирование за счет продуктов перегруппировки	—
Формамидины	Низкая	Низкая	Гашение, экранирование	Светостабилизаторы широкого назначения

Тип стабилизатора	Эффективность		Основные механизмы	Примечание
	в полиолефинах	в полидиенах		
Пространственно-затрудненные амины	Высокая	Высокая	Превращение в нитрокислые радикалы и другие производные, действующие как ингибиторы	Светостабилизаторы легко окисляющихся полимеров
Фенолы	Низкая	Средняя	Взаимодействие с пероксидными радикалами	Синергизм с УФ-абсорберами

свойством обладают лишь те соединения, в которых энергия возбуждения, полученная молекулой в результате поглощения кванта света, быстро расходуется излучением с другой (большей) длиной волны, не опасной для полимера, или путем внутренней конверсии или обратимой фотохимической реакции, приводящей к рассеянию энергии в виде тепла. Как правило, достаточно высокую для практических целей светостойкость обеспечивают лишь процессы внутренней конверсии, осуществляющиеся, например, в комплексах металлов, и фотохимические реакции внутримолекулярного переноса протона (в оксипроизводных бензофенона и бензотриазола) и цистрансизомеризации (в акрилонитрилах).

В промышленности нашли применение соединения лишь нескольких классов. Структуры этих светостабилизаторов, качественные характеристики эффективности и механизмы их действия в полиолефинах (главным образом в полипропилене) и полидиенах приведены в табл. 39.4. Одни и те же стабилизаторы в разных полимерах, однако, могут действовать по разным механизмам.

Таблица 39.5

Промышленные светостабилизаторы

Тип	Название	Для каких полимеров предназначен	Характеристика	Концентрация, %
Салицилат	Салол	ПЭФ, ПВХ, ПС, ПО, ПУ, Цл	Белый порошок	0,1 ... 4,0
Бензофенон	Бензон ОА	ПС, ПВХ, ПО, ПЭФ, ПА, Ак, Цл	Желтый порошок	0,1 ... 1,5
Бензотриазол	Бензон ОМ	То же	То же	0,1 ... 1,5
	Беназол П	Все полимеры	Белый порошок	0,5 ... 1,0
Комплекс никеля	Карбамат БНИ	АБС, резины	Зеленые гранулы	0,5 ... 3,0
	Тиокарбамат ЭНИ	ПП, АБС, ПУ, резины	Зеленый порошок	0,5 ... 5,0
Затрудненные амины	Диациетам-5	ПО, АБС, ПУ	Белый порошок	0,1 ... 0,5

Примечание. АБС — тройной полимер акрилонитрила, бутадиена и стирола; Ак — акрилаты; ПА — полиамиды, ПВХ — поливинилхлорид; ПО — полиолефины; ПС — полистирол; ПУ — полиуретан; ПЭФ — полиэферы, Цл — производные целлюлозы, главным образом ацетаты и ацетобутираты.

Как правило, наиболее эффективны такие светостабилизаторы, которые действуют одновременно по нескольким механизмам [4]. Обычно это сочетание функций УФ-абсорбера и антиоксиданта. Таким светостабилизатором, в частности, является сажа, которая благодаря сильному поглощению света и наличию на поверхности частиц кислородсодержащих групп, по-видимому фенольного типа, является наиболее эффективным и дешевым светостабилизатором. Существенным недостатком сажи, как и других пигментов, является влияние на оптические свойства материала.

Важным фактором, который на практике часто определяет выбор светостабилизатора, является физическое и

**Светостабилизаторы, рекомендуемые
для крупнотоннажных полимеров**

Полимер	Светостабилизатор	Примечание
Полиэтилен	Сажа, диоксид титана (рутил), оксид цинка, Бф, ПЗА, КН, Бт, Фа, ПЗФ	Эффективны смеси ПЗА и УФА
Полипропилен	Бф, КН, Бт, ПЗФ, Фа	—
Полистирол	Бф, Бта, Вт, ПЗА	Рекомендуются смеси Бф или Бта с ПЗА, однако эффект синергизма выражен слабо
Поливинилхлорид	Пигменты, Бф, Бта, Ан, Фа, ПЗФ, Бт	Необходимо учитывать природу термостабилизатора, для пластифицированного — эффективны смеси Бф или Бта с ПЗА
Сополимеры акрилонитрила, бутадена и стирола (АБС-пластики)	Сажа, Бф, Бта, покрытия	—
Поликарбонат	Бф, Бта, Оа	Необходимо, чтобы УФА выдерживал высокотемпературную переработку
Полиэфиры (термопластичные)	Сажа, Бф, Бта, Бт	
Полиэфиры (терморезистивные)	Бф, Бта, Оа	—
Полиамиды	ПЗА	Смеси ПЗА с УФА; эффективны и другие стабилизаторы
Акрилаты	Бф, Бта, ПЗА, Фа	Используют сополимеризующиеся УФА
Производные целлюлозы (ацетаты, ацетобутираты)	Бф, Бта, Бт	—
Полиуретаны	Бф, Бта, ПЗА, Фа	Смеси ПЗА с УФА обладают синергическим действием
Эпоксиды	УФА	Светозащитное действие стабилизаторов выражено слабо

Примечание. Ан — акрилонитрилы, Бт — бензоаты, Бта — бензотриазолы, Бф — бензофеноны; КН — комплексы никеля; Оа — оксамиды; ПЗА — пространственно-затрудненные амины и их производные; ПЗФ — пространственно-затрудненные фенолы; Фа — формамидин; УФА — ультрафиолетовые абсорберы.

Таблица 39.7

Синергизм при светостабилизации полимеров

Механизм синергизма	Пример системы	Эффект при оптимальных условиях	Оптимальное соотношение концентраций стабилизаторов	Зависимость эффекта от условий (возрастание факторов)			Существенные свойства	
				Толщина образца	Интенсивность действующего света	Температура	стабилизатора	полимера
Диффузионная подача антиоксиданта к облучаемой поверхности из защищаемого УФ-абсорбером объема	Бензофенон или бензотриазол и пространственно-затрудненный фенол или амин	Сильный	1 : 1	Растет	Не зависит или падает	Не зависит или растет	Сильно поглощающий	Малое характеристическое время диффузии по сравнению с временем фотоокисления
Тушение возбужденного состояния антиоксиданта S_1 светостабилизатором S_2	Бензофенон или комплекс никеля и пространственно-затрудненный фенол или ароматический амин	Средний	$c_1 > c_2$	—	—	То же	Фотохимически активный антиоксидант	Неоднородное фотоокисление и неравномерное распределение добавок
Повышение растворимости и (или) перераспределение стабилизатора S_1 в присутствии добавки S_2	Комплексы металлов и поверхностно-активные вещества	Слабый	$c_1 \approx c_2$	—	Не зависит или падает	Падает	Полярные вещества, низкая растворимость стабилизатора	Неполярный

Механизм синергизма	Пример системы	Эффект при оптимальных условиях	Оптимальное соотношение концентраций стабилизаторов	Зависимость эффекта от условий (возрастание факторов)			Существенные свойства	
				Толщина образца	Интенсивность действующего света	Температура	стабилизатора	полимера
Образование эффективного стабилизатора из менее эффективных	Соли металлов и комплексообразователи	Сильный	$c_1 = c_2$	—	—	—	Низкая эффективность	—
Защита стабилизатором S_2 полимера на стадии активации основного стабилизатора S_1	Пространственно-затрудненные амины и стабильные нитроксильные радикалы	Слабый	$c_2 \ll c_1$	—	—	—	Активен продукт превращения	Легко окисляется
Защита светостабилизатора S_1 антиоксидантом S_2	Бензофенон и пространственно-затрудненный фенол или комплекс металла	Средний	$c_1 > c_2$	—	Не зависит или падает	Не зависит или растет	Активен, но имеет низкий коэффициент ингибирования	—

Продолжение табл. 39.7

Механизм синергизма	Пример системы	Эффект при оптимальных условиях	Оптимальное соотношение концентраций стабилизаторов	Зависимость эффекта от условий (возрастание факторов)			Существенные свойства	
				Толщина образца	Интенсивность действующего света	Температура	стабилизатора	полимера
Защита антиоксидантом S_2 полимера на стадии переработки, а светостабилизатором S_1 на стадии эксплуатации	Бензофенон и пространственно-затрудненный фенол или комплекс металла	Средний	$c_1 > c_2$	—	—	—	Низкий коэффициент ингибирования, низкая фотохимическая активность антиоксиданта	Легко окисляется термически
Повышение эффективности УФ-абсорбера в присутствии антиоксиданта вследствие изменения характера обрыва кинетических цепей	Бензофенон или бензотриазол и пространственно-затрудненный фенол или ароматический амин	Слабый	$c_1 \approx c_2$	Растет	Падает	—	Не участвует в акте обрыва кинетической цепи	Квадратичный обрыв кинетических цепей фотоокисления

химическое взаимодействие в системе полимер—стабилизатор. Поэтому стабилизаторы одного и того же класса, но разной структуры, рекомендуют для разных полимеров (табл. 39.5). Несмотря на эти особенности, существуют общие принципы выбора светостабилизаторов, учитывающие химическую природу полимера (табл. 39.6).

Кроме химических и физических принципов, при выборе светостабилизатора необходимо учитывать и ряд технических требований: высокую растворимость стабилизатора в полимере; легкость смешивания стабилизатора с полимером; низкую скорость потери стабилизатора в результате выпотевания и вымывания; слабое начальное окрашивание и сохранение цвета при старении; термостойкость; низкую токсичность; низкую стоимость.

Поэтому подбор оптимального светостабилизатора для конкретного полимерного материала, рассчитанного на использование в определенных условиях, представляет довольно сложную задачу, которая на практике в значительной мере решается эмпирическим путем.

Сложность проблемы оптимальной светостабилизации полимерного материала на практике возрастает из-за необходимости учета взаимодействия светостабилизатора с другими добавками. Благоприятной в этом случае будет такая ситуация, когда добавки взаимно усиливают действие друг друга. Это явление называют синергизмом. Классификация синергических смесей светостабилизаторов друг с другом и добавками других классов, основанная на представлениях о механизме их взаимодействия, дана в табл. 39.7. В ней приведены характерные примеры стабилизирующих систем, действующих по данным механизмам, даны качественные оценки их эффективности и указаны оптимальные соотношения концентраций добавок, а также даны сведения о характере изменения эффекта синергизма при изменении условий эксплуатации или испытаний светостойкости.

Список литературы

1. Павлов Н. Н. Старение пластмасс в естественных и искусственных условиях. М.: Химия, 1982. 220 с.
2. Рэнби В., Рабек Я. Фотодеструкция, фотоокисление и фотостабилизация полимеров. М.: Мир, 1978. 675 с.
3. Шляпникох В. Я. Фотохимические превращения и светостабилизация полимеров. М.: Химия, 1979. 344 с.

4. Guillet J. E. Polymer photophysics and photochemistry, Cambridge, Cambridge University Press, 1985. 391 p.
5. McKellar J. F., Allen N. S. Photochemistry of manmade polymers, L.: Appl. Sci. Publ., 1980. 473 p.

Глава 40

Стойкость полимеров к климатическому старению

40.1. Основные понятия и классификация

Климатические факторы (температура, световое излучение, кислород, влага, ионизирующее излучение, солевой туман, горячие источники, твердые частицы) стимулируют старение полимерных материалов.

При климатическом старении на полимерный материал действует одновременно несколько факторов, характерных для данного места эксплуатации (хранения) и данного климата.

Климатическое старение может быть квалифицировано в зависимости от места эксплуатации (хранения): на открытой площадке; в отапливаемом или неотапливаемом помещении; в воздушном пространстве; в почве (грунте); в воде; в космосе.

Климатическое старение часто классифицируют в зависимости от условий климатических районов земного шара. Климат — многолетний режим погоды, свойственный данной местности. Для сравнения климатов разных зон используются понятия макроклимат, микроклимат и местный климат.

Под макроклиматом понимают те особенности климата, которые являются общими для обширных пространств земного шара. Различия в макроклимате проявляются между точками, расположенными на расстоянии порядка сотен и более километров друг от друга. Эти различия обусловлены зональным распределением солнечного излучения, особенностями циркуляции воздуха и неоднородностью земной поверхности большого масштаба.

Под микроклиматом понимают особенности климата, свойственные небольшим участкам земной поверхности.

4. Guillet J. E. Polymer photophysics and photochemistry, Cambridge, Cambridge University Press, 1985. 391 p.

5. McKellar J. F., Allen N. S. Photochemistry of manmade polymers, L.: Appl. Sci. Publ., 1980. 473 p.

Глава 40

Стойкость полимеров к климатическому старению

40.1. Основные понятия и классификация

Климатические факторы (температура, световое излучение, кислород, влага, ионизирующее излучение, солевой туман, горячие источники, твердые частицы) стимулируют старение полимерных материалов.

При климатическом старении на полимерный материал действует одновременно несколько факторов, характерных для данного места эксплуатации (хранения) и данного климата.

Климатическое старение может быть квалифицировано в зависимости от места эксплуатации (хранения): на открытой площадке; в отапливаемом или неотапливаемом помещении; в воздушном пространстве; в почве (грунте); в воде; в космосе.

Климатическое старение часто классифицируют в зависимости от условий климатических районов земного шара. Климат — многолетний режим погоды, свойственный данной местности. Для сравнения климатов разных зон используются понятия макроклимат, микроклимат и местный климат.

Под макроклиматом понимают те особенности климата, которые являются общими для обширных пространств земного шара. Различия в макроклимате проявляются между точками, расположенными на расстоянии порядка сотен и более километров друг от друга. Эти различия обусловлены зональным распределением солнечного излучения, особенностями циркуляции воздуха и неоднородностью земной поверхности большого масштаба.

Под микроклиматом понимают особенности климата, свойственные небольшим участкам земной поверхности.

Таблица 40.1

Климатические районы СССР

Макро-климатический район	Климатический район		Пункт	
	Наименование	Обозначение	представительный	экстремальный
Холодный	Очень холодный	I ₁	Якутск	Оймяков
	Холодный	I ₂	Салехард	
Умеренный	Арктический приполюсный	II ₁	84° с. ш., долгота 18°	Тюмень
	Арктический восточный	II ₂	Тикси, мыс Шмидта	
	Арктический западный	II ₃	Диксон	
	Умеренно холодный	II ₄	Тюмень	Улан-Удэ
	Умеренный	II ₅	Москва	Мурманск, Волгоград
	Умеренно влажный	II ₆	Владивосток	Курильск
	Умеренно теплый	II ₇	Киев	Ростов-на-Дону Рига, Таллин
	Умеренно теплый влажный	II ₈	Минск	
	Умеренно теплый с мягкой зимой	II ₉	Одесса	Новороссийск
	Теплый влажный	II ₁₀	Батуми	Астара
Жаркий сухой	II ₁₁	Ташкент	Термез	
Очень жаркий сухой	II ₁₂	Ашхабад		

Эти особенности проявляются при сравнении климата в точках, расположенных друг от друга на расстоянии порядка сотен метров, и обусловлены влиянием неоднородности приземного слоя.

Понятие местный климат введено для характеристики особенностей климата, промежуточного между макро- и микроклиматом.

По температурным, влажностным воздействиям, а также по интенсивности солнечной радиации территория

Таблица 40.2

Основные характеристики климатических районов СССР

Макро-климатический район	Климатический район		Критерий района			
	Наименование	Обозначение	Средняя месячная температура воздуха, °С		Средняя месячная относительная влажность воздуха в июле в 13 ч, %	Число суток в году с минимальной температурой воздуха ниже -45 °С
			Январь	Июль		
Холодный	Очень холодный	I ₁	-50 ... -30	2 ... 18	—	10 ... 100
	Холодный	I ₂	-30 ... -15	2 ... 25	—	1,0 ... 10,0
	Арктический приполюсный	II ₁	-33 ... -28	-1 ... 0	Более 90	0 ... 2
Умеренный	Арктический восточный	II ₂	-28 ... -18	0 ... -8	Более 80	0 ... 0,1
	Арктический западный	II ₃	-30 ... -2	-1 ... 12	Более 80	0 ... 3
	Умеренно холодный	II ₄	-30 ... -15	6 ... 25	—	0,1 ... 1,0
	Умеренный	II ₅	-15 ... -8	8 ... 25	Менее 80	—
	Умеренно влажный	II ₆	-15 ... -10	10 ... 25	80 и более	—
	Умеренно теплый	II ₇	-8 ... -4	16 ... 25	Менее 70	—
	Умеренно теплый влажный	II ₈	-8 ... -4	16 ... 25	70 и более	—
	Умеренно теплый с мягкой зимой	II ₉	-4 ... 0	16 ... 25	Менее 70	—
	Теплый влажный	II ₁₀	0 ... 4	20 ... 25	Более 70	—
	Жаркий сухой	II ₁₄	-15 ... 4	25 ... 30	Менее 40	—
Очень жаркий сухой	II ₁₂	-4 ... 4	30 и более	Менее 20	—	

Примечания: 1. Число дней с температурой воздуха ниже -45 °С, равное 0,1, означает, что такая температура наблюдается один раз в 10 лет.

2. Северная граница района II₁₁ установлена по средней годовой относительной влажности воздуха 65 %.

3. Северная граница района II₇ установлена по средней годовой относительной влажности воздуха 80 %.

Климатическая характеристика горных районов СССР
(высота гор более 2000 м)

Макро-клима-тический район	Климатический район		Средняя месячная температура воздуха, °С		Средняя месячная относительная влажность воздуха в июле в 13 ч, %	Число суток в году с минимальной температурой воздуха ниже -45 °С
	Наименование	Обозначение	Январь	Июль		
Холодный и умеренный Умеренный	Средняя Азия	(I+II) А	-20 ... 0	0 ... 20	Более 40	—
	Кавказ	II К	-12 ... 4	0 ... 20	Более 40	—

земного шара разделена на семь макроклиматических районов: очень холодный (Антарктида), холодный, умеренный, тропический влажный, тропический сухой, умеренно холодный морской, тропический морской.

В СССР выделяют два макроклиматических района: холодный и умеренный, которые (ГОСТ 16350—80) подразделяют на климатические районы. В табл. 40.1 ... 40.3 приведены основные характеристики каждого из них.

40.2. Стойкость полимеров в различных климатических условиях

Изменения физико-химических и электротехнических свойств в результате старения полимеров в различных климатических районах приведены в табл. 40.4 ... 40.15.

Таблица 40.4

Изменение физико-механических свойств (σ_p , %; ε_p , σ_H , МПа; a , кДж/м²) полимерных материалов в условиях Батуми (Б), Ташкента (Т), Якутска (Я)

Материал	Пара-метр	Длительность испытания, мес.								Место испытания
		0	3	6	12	24	36	48	60	
Полнамид 610	σ_p	57,4	23	—	23	24	17,2	17,2	11,5	Б
	ε_p	212	0	—	—	—	—	—	—	
	σ_H	77,5	42,6	—	42,6	—	23,2	23,2	23,2	
	a	95,2	51,7	2	—	2	2	—	—	Т
	σ_p	57,4	—	—	—	—	11,5	11,5	—	
	ε_p	212	—	—	—	—	42,4	42,4	—	
	σ_H	77,5	—	—	—	—	37,8	—	—	
ПА 610-1-106	σ_H	98,1	78,5	78,5	78,5	—	63,8	58,9	49	Б
	a	27,2	5,4	5,4	4,3	—	2,2	—	—	Т
	σ_H	98,1	—	—	—	—	88,3	85,3	—	
	a	27,2	—	—	—	—	2,6	—	—	
ПА 610-1-103	σ_H	87	87	104,4	78,3	78,3	78,3	69	—	Б
	a	106,9	106,9	106,9	106,9	106,9	85,3	53	—	
	σ_p	87	—	—	—	—	69	—	—	Т
	a	106,9	—	—	—	—	53	42,2	—	
	ε_p	887	—	—	—	—	887	843	—	

Продолжение табл. 40.4

Материал	Параметр	Длительность испытания. мес.								Место испытания
		0	3	6	12	24	36	48	60	
ПА 610-1-108	$\sigma_{и}$	152,8	137,5	137,5	122,2	122,2	122,2	120,7	120,7	Б
	a	31,4	18,8	14,1	14,1	11,6				
	$\sigma_{п}$	152,8	—	152,8	152,8	107,5	91,7			Т
	a	31,4	15,7	15,7	—	9,4	9,4			
Капрон Б	$\sigma_{р}$	74,8	36,5	29,5	29,9	29,9	7,5			Б
	$\epsilon_{р}$	80	—	72	64	24	0			
	$\sigma_{и}$	107	42,8	42,8	42,8	42,8				
	a	141,3	28,3	5,6	5,6	5,6	5,6			
Фенилон С-1	$\sigma_{р}$	123	—	111	111	—	98			Я
	$\sigma_{и}$	224	—	192	189	—	173	—		
	a	33	—	26,5	19,5	—	12	—		
Капрон В	$\sigma_{и}$	119	—	107	94	55	48			Я
Эпоксид ЭД-6 К-153	$\sigma_{и}$	63,8	—	—	63,8	63,8	15,9			Б Б
	$\sigma_{и}$	74,4	—	66,5	66,5	66,5	25,8			

Продолжение табл. 40.4

Материал	Параметр	Длительность испытания, мес.								Место испытания
		0	3	6	12	24	36	48	60	
Термополиуретан ТПУ-3АС	σ_p	25,9	18,5	16,2	15,1	—	14,7			Я
ТПУ-2К	σ_p ϵ_p	21,1 412	18,4 396	18,2 316	16,8 309	— —	16,6 260			Я
ТПУ-4С	σ_p ϵ_p	27,1 280	25,7 256	23,8 268	22,9 248	— —	18,9 207			Я
ТПУ-2Т	σ_p ϵ_p σ_p ϵ_p	21,8 396 34,3 420	21,7 340 34,3 —	21 315 33,4 450	20,4 288 33,4 450	— — 26,5 450	21 300			Я Б
ТПУ-4Т	σ_p ϵ_p	18,5 544	15,5 376	14,8 330	14,5 300	— —	14,1 232			Я

Продолжение табл. 40.4

Материал	Параметр	Длительность испытания, мес.								Место испытания
		0	3	6	12	24	36	48	60	
ТПУ-ЗБТ	σ_p	27,6	21,2	18,7	18,5	—	16,5			Я
	ε_p	272	196	182	135	—	102			Б
	σ_p	31,4	26,5	19,6	19,6	15,2				
	ε_p	300	—	270	250	250				
Стеклопластик КПС-30	σ_p	117,4	82,3	58,9						Б
	σ_{II}	137,6	82,6	82,6	68,7					
	a	31,4	22	22	22					
	σ_p	140	60,3	51,5	2,5	52,2				Я
	σ_{II}	174	195	133	144,5	125,6	110,3			
	a	32,6	30,1	20,6	20,2	19,2	21,2			
АС-30а	σ_{II}	239	190	177	182	196	175			Я
	a	32	33,6	31	33,3	28,7	31,5			
	σ_p	102,2	61,3	72,3	87,7	77,7	38,7			Я
	σ_{II}	152,4	120,4	124,8	128	110	90,4			
	a	38,7	19,1	14,3	16,4	14,8	13,2			
ППСд-30	σ_p	49,3	49	42,7	41,7	42	40,7			Я
	σ_{II}	55,6	57	61,4	53,2	50,1	41			
	a	15,7	7,4	8,2	7,0	8	7,6			

Таблица 40.5

Изменение механических свойств (ϵ_p , %; σ_p , МПа) фторопластов в условиях Батуми (Б), Ташкента (Т) и Якутска (Я)

Материал	Параметр	Длительность испытания, мес							Место испытания
		0	6	12	24	36	48	60	
Ф-3	σ_p	37,3	38,3	37,3	37,3	37,3	37,3	26	Б
	ϵ_p	80	78	80	80	80	56	48	
	σ_p	37,7	37,3	37,3	29,8	29,8	26,1	26,1	Т
	ϵ_p	80	78	72	64	64	64	48	
	σ_p	37,7	36,7	42,2	31,4	26,8			Я
	ϵ_p	80	78	46	23	21			
Ф-40	σ_p	38,1	—	38,1	38,1	38,1	38,1	38,1	Б
	ϵ_p	247	—	244	230	222	200	197	
	σ_p	38,1	35,4	40,8	37,0	37	38,1	36,2	Т
	ϵ_p	247	247	306	247	224	220	254	
	σ_p	42,3	46	52	32,8	44,7			Я
	ϵ_p	320	300	280	293	276			
Ф-30	σ_p	40	40,3	39,3	39,4	38			Я
	ϵ_p	290	282	255	264	244			
Ф-3М	σ_p	44,1	35,3	35,3	22,1	8,8	8,8		Б
	ϵ_p	95	66,5	66,5	—	47,5	47,5		
Ф-4НА	σ_p	18,1	17,5	19,4	19	16,1			Я
	ϵ_p	450	370	375	412	413			
Ф-4Д	σ_p	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6	18,6	Т
	ϵ_p	400	400	400	400	240	240	240	

Таблица 40.6

Изменение механических свойств (σ_p , МПа; ε_p , %; α , кДж)
 поливинилхлоридных материалов и оргстекло в условиях Ташкента (Т) и Якутска (Я)

Материал	Параметр	Длительность испытания, мес										Место испыта ния	
		0	3	6	12	24	30	36	48	54	60		
М-258	σ_p	18,6	—	16,8	14,9	14,9	14,9	14,9					Т
	ε_p	316	—	316	253	220	—	200					
ОТ-50	σ_p	17,4	—	15,6	13	13	—	13					Т
	ε_p	325	—	325	260	260	—	228					
ОМТ	σ_p	11,8	—	11,8	11,8	11,8	—	11,8					Т
	ε_p	300	—	300	300	270	—	225					
Ш60-2	σ_p	11,8	12,2	12,9	13,1	12,9	12,3	12,1	12,2	12,9	12,2		Я
	ε_p	268	216	264	268	264	260	264	290	290	290		
	σ_p	13,5	12,7	12,9	13	13,2	—	—	13,8				Т
	ε_p	252	296	284	272	280	—	—	300				
	σ_p	13,8	12,4	11,2	13,2	12,9	13,7						Я
	ε_p	252	300	260	284	328	300						
ИМТ	σ_p	20,3	19,8	20,7	17,9	15,3	15,2	13,3					Я
	ε_p	288	292	288	224	216	184						
ИТ-105	σ_p	17,7	15,6	16,5	17,1	15,4	14,2	14,2	11,8	11,7	11,4		Я
	ε_p	325	340	328	312	328	320	312	240	264	228		
И60-12	σ_p	13,8	11,8	11,5	8,7	7,5	8,3	7,1					Я
	ε_p	375	364	356	268	235	224	200					
И50-14	σ_p	20,4	19	19,1	19,1	17,3	14,6						Я
	ε_p	316	294	284	260	220	204						
И40-14	σ_p	21,8	20,8	22	17,9	14,4	14,2	14	13,8	13,2	13,7		Я
	ε_p	268	292	260	196	168	180	162	180	164	164		
И183	σ_p	14,5	14,6	16,2	15,2	14,4	13,4	13	14	12	13		Я
	ε_p	444	392	400	408	384	424	400	380	360	344		
ОМБ-60	σ_p	12	9,4	9	9,3	10	9,2	9					Я
	ε_p	412	316	304	328	368	368	369					

Продолжение табл. 40.6

Материал	Параметр	Длительность испытания, мес									Место испытания	
		0	3	6	12	24	30	36	48	54		60
П183-М	σ_p	17	—	15,6	13,3	14	—	—	14,3	14,1	14,6	Я
	ϵ_p	412	—	400	400	408	—	—	384	352	324	
ПБ-2	σ_p	21,6	21,2	21,2	23	16,8	16,9	18,1	14,2	13,5	14,6	Я
	ϵ_p	324	372	352	324	276	270	144				
230/Н	σ_p	23,6	23,1	19,7	19,7	162	101	108	17,6	13,5	14,6	Я
	ϵ_p	366	357	252	241							
С	σ_p	24,6	28,5	26,8	22,5	21,7	21,7	208	45,2	10	10	Я
	ϵ_p	272	262	290	264	226	208					
УВ-10	σ_p	46,8	49	48,3	46,4	50,7	50	12	10	10	10	Я
	ϵ_p	115	110	85	14	17	12					
В-7	σ_p	72,8	75,7	80,3	85,3	80	81	69	83	83,2	10	Т
	ϵ_p	51,2	53,9	54,4	56,7	61	58	54				
КПС-2	σ_p	32	16	7,2	9	9	12	10	47,6	8	8	Т
	ϵ_p	82	87	71	84,8	83,7	83	83,2				
В-118	σ_p	61,3	50,9	55	53,6	49	—	47,6	8	8	8	Т
	ϵ_p	193	152	29	9	8,8	—	8				
251	σ_p	18,8	19,1	13,4	40	15	10,1	9,6	8,5	5,8	16,5	Я
	ϵ_p	338	202	40								
С-70	σ_p	22,5	21	16,5	15	10,1	9,6	8,5	5,8	3,0	26,6	Я
	ϵ_p	373	344	222	175	100	54	46	3,0			
Оргстекло СО-120	σ_p	27,7	27,2	24,7	27,5	23,7	21,6	22,6	26,6	238	238	Я
	ϵ_p	253	248	250	270	216	220	282	238			
СО-140	a	20,8	19,4	19,3	19,2	18,6	—	17,5	19,2	19,2	19,2	Т
	a	19,2	19,2	19,2	19,2	19,2	—	19,2				
СОЛ-90	σ_p	22	21,2	19,6	21,1	19,2	—	—	49,1	49,1	49,1	Я
	ϵ_p	74	66,3	65,2	58,4	68,9	—	—				
	ϵ_p	17,7	11	14,5	11	4,7	—	3,2	3,2	3,2	3,2	Я

Таблица 40.7

Изменение относительной деформации при разрыве поливинилхлоридных материалов от времени испытания в условиях Якутска

Материал	Количество пластификатора, м ч	Длительность испытания мес						
		6	12	18	24	30	36	42
Я-0	0	0,36	0,35	Разрыв	—	—	—	—
Я-7	7	1,07	1,31	0,14	0,03	Разрыв	—	—
Я-10	10	1,14	1,06	0,82	0,26	То же	—	—
Я-15	15	0,37	0,5	0,11	0,10	0,1	0,055	Разрыв
Я-30	30	0,34	0,65	0,14	0,12	0,1	0,05	То же
Я-50	50	0,3	0,36	0,07	Разрыв	—	—	—
Я-70	70	0,15	0,33	Разрыв	—	—	—	—

Таблица 40.8

 Изменение физико-механических свойств (σ_p , σ_n , МПа; a , кДж/м²; ϵ_p , %) полимерных материалов при непрерывном и циклическом воздействии влажного воздуха

Продолжительность воздействия сут или циклы	Блочный полистирол		Полиэтилен П 2020-Т		Фенопласт			
	σ_n	a	σ_p	ϵ_p	К 114-35		КФ-3	
					σ_n	a	σ_n	a
0	100	10	15	850	100	10	130	30
15	105/*	12/*	16/16	550/550	82/98	10/8	110/110	25/28
30	110/97	8/11	16/16	580/580	83/98	10/10	110/110	32/28
60	*/105	11/8	*/16	*/580	81/100	*/10	*	*/26
90	98/100	12/10	*/16	600/580	75/100	12/*	130/130	32/32
135	100/100	*	14/14	650/580	95/100	8/12	130/110	32/38
180	90/90	10/10	15/15	600/600	85/100	10/8	130/120	30/25

Примечания: 1. В числителе — значение показателя при непрерывном воздействии, в знаменателе — при циклическом.

2. * — Нет данных.

3. При непрерывном воздействии относительная влажность (97±3) %, температура (40±2) °С; при циклическом — 98 %, 40 °С (16 ч) и 65 %, 25 °С (6 ч). 2 ч затрачивалось на переход с одного режима на другой.

Таблица 40.9

Изменение физико-механических свойств (σ_p , σ_H МПа;
 a , кДж/м²; ϵ_p , %) полимерных материалов
 при непрерывном и циклическом воздействии
 световой радиации, повышенной влажности и тепла

Продолжи- тельность воздействия, сут или циклы	Блочный полистирол		Полиэтилен П 2010-В		Фторопласт-4		Фенопласт К-21-22	
	σ_H	a	σ_p	ϵ_p	σ_p	ϵ_p	σ_H	a
0	100	10	13	630	25	450	70	6
15	94/94	17/8	12/14	510/510	27/29	420/410	70/70	6/5
30	88/82	16/12	11/14	480/480	27/31	420/410	70/70	6/5
60	61/85	15/8	11/12	60/90	27/34	420/390	70/70	6/5
90	58/43	10/7	11/12	30/90	27/35	420/360	70/70	7/5

Примечания: 1. В числителе — значение показателя при непрерывном воздействии, в знаменателе — при циклическом.

2. Непрерывное воздействие: климатическая камера КТВСР-1, температура 55 °С, мощность ксеноновой лампы 0,1 кВт; циклическое воздействие: световая радиация, температура 55 °С (16 ч), относительная влажность (97±3) %, температура (20±2) °С (5 ч). 3 ч затрачивалось на переход с одного режима на другой.

Таблица 40.10

Полимерные материалы, не изменившие
 свои физико-механические свойства после 3 лет
 (* — 4 года, ** — 5 лет) испытания в условиях Якутска,
 Батуми и Ташкента

Материал	Марка материала		
	В Якутске	В Батуми	В Ташкенте
Фторопласт	Ф-4Д, Ф-2М, Ф-3М, Ф-4МБ, Ф-40Б, Ф-42, Ф-10, Ф-100, Ф-4, Ф-4Д, Ф-4ДМ Ф-4Д, Ф-4ДМ	Ф-4 **, Ф-4Д **, Ф-4М **, Ф-4МБ **, Ф-26 **, Ф-42 **	Ф-4 **, Ф-42 **
Полиметил- метакрилат	СОО-114, СОК-114, СОЗ-034, СОС-174; ТОСП	ЛПТ-1	ЛПТ-1
Поливинил- хлорид	ОМТ-2 **, ИТ-105, Ш60-2, С-40 ОМВ-40, 4М-86		Ш60-20 *
Фенопласт	Э6-014-30, Э10-342-63	Э6-014-30, Э10-342-63, КФ-3, 03-010-02	Э6-014-30, Э10-342-63, КФ-3, 03-010-02

Таблица 40.11

Изменение удельного поверхностного электрического сопротивления полимерных материалов в условиях Батуми

Материал	Удельное поверхностное сопротивление, Ом·м				
	до испытания	днем	после кратковременного дождя	после продолжительного дождя	ночью
Полистирол	$8,7 \cdot 10^{13}$	$4,2 \cdot 10^{13}$	$5,8 \cdot 10^8$	$5,8 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^{10}$
Лавсан	$5,3 \cdot 10^{13}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$1,7 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^6$	$4,1 \cdot 10^{10}$
Полиэтилен	$7,5 \cdot 10^{11}$	—	$8,3 \cdot 10^7$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,5 \cdot 10^{11}$
Фторопласт-4	$3,5 \cdot 10^{13}$	$2,9 \cdot 10^{13}$	$8,7 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^8$	$2 \cdot 10^{13}$
Полифениленоксид	$1 \cdot 10^{17}$	$2 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$2,9 \cdot 10^{10}$
Поливинилхлорид 251:					
белый	$8,1 \cdot 10^{11}$	$5,2 \cdot 10^{11}$	$2,9 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^5$	$2,9 \cdot 10^{11}$
красный	$1,2 \cdot 10^{12}$	$8 \cdot 10^{11}$	$2,9 \cdot 10^6$	$4,6 \cdot 10^6$	$6,9 \cdot 10^{11}$
синий	$1,2 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^{11}$	$7,5 \cdot 10^6$	$5,8 \cdot 10^5$	$5,8 \cdot 10^{13}$
зеленый	$7 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{11}$	$5,7 \cdot 10^7$	$5,8 \cdot 10^5$	$6 \cdot 10^8$
черный	$8,7 \cdot 10^{12}$	$4,1 \cdot 10^{11}$	$2,3 \cdot 10^6$	$5,8 \cdot 10^5$	$1,7 \cdot 10^{11}$

Таблица 40.12

Изменение удельного объемного электрического сопротивления в зависимости от поглощенной влаги

Материал	Благопоглощение, %	Удельное объемное сопротивление, Ом·м			
		до испытания	в момент воздействия влажности (97±3) % и температуры 40 °С	после воздействия влаги	в атмосферных условиях Батуми
Полифениленоксид:					
пленка	0,12	$1 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^{10}$
диск	0,08	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{11}$
Поливинилхлорид	0,3	$1 \cdot 10^{12}$	$3 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^9$
ПЭВП	0,01	$5 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{13}$
Полистирол, пленка	0,01	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^9$	$5 \cdot 10^{14}$	$3 \cdot 10^9$
Фторопласт-4	Менее 0,01	$5 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{13}$
Лавсан, пленка	0,5	$5 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^9$
Фенопласт:					
ЭЗ-330-02	3,7	$1,2 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^{10}$
ОЗ-010-02	7,2	$4,8 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^7$
ЭЗ-340-65	0,03	$1 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$	$8,5 \cdot 10^{11}$
K114-35	0,04	$1,7 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	$2 \cdot 10^{12}$
Поликарбонат	0,2	$1 \cdot 10^{15}$	$5 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^{15}$	—

Таблица 40.13

Изменение диэлектрических свойств полимерных материалов после 6 мес воздействия влажного воздуха и морского тумана

Материал	Удельное объемное сопротивление 10^{-12} , Ом·м			Диэлектрическая проникаемость при частоте 10^3 Гц			Тангенс угла диэлектрических потерь 10^3 (при частоте 10^3 Гц)		
	до испытания	влага	морской туман	до испытания	влага	морской туман	до испытания	влага	морской туман
Фенопласт:									
ЭЗ-340-61	5,0	2,7	0,05	6,2	8,2	9,2	20	27	55
ЭЗ-330-02	0,2	0,001	0,0007	8,1	9,0	12,6	70	80	300
К 114-35	6,3	1,3	0,7	7,0	7,0	17,6	10	15	20
Фторопласт Ф-3М	150	100	7,0	2,7	3,1	3,6	15	15	25
Полистирол УП-1Э	500	60	2,0	3,2	3,6	4,1	1,4	2,2	4,6
Полиэтилен:									
158-10	4000	300	60	2,4	2,5	3,0	0,5	0,8	4,0
СЭП-7	700	300	70	2,3	2,6	3,0	0,6	0,7	2,0

Таблица 40.14

Изменение диэлектрической проницаемости полимерных материалов в условиях Батуми

Материал	Диэлектрическая проницаемость (при частоте 10^3 Гц)					
	до испытания	днем	после кратковременного дождя	после продолжительного дождя	с росой	после 15 дней испытания
Полиамид ПК-4	4,1	3,6				3,8
Лавсан	1,86	1,3	2,03	—	2,2	1,7
Полиэтилен высокой плотности	2,3	1,9	2,3	2,2	2,12	2,0
Фторопласт-4	2,1	1,86	2,3	2,4	2,2	2,1
Фторопласт-3	1,9	1,9	2,2	2,2	1,9	1,8
Поливинилхлорид 251:						
белый	3,2	2,8	3,42	3,42	3,08	3,1
красный	3,4	3,5	3,5	3,5	3,4	3,3

Продолжение табл. 40.14

Материал	Диэлектрическая проницаемость (при частоте 10^8 Гц)					
	до испытания	днем	после кратковременного дождя	после продолжительного дождя	с росой	после 15 дней испытания
синий	3,2	3,2	3,4	3,8	3,3	3,2
зеленый	8,1	8,1	8,6	8,6	8,1	8,1
черный	3,05	3,3	3,4	3,4	3,4	3,1
В-118	3,3	3,1	3,8	3,8	3,5	3,3
В-3	3,2	3,3	3,3	3,5	3,2	3,3
Полистирол	2,2	1,95	1,98	2,12	2,03	2,2
Полифениленоксид:						
пленка	2,9	2,42	2,9	2,7	2,4	2,4
диск	2,5	2,4	2,9	2,9	2,9	2,9

Таблица 40.15

Изменение тангенса угла диэлектрических потерь полимерных материалов в условиях Батуми

Материал	Тангенс угла диэлектрических потерь $\times 10^8$ (при частоте 10^2 Гц)					
	до испытания	днем	после кратковременного дождя	после продолжительного дождя	с росой	после 15 дней испытания
Полиамид	560	230				740
Лавсан	16,3	1,34	4,6	—	53,6	16,0
Полиэтилен высокой плотности	0,4	0,4	2,5	3,7	0,8	1,5
Фторопласт-4	0,55	0,3	1,0	2,3	1,25	0,3
Фторопласт-3	8,2	9,9	10,6	11	9,1	9,0
Поливинилхлорид 251:						
белый	81	60	50	105	84	80
красный	66	88	96	91	93	70
синий	91	82	107	109	94	85
зеленый	83	75	97	101	96	80
черный	80	88	90	92	88	75
В-118	73	73	88	91	80	70
В-3	76	76	79	86	78	80
Полистирол	2,2	1,26	3,6	5,7	4,4	2,2
Полифениленоксид:						
пленка	1,1	1,93	8,9	14,7	4,8	1,2
диск	4,0	0,9	2,3	6,9	2,9	2,2

Список литературы

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1984. 875 с.

Глава 41

Растворимость и миграция низкомолекулярных веществ в полимерах

41.1. Общие сведения

В полимерных материалах могут находиться низкомолекулярные добавки (стабилизаторы, пластификаторы и пр.), специально вводимые в материал для предотвращения старения и придания изделиям комплекса необходимых свойств. Кроме того, в полимерных материалах находятся случайные и технологические примеси, связанные с методом получения полимера и чистой используемых веществ (остатки мономеров, катализаторов, следы металлов от аппаратуры). Эти вещества диффундируют в объеме полимера к его поверхности и десорбируются в результате испарения, вымывания водсй или другими растворителями, а также выпотевания (самопроизвольного выделения в виде отдельной фазы на поверхности материала). Находящиеся в окружающей среде вещества (кислород, озон и пр.), проникая в полимер, могут реагировать с полимером и добавками. Все эти процессы способствуют быстрому изменению всего комплекса физико-химических свойств полимера и, в конечном счете, преждевременному выходу из строя изделий из полимера.

41.2. Низкомолекулярные вещества в полимерах

Низкомолекулярные вещества, введенные в полимер, могут быть диспергированы в нем в виде отдельной фазы или находиться в виде раствора. Растворение веществ в полимере, как правило, отличается от растворения в низкомолекулярных растворителях. Это связано с особенностями строения полимера [1].

Полимерное вещество неоднородно, причем можно выделить три уровня этой неоднородности: микроанизо-

Список литературы

1. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1984. 875 с.

Глава 41

Растворимость и миграция низкомолекулярных веществ в полимерах

41.1. Общие сведения

В полимерных материалах могут находиться низкомолекулярные добавки (стабилизаторы, пластификаторы и пр.), специально вводимые в материал для предотвращения старения и придания изделиям комплекса необходимых свойств. Кроме того, в полимерных материалах находятся случайные и технологические примеси, связанные с методом получения полимера и чистотой используемых веществ (остатки мономеров, катализаторов, следы металлов от аппаратуры). Эти вещества диффундируют в объеме полимера к его поверхности и десорбируются в результате испарения, вымывания водсй или другими растворителями, а также выпотевания (самопроизвольного выделения в виде отдельной фазы на поверхности материала). Находящиеся в окружающей среде вещества (кислород, озон и пр.), проникая в полимер, могут реагировать с полимером и добавками. Все эти процессы способствуют быстрому изменению всего комплекса физико-химических свойств полимера и, в конечном счете, преждевременному выходу из строя изделий из полимера.

41.2. Низкомолекулярные вещества в полимерах

Низкомолекулярные вещества, введенные в полимер, могут быть диспергированы в нем в виде отдельной фазы или находиться в виде раствора. Растворение веществ в полимере, как правило, отличается от растворения в низкомолекулярных растворителях. Это связано с особенностями строения полимера [1].

Полимерное вещество неоднородно, причем можно выделить три уровня этой неоднородности: микроаннизо-

тропию на молекулярном уровне, топологическую неоднородность и морфологическую (структурную) неоднородность

Микроанизотропия связана с цепным строением макромолекул полимера и состоит в неравноценности свойств вдоль и поперек полимерной цепи.

Топологическая неоднородность определяется характером взаимного расположения макромолекул и их участков (сегментов). В полимерном веществе можно выделить области, в которых соблюдается ближний порядок в расположении мономерных звеньев, принадлежащих разным макромолекулам, и участки устойчивого нарушения ближнего порядка (узлы, складки, другие переплетения макромолекул). Размер такой неоднородности $(1 - 3) \cdot 10^{-7}$ см. Большая длина полимерных цепей придает этим топологическим структурам высокую устойчивость, и по крайней мере часть этих структур сохраняется даже выше температуры плавления полимера. Вследствие низкой упорядоченности вещества в районе переплетения макромолекул плотность вещества в этой зоне должна быть понижена.

Морфологическая неоднородность обусловлена существованием участков, сильно различающихся по характеру взаимного расположения образующих их структурных единиц и по физическим свойствам. Так, в кристаллических полимерах существуют области, в которых соблюдается дальний порядок в относительном расположении мономерных звеньев — кристаллиты, размеры которых могут превышать 10^{-6} см, разделенные участками малоупорядоченного аморфного вещества, в котором существует только ближний порядок. Кристаллиты образуют более сложные структурные образования: фибриллы, представляющие собой цепочки из большого числа кристаллитов, разделенных аморфными прослойками, и сферолиты — трехмерные структуры, имеющие форму, близкую к сферической. Размеры фибрилл достигают $10^{-5} \dots 10^{-4}$ см, сферолитов — 10^{-2} см и более.

Низкомолекулярные вещества, растворенные в полимере, распределяются преимущественно по аморфным областям; в кристаллическом веществе они либо совсем не растворяются, либо растворяются в очень низких концентрациях. Важнейшей характеристикой сорбции низ-

комолекулярного вещества в полимере является изотерма сорбции, т. е. зависимость между концентрацией или давлением вещества в среде, окружающей полимер, и его концентрацией в полимере. Простейший тип изотермы соответствует случаю идеального раствора и описывается законом Генри: концентрация вещества в полимере c_{II} прямо пропорциональна его концентрации (давлению) в окружающей среде (p/p_0):

$$c_{II} = \sigma p/p_0, \quad (1)$$

где σ — коэффициент растворимости.

На практике такого типа изотермы наблюдаются только в области малых концентраций растворенного вещества. Возможны положительные и отрицательные отклонения от закона Генри.

Положительные отклонения означают, что сорбция каждой молекулы облегчает сорбцию следующей молекулы. Возможны два механизма отклонений: повышение подвижности макромолекул под влиянием растворенного вещества (пластификация) и образование агрегатов (кластеров) из нескольких молекул, растворенных в полимере. Такой тип сорбции описывается уравнением Фрейдлиха:

$$c_{II} = a(p/p_0)^n, \quad (2)$$

где a и n — константы.

Отрицательные отклонения от закона Генри соответствуют случаю, когда в полимере существует ограниченное число (концентрация) центров, способных сорбировать молекулы растворенного вещества. Простейшим уравнением, описывающим такую зависимость, является уравнение Лэнгмюра:

$$c_{II} = \frac{c_{II(\infty)}}{1 + b p/p_0}, \quad (3)$$

где b — константа.

Изотермы типа (3) наблюдаются при растворении газов в стеклообразных полимерах при высоких давлениях, при растворении стабилизаторов, красителей и других веществ сравнительно большой молекулярной массы в полимерах как выше, так и ниже температуры стеклования.

Часто встречаются S-образные изотермы сорбции, соответствующие многослойной сорбции. При этом используются:

уравнение Флори—Хаггинса

$$\ln(p/p_0) = \ln \varphi_c + (1 - \varphi_c) + \kappa(1 - \varphi_c)^2, \quad (4)$$

где φ_c — объемная доля среды в полимере; κ — параметр, характеризующий взаимодействие полимера и растворителя;

уравнение Флори—Хаггинса (для сшитых полимеров)

$$\ln(p/p_0) = \ln(1 - V) + V + \frac{1}{Z} V^{1/3} + \chi V^2, \quad (5)$$

где V — объемная доля аморфных участков полимера; Z — параметр, характеризующий условную среднюю длину макромолекул между узлами сшивок;

уравнение Брунауэра—Эммелита—Тейлера:

$$\frac{p/p_0}{c_{n(\infty)}(1 - p/p_0)} = \frac{1}{kc_{n(\text{связ})}} + \frac{k-1}{kc_{n(\text{связ})}}, \quad (6)$$

где k — константа; $c_{n(\text{связ})}$ — концентрация прочно сорбированного растворителя.

41.3. Растворимость низкомолекулярных веществ в полимерах

Растворимость газов обычно характеризуют коэффициентом растворимости, связывающим концентрацию газа, растворенного в полимере, с парциальным давлением этого газа.

Зависимость коэффициента растворимости от температуры подчиняется выражению

$$\sigma = \sigma_0(Q/RT), \quad (7)$$

где Q — теплота растворения; σ_0 — предэкспоненциальный множитель. Величины Q и σ_0 не зависят от температуры в ограниченном температурном интервале.

В табл. 41.1 приведены значения коэффициентов растворимости кислорода в различных полимерах. Для большинства систем газ—полимер теплота растворения невелика и лежит в интервале ± 12 кДж/моль. Растворимость газов (при 25 °С) слабо зависит от природы полимера и в большей степени зависит от природы газа.

Таблица 41.1

Растворимость кислорода в полимерах

Полимер	Степень кристалличности	Интервал температур, °С	$\sigma_p \cdot 10^4$, моль/(кг·Торр)	$\sigma_p \cdot 10^4$, см ³ /см ³ × \times см рт. ст.	-Q, кДж/моль
Полиэтилен (количество СН ₃ на 100 атомов С):					
0,5	0,73	18 ... 60	2,0		-3,8
9,5	0,71	17 ... 48	1,8		-2,9
36	0,55		2,4		
45	0,36	18 ... 43	3,2		7,5
69	0,46	18 ... 46	3,0		2,9
Полипропилен изотактический («Моплен»):					
порошок	0,72	18 ... 50	1,9	0,39 *	
пленка мелкосферолитная	0,63	18 ... 50	4,5	0,91 *	1,2
пленка крупносферолитная	0,63	18 ... 50	3,6	0,71 *	1,2
Полипропилен атактический	0,20	18 ... 50	9,5	1,80 *	10,0
Поли-4-метилпентен-1				1,7...3,2	
Полиметилметакрилат			3,2	0,86 *	
Полиэтилметакрилат		35 ... 75		1,0	4,6
Поливинилацетат		17 ... 26		0,79	6,7
Поливинилхлорид		25 ... 90		0,38	1,3
Политетрафторэтилен		30 ... 116		2,76	-7,2
Полистирол				3,20	
Полиэтилтерефталат:					
аморфный		25 ... 65		1,32	-14,7
кристаллический	0,42	25 ... 65		0,92	-13,0
Полидиметилдифениленкарбонат				6,7	
Поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид		20 ... 85	4,7	11,1 *	7,5
Поли-2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5'-добензоксазолметан		22 ... 100	12,8	3,4 *	-6,3
Поли-2,2'-(4,4'-дифениленфталид)-5,5'-добензоксазолметан		26 ... 87	11,1	3,3 *	-11,7
Поли-2,2'-(<i>m</i> -фенилен)-5,5'-добензоксазолметан		22 ... 100	12,8	3,4 *	10,9
Натуральный каучук				1,47	
Сополимер бутадиена со стиролом 77/23				1,24	

Продолжение табл. 41.1

Полимер	Степень кристалличности	Интервал температур °С	$\sigma_{\text{н}} \cdot 10^6$, моль/(кг·Торр)	$\sigma_{\text{н}} \cdot 10^3$, см ³ /см ³ × $\chi_{\text{см рт. ст.}}$	-Q кДж/моль
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом 73/27				0,89	
Полиизобутилен				1,60	
Полихлоропрен				0,99	
Нитрозный каучук		60 ... 90		6,1	
Полидиметилсилоксан				4,2	-0,42

* Пересчет с учетом плотности полимера при 20 ... 25 °С.

Коэффициент растворимости простейших газов в кристаллических полимерах пропорционален доле аморфного вещества в полимере; лишь при очень больших степенях кристалличности возможно появление микропустот, приводящих к изменению растворимости. Коэффициент растворимости газов зависит от надмолекулярной структуры полимера (ориентации, размеров сферолитов, термической предыстории полимера).

Для оценки растворимости газов в полимерах предложены различные эмпирические зависимости:

$$\lg \sigma_{25} = -2,1 + 0,0074T_{\text{кр}};$$

$$\lg \sigma_{25} = -2,1 + 0,01T_{\text{кип}},$$

где $T_{\text{кр}}$ — критическая температура газа; $T_{\text{кип}}$ — температура кипения газа.

Теплота растворения может быть рассчитана по следующим зависимостям:

$$Q_1 = -10 - 8,4 \lg \sigma \quad \text{при } T < T_{\text{стекл}};$$

$$Q_2 = 1,67Q_1 - 21 \quad \text{при } T \geq T_{\text{стекл}}.$$

Для расчета растворимости газов в кристаллических полимерах следует делать поправку на кристалличность полимера.

Растворимость жидких и твердых веществ обычно характеризуют величиной равновесной концентрации вещества в полимере, которая устанавливается при контакте полимеров с индивидуальным веществом или его насыщенными парами.

В табл. 41.2 приведены значения растворимостей стабилизаторов в полиолефинах и каучуках с указанием темп-ты растворения и температурной области, для которой проведены измерения. Растворимость стабилизаторов в полимерах зависит как от свойств самого полимера, так и от свойств добавки. Растворимость добавок в полимерах уменьшается с ростом их молекулярной массы, однако однозначной зависимости не существует. Например, растворимость фенольных антиоксидантов в полиолефинах и каучуках превосходит растворимость аминных стабилизаторов такой же молекулярной массы.

Зависимость растворимости стабилизаторов от степени кристалличности более сложная, чем в случае газов. Растворимость стабилизаторов в полимерах зависит от термической предыстории полимера, наличия в полимере других веществ.

Пластификаторы вводят в полимер с целью повышения эластичности или пластичности в условиях переработки и эксплуатации. Наибольшее распространение получили сложные эфиры — производные органических кислот (дифирные пластификаторы) и ортофосфорной кислоты (фосфорсодержащие пластификаторы), а также сложные полиэфирные пластификаторы. Образование истинного раствора пластификатора в полимере принято называть совместимостью. По степени совместимости с полимером пластификаторы делят на первичные и вторичные (обладающие соответственно хорошей или ограниченной совместимостью с полимером). Вторичные пластификаторы могут быстрее выпотевать на поверхности полимерного материала. Совместимость зависит от химического состава полимера и пластификатора. Деление пластификаторов на первичные и вторичные — условное, так как совместимость по-разному зависит от температуры, условий переработки, влажности и пр. Вторичные пластифи-

Таблица 41.2

Растворимость стабилизаторов в полимерах

Стабилизатор	Мол масса	Полимер	Интервал температур, °С	[A], %, T = 25 °С	lg [A] ₁₀₀	Q, кДж/моль
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	220	ПЭНП	30 ... 70	1,9	7,83	43,0
		ИПП	30 ... 72	1,75	6,11	33,5
		СКД		18*		
		СКИ		16*		
		Наирит		11,3*		
		СКН-18		24,8*		
		СКН-28		20,1*		
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутил-фенол	262	ПЭНП	30 ... 80	0,83	15,78	90,6
		ИПП	30 ... 50	0,55	7,28	43,2
		ПМП	30 ... 100	0,45	6,11	36,9
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-фенилфенол	282	ИПП	40 ... 100	0,45	6,11	36,9
		ПМП	30 ... 50	0,39	13,82	81,3
Метилловый эфир 3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-гидрокси-β-фенилпропионовой кислоты	292	ПЭНП	30 ... 90	0,37	8,38	50,3
		ИПП	30 ... 60	0,61	7,34	43,1
		ПМП	30 ... 60	0,05	15,78	97,6
2,2'-Метилден-бис-(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	340	ПЭНП	30 ... 80	0,08	3,74	27,6
		ПЭНП	23 ... 90	3,5	3,34	15,9
		ИПП	30 ... 80	0,063	7,17	47,8
		ИПП	50 ... 100	1,17	4,71	26,8
		ПМП	30 ... 90	0,012	7,75	55,3
		СКД	22 ... 80	2,0	5,38	29
		СКИ	22 ... 80	1,3	4,67	26
		Наирит		2,3*		
4,4'-Тио-бис-(6- <i>трет</i> -бутил- <i>м</i> -крезол)	358	СКН-18		12,7*		
		СКН-40		10,9*		
		ПЭНП	23 ... 90	9 · 10 ⁻⁴	11,11	80,9
2,2'-Метилден-бис-(4-хлор-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	360	ИПП	40 ... 100	0,38	4,54	28,5
2,2'-Метилден-бис-(4-этил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	368	ПЭНП	23 ... 90	0,18	3,95	26,8
2,2'-Метилден-бис-(4-метил-6-метилциклогексилфенол)	420	ПЭНП	23 ... 90	0,14	4,91	32,8
		ИПП	40 ... 90	0,17	4,06	27,6
		СКД	70 ... 100	2,0	4,34	23,0
		СКН-18	70 ... 100	2,2	5,11	27,2

Продолжение табл. 41.2

Стабилизатор	Мол. масса	Полимер	Интервал температур, °C	[A], %, T = 25 °C	I _г , I _а , I _в	Q, кДж/моль
4,4'-Метилен-бис-(2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол)	424	СКН-26	70 ... 100	2,7	5,19	27,2
		СКН-40	70 ... 100	0,8	4,69	27,2
		ПЭНП	23 ... 90	0,028	5,20	38,5
Октадециловый эфир 3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-гидроксифенилпропионовой кислоты	530	ПЭНП	23 ... 52	0,44	7,60	45,5
			52 ... 90		10,97	72,8
1,1,3-Трис-(5- <i>трет</i> -бутил-4-гидрокси-2-метилфенол)бутан	544	ПЭНП	63 ... 90	0,105	6,30	11,29
		ПЭВП	50 ... 100	0,009	6,66	11,9
Бис [(3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-гидроксифенил) этоксикарбонилэтил] сульфид	643	ПЭНП	23 ... 74 74 ... 90	0,017	9,00 6,78	61,6 46,9
2,4,6-Трис-(3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-гидроксibenзил)-метилен	775	ПЭНП	23 ... 90	0,013	3,04	28,1
		ИПП	50 ... 100	0,004	8,59	62,9
Тетра [метилен-3-(3,5-ди- <i>трет</i> -бутил-4-гидроксифенил) пропионат] метан	1178	ПЭНП	23 ... 90	0,005	8,60	62,4
		ПЭВП	50 ... 100	0,02	5,30	39,0
		ИПП	50 ... 100	0,15	4,45	31,8
		ИПП	70 ... 140	0,2		23,9
Фенил-β-нафтил-амин	220	ПЭНП	30 ... 60	0,06	3,62	27,7
		ИПП	60 ... 100	0,048	1,64	22,6
		ПМП	30 ... 60	0,009	4,26	36,1
		СКД	22 ... 80	1,4	5,91	33,0
		СКИ	22 ... 80	0,9	5,74	33,0
		Наирит		3,1*		
Дилаурилтиоди-пропионат (ДЛТДП)	514	ПЭНП	СКН-18		12,1*	
			СКН-26		22,1*	
			СКН-26		23,9*	
			СКН-40		23,9*	
			23 ... 40	0,79	9,20	53,2
Дистеарилтиоди-пропионат	682	ПЭНП	40 ... 90		2,15	10,8
			23 ... 66	0,75	5,00	29,3
			66 ... 90		0,64	7,7

Продолжение табл. 41.2

Стабилизатор	Мол. масса	Полимер	Интервал температур, °С	[A], %, T = 25 °С	lg [A] _{т0}	Q, кДж/моль
2-(2'-Гидрокси-3',5'-ди- <i>трет</i> -бутилфенил)-5-хлоробензтриазол	357	ПЭНП	23 ... 90	0,5	0,59	10,9

* Растворимость при 22 °С.

каторы вводят в полимер, как правило, вместе с первичными. Они могут придавать материалам некоторые специфические свойства (такие как негорючесть или термостойкость) или служить дешевыми заменителями первичных. В табл. 41.3 приведены данные по растворимости (совместимости) наиболее распространенных пластификаторов в различных полимерах.

41.4. Диффузия низкомолекулярных веществ в полимерах

Под диффузией понимают направленный перенос вещества под влиянием градиента химического потенциала обусловленный тепловым движением частиц.

Основные понятия диффузии — градиент и поток. Производная концентрации низкомолекулярного вещества по расстоянию в направлении максимального изменения концентрации называется градиентом концентрации. Поток вещества называют количество вещества, проходящее через единицу площади сечения, перпендикулярного к направлению градиента. Поток связан с градиентом соотношением, называемым первым законом Фика:

$$\Phi = -D \text{grad } c_n, \quad (8)$$

где D — коэффициент диффузии.

Решение диффузионных уравнений зависит от начального распределения диффундирующих частиц, граничных условий и геометрической формы образца и часто сопряжено с математическими трудностями.

Таблица 41.3

**Растворимость пластификаторов в полимерах
при комнатной температуре (в граммах на 100 г полимера)**

Пластификатор	Поливинилхлорид	Поливинилденхлорид	Поливинилацетат	Полистирол	Этилцеллюлоза	Нитрат целлюлозы	Ацетат целлюлозы	Ацетобутират целлюлозы	Полиамиды	Полиэферы	Эпоксидные смолы	Алкидные смолы	Полиуретаны
Дибутилфталат	100	75	100	100	100	100	25	100	25	20	25	70	25
Ди (2-этилгексил)-фталат	100	25	1	50	100	100	1	50	25	20	1	25	25
Ди (тридецил) фталат	100	10	1	100	100	100	1	50	20	15	1	25	25
Дициклогексилфталат	30	20	50	20	50	50	1	20	10	20	10	25	10
Бутилбензилфталат	100	75	100	100	100	100	10	100	25	20	25	50	25
Ди (2-этилгексил)-адипинат	100	75	1	100	100	35	1	25	25	1	1	50	15
Динизодециладипинат	150	10	1	25	100	35	1	50	25	1	1	25	15
Трифенилфосфат	20	20	80	20	30	75	35	50	10	10	10	50	10
Трикрезилфосфат	100	75	40	15	70	100	15	30	25	20	25	70	25
2-Этилгексилдифенилфосфат	100	75	50	50	100	100	20	80	25	20	25	70	25
Метилфталилэтилгликолят	20	75	100	30	75	100	100	100	1	5	25	70	25
Бутилфталилбутилгликолят	100	75	100	30	75	100	50	50	20	20	25	70	25
Эпоксидированное соевое масло	100	—	1	—	100	100	1	1	—	2	—	—	—

Коэффициент диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах может зависеть от концентрации диффундирующего вещества, пространственных координат, продолжительности диффузии.

В случае выполнимости закона Генри (1) перенос вещества через плоскую мембрану выражается формулой

$$\Phi = D \frac{(c_{n_1} - c_{n_2})}{l} = D\sigma \frac{(p_1 - p_2)}{l}, \quad (9)$$

где $P = D\sigma$ — коэффициент проницаемости.

Коэффициенты диффузии газов обычно определяют по скорости переноса газа через мембрану в стационарных или нестационарных условиях.

Для стационарного потока согласно (9) $D = \frac{\Phi l}{(p_1 - p_2)}$.

Для нестационарного потока оценка D может быть сделана на основании формулы для времени запаздывания τ , соответствующего моменту установления стационарного потока через мембрану:

$$D = l^2/(6\tau). \quad (10)$$

Коэффициенты диффузии жидких и твердых веществ определяют, измеряя скорость их сорбции или десорбции из образца.

При расчете D для плоской пластины толщиной l

$$c_t/c_0 = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-D \frac{\pi^2 t}{l^2}\right) \quad (c_t/c_0 > 0,4); \quad (11)$$

$$c_t/c_0 = \frac{4}{\pi^{1/2}} (Dt/l^2)^{1/2} \quad (c_t/c_0 < 0,4), \quad (12)$$

где c_t и c_0 — концентрация вещества, сорбированного или десорбированного образцом толщиной l .

Коэффициент диффузии низкомолекулярных веществ в ограниченном интервале температур изменяется в соответствии с уравнением

$$D = D_0 \exp(-E/RT), \quad (13)$$

где E — энергия активации диффузии.

Величина коэффициента диффузии зависит от свойств диффундирующих молекул (массы, объема, химической природы) и свойств полимера (химического состава и физического состояния).

Таблица 41.4

Коэффициенты диффузии кислорода в полимерах

Полимер	Интервал температур	$D \cdot 10^7$ см ² /с (при 25 °С)	D_0 , см ² /с	E кДж/моль
ПЭВД	5 ... 55	1,7	0,48	36,9
ПЭНД	5 ... 55	4,6	0,33	40,2
Полипропилен изотактический: мелкосферолитный крупносферолитный ориентированный	21 ... 67	5,0	24,9	44,0
	21 ... 67	6,0	3,33	38,5
	5 ... 31	4,0	2,22	38,5
Полиэтилметакрилат	35 ... 75	1,1	0,039	31,8
Поливинилацетат: стеклообразный высокоэластический	4 ... 17	6,31	46,5	
	17 ... 26	0,4	$2,3 \cdot 10^{-3}$	27,2
	26 ... 44		$1,6 \cdot 10^3$	60,7
Поливинилхлорид	25 ... 90	0,12	37,6	54,6
Политетрафторэтилен	30 ... 116	1,5	$6,3 \cdot 10^{-3}$	26,4
Полистирол		1,1	0,125	34,8
Полиэтилентерефталат: кристаллический аморфный	40 ... 85	0,036	0,378	46,1
	85 ... 135		2,09	50,7
	25 ... 65	0,04	1,28	48,6
Полидиметилендифениленкарбонат	0 ... 100	0,21	$8,7 \cdot 10^{-3}$	32,3
Натуральный каучук	26 ... 50	15,8	1,94	34,8
Полибутадиен	25 ... 50	15,0	0,25	28,5
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом: 80/20 68/32	25 ... 50	7,9	0,69	33,9
	25 ... 50	2,8	9,9	43,2
Сополимер бутадиена со стиролом 77/23	25 ... 50	1,4	0,23	29,7
Полиизобутилен	25 ... 50	0,81	43	49,9
Полихлоропрен	25 ... 50	4,3	3,1	39,3
Нитрозный каучук	60 ... 90	13,5	0,056	26,4

Таблица 41.5

Диффузия органических веществ в ПЭНП

Диффузант	Мол. масса	$D \cdot 10^8$, см ² /с, (температурная область)	lg D_0	E_a , кДж/моль
Метан	16	7,7 (10 ... 50)	1,28	45,6
Этан	30	2,3 (10 ... 50)	2,21	53,6
Пропан	44	1,05 (10 ... 50)	2,26	55,5
Бензол	78	1,32 (25 ... 40)	3,84	66,9
Четыреххлористый углерод	154	0,37 (25 ... 50)	7,44	82,6
2,4-Дигидроксибензофенон	214	0,20 (40 ... 70)	4,21	77,3
2,5-Трет-бутил-4-гидрокситолуол	220	3,1 (70 ... 90)	0,83	54,8
2,6-Ди-трет-бутил-4-метилфенол	220		3,84	73,4
2-Гидрокси-4-метоксибензофенон	228	4,4 (70 ... 90)	0,28	109,9
2-(2'-Гидрокси-3',5'-ди-трет-бутилфенил)-5-хлоробензотриазол	357	(23 ... 90)	6,77	50,2
2-Гидрокси-4-бутоксibenзофенон	270	2,1 (40 ... 60)	2,76	93,9
Дибутилфталат	278	(20 ... 70)	4,73	68,6
		(23 ... 90)	3,46	93,5
Три-1,1,3-(2-метил-4-гидрокси-5-трет-бутилфенил)бутан	544	(23 ... 90)	6,23	71,3
			14,0	92,7
2,2'-Тиодизтил-бис-(3,3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионат	642		14,0	143,2
			4,14	77,8
Тетра-[метилен-3(3',5'-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)-пропионат]метан	1178	(23 ... 90)	8,96	115,7
1,3,5-Триметил-2,4,6-три-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензил)бензон	1,13	1,13 (50 ... 80)	-0,21	54,1
Дилаурилтиодипропионат	774	(23 ... 90)	6,43	93,6
Дистеарилтиодипропионат	524		9,94	109,1
			6,23	86,9
Дидодецил-3,3-тиодипропионат	682		15,04	144,6
			5,95	84,5
	514	2,3 (60 ... 100)	0,50	51,9

Продолжение табл. 41.5

Диффузانت	Мол. масса	$D \cdot 10^8$, см ² /с, (температурная область)	$\lg D_0$	E , кДж/моль
2-Гидрокси-4-октокси-бензофенон	326	0,045 (40 ... 70)	2,52	65,0
			5,95	84,5
			4,25	73,9
<i>n</i> -Октадецилдиэтаноламин	357	0,21 (20 ... 100)	0,5	51,5
4,4'-Тио-бис-(3-метил-6-трет-бутилфенол)	358	0,196 (40 ... 70)	3,87	75,3
			(23 ... 90)	5,84
Трикрезилфосфат	368	(40 ... 70)	14,9	163
2,2-Метилен-бис-(4-этил-6-трет-бутилфенол)	368	(23 ... 90)	8,89	107,7
Бис(2-этилгексил)фталат	390	(20 ... 70)	13,19	144,0
2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6-метилциклогексил-фенол)	420	(23 ... 90)	7,42	100,0
4,4'-Метилен-бис-(2,6-ди-трет-бутилфенол)	424	(23 ... 90)	7,96	101,9
Октадециловый эфир (3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропионовой кислоты	530	(23 ... 90)	9,15	108,3

Таблица 41.6

Диффузия органических веществ в ПЭВП

Диффузانت	Мол. масса	$D \cdot 10^8$, см ² /с (температурный интервал)	$\lg D_0$	E , кДж/моль
Метан	16	2,3 (10 ... 50)	0,38	43,5
Этан	30	0,52 (0 ... 50)	1,21	49,7
2,4-Дигидроксибензофенон	214	0,23 (60 ... 70)	7,98	106,0
2-Гидрокси-4-метоксибензофенон	228	0,52 (80 ... 110)	2,48	72,8
2-Гидрокси-4-бутоксibenзофенон	270	0,30 (80 ... 110)	2,92	77,4
Дибутилфталат	278	$< 20 \cdot 10^{-6}$ (70)		
2-Гидрокси-4-октоксибензофенон	326	0,0088 (50 ... 70)	14,98	150,0
		0,173 (70 ... 110)	4,60	90,4
Трикрезилфосфат	368	$< 20 \cdot 10^{-6}$ (70)		
2-Гидрокси-4-додедоксibenзофенон	382	0,177 (80 ... 110)	1,64	70,3
Бис(2-этилгексил)фталат	390	$16 \cdot 10^{-4}$ (70)		

Таблица 41:7

Диффузия органических веществ в полипропилене

Диффузانت	Мол. масса	* Тактичность, (% крист)	** $D \cdot 10^8$, см ² /с (температурный интервал)	lg D_0	$E_{\text{Дж/моль}}$
Бензол	78	АТ (10)	0,17 (10 ... 40)	6,55	83,3
Диметил-3,3'-тиодипропионат	206	(16) ИЗ (63)	0,14 (20 ... 30) 0,76 (80 ... 110)	5,38 2,46	79,9 71,5
2,4-Дигидроксибензофенон	214	ИЗ (65)	0,0072 (40 ... 70)	6,22	98,0
2,5-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-гидрокси-толуол	220	ИЗ	0,34 (60 ... 110)	6,31	94,3
2-Гидрокси-4-метоксibenзофенон	228	СТ (24) ИЗ (63)	2,4 (70 ... 90) 0,37 (80 ... 110)	0,08 2,83	50,6 76,1
2-Гидрокси-4-бутоксibenзофенон	270	СТ (24) ИЗ (63)	1,24 (70 ... 90) 0,24 (80 ... 110)	1,58 3,45	62,3 81,6
Дибутилфталат	278	—	$51 \cdot 10^{-4}$ (80)	—	—
2-Гидрокси-4-октоксibenзофенон	326	СТ (24) ИЗ (63)	1,37 (70 ... 90) 1,35 (80 ... 110)	2,77 4,00	69,9 87,0
Дигексил-3,3'-тиодипропионат	346	— (16) ИЗ (63)	0,087 (20 ... 30) 0,35 (80 ... 110)	5,26 3,05	80,3 77,8
<i>n</i> -Октадецилдиэтаноламин	358	ИЗ (60)	0,82 (80 ... 130)	4,60	85,8
Трикрезилфосфат	368	—	$20 \cdot 10^{-6}$ (70)	—	—
2-Гидрокси-4-дедоксибензофенон	382	СТ (24) ИЗ (63)	2,2 (70 ... 90) 0,101 (80 ... 110)	5,07 4,18	83,7 89,1
Бис (2-этилгексил)-фталат	391	—	$13 \cdot 10^{-5}$ (40 ... 70)	2,39	85,6
2-Гидрокси-4-октадоксибензофенон	467	СТ (24) ИЗ (63)	0,67 (70 ... 90) 0,068 (80 ... 110)	3,41 5,49	76,1 99,2
Дидодецил-3,3'-тиодипропионат	515	ИЗ (60) ИЗ (63)	0,082 (80 ... 150) 0,157 (80 ... 110)	3,90 3,76	82,8 84,9
1,1,3-Три[2-метил-4-гидрокси-5-(<i>трет</i> -бутил)фенил]бутан	545	ИЗ (60)	0,138 (100 ... 150)	4,20	93,3
Дигексадецил-3,3'-тиодипропионат	627	ИЗ (60)	0,096 (80 ... 110)	4,28	89,9

* АТ — атактический ПП. ИЗ — изотактический ПП. СТ — стереоблокполимер.

** Коэффициент диффузии при температуре, соответствующей нижней границе интервала.

Коэффициенты диффузии простых газов связаны с диаметром молекул (d) простым соотношением

$$\lg D = k_1 + k_2 (d)^2, \quad (14)$$

где k_1 и k_2 — константы.

Гибкоцепные полимеры характеризуются большими значениями D , чем жесткоцепные, в которых наблюдается сильное межмолекулярное и внутримолекулярное взаимодействие (табл. 41.4—41.7). В стеклообразных полимерах D , как правило, меньше чем в полимерах, находящихся в высокоэластическом состоянии. Кристаллические полимеры обладают более низкой проницаемостью, чем соответствующие аморфные полимеры.

В кристаллических полимерах D часто уменьшается не пропорционально содержанию аморфной фазы. Появление кристаллитов может несколько снизить скорость переноса за счет увеличения пути пробега молекул в образце; кроме того, снижение скорости диффузии может быть вызвано ограничением подвижности сегментов из-за наличия кристаллитов. На величину D также влияют надмолекулярная структура полимера, внешние нагрузки и другие виды воздействий, изменяющие структуру полимера.

41.5. Потери добавок полимерами

Потери добавок полимерами, происходящие за счет физических факторов, определяются параллельно протекающими процессами диффузии вещества из объема к поверхности и перехода вещества с поверхности образца в окружающую среду в результате испарения, выпотевания и диффузии при контакте с жидкостью или твердым телом.

В случае, когда потери добавок определяются диффузией внутри образца и испарением с поверхности, изменение концентрации добавки в пленке толщиной $2l$ может быть описано следующим уравнением:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 T)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)}, \quad (15)$$

где β_n — корни уравнения $\beta \operatorname{tg} \beta = L$; $H = W_0/s$; $L = H/D$; $T = Dt/l^2$; W_0 — скорость десорбции вещества

Время t , соответствующее потере полимером 90 % добавки за счет поверхностного испарения

Тип образца	$L = \frac{W_0 l}{sD}$	t
Пленка (толщина $2l$)	$< 0,6$ > 10	$2,42l/H$ $0,87l^2/D$
Волокно (радиус l)	$< 0,3$ > 15	$1,21l/H$ $0,35l^2/D$
Блок (на расстоянии l)	$< 0,1$ > 3	$30D/H^2$ $32l^2/D$

с твердой поверхности; s — растворимость добавки в полимере.

Уравнение (15) предполагает, что раствор добавки в полимере идеален, а D не зависит от концентрации.

В табл. 41.8 указано время, соответствующее потере 90 % добавки полимером для двух предельных случаев: когда процесс лимитируется диффузией внутри образца (L велико) и испарением с поверхности (L мало).

Если потеря вещества полимером лимитируется удалением с поверхности, то изменение концентрации вещества в полимере может быть описано уравнением первого порядка

$$\frac{-dc}{dt} = \frac{W_0}{sl} c = Kc. \quad (16)$$

Величина K характеризует летучесть добавки из полимера и, согласно (16), обратно пропорциональна растворимости добавки в полимере. Летучесть чистой добавки связана с упругостью паров формулой

$$p = W_0 \sqrt{2\pi RT/M}, \quad (17)$$

где p — давление пара; M — молекулярная масса добавки.

Данные по упругости паров некоторых индивидуальных стабилизаторов и пластификаторов приведены в табл. 41.9.

В табл. 41.10 приведены значения относительной летучести наиболее распространенных стабилизаторов.

Таблица 41.9

Давление паров и теплота испарения пластификаторов и стабилизаторов

Вещество	p , мм рт.ст. при 150 °С	ΔH , кДж/моль
Три(2-этилгексил)фосфат	0,1	111,2
Трикрезилфосфат	0,2	113,2
Диметилфталат	21,4	78,6
Диэтилфталат	11,5	82,3
Дибутилфталат	1,7	93,2
Дигексилфталат	0,12	107
Тетрагидрофурфурилолеат	0,19	98,6
Дибутилсебацнат	0,21	96
Дибензилсебацнат	0,035	117
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол (кристаллический)	0,11 (60 °С)	88,2
Фенил- β -нафтиламин (кристаллический)	$5 \cdot 10^{-2}$ (60 °С)	116

Миллиметр ртутного столба равен 133,322 Па.

Таблица 41.10

Летучесть антиоксидантов из полиэтилена в вакууме
(время отгонки 30 мин, толщина слоя 2 мм) T_1 — температура, при которой извлекается 1 %; T_2 — температура, при которой извлекается 99 %

Антиоксидант	T_1 , °С	T_2 , °С
α -Нафтол	20	55
Дифениламин	20	130
Фенил- α -нафтиламин	45	130
Фенил- β -нафтиламин	30	150
N-Фенил- β -циклогексил- <i>p</i> -фенилендиамин	40	200
2(2'-Окси-3'- <i>трет</i> -бутил-5'-метил-фенил)моно- хлорбензотриазол-1,2,3	70	200
N,N'-Ди- β -нафтил- <i>p</i> -фенилендиамин	140	200
2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол	20	150
2,4,6-Три- <i>трет</i> -бутилметилфенол	20	70
Пропилгаллат	50	140
2,2'-Метилен-бис-(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	45	180
2,2'-Тио-бис-(4-метил-6- <i>трет</i> -бутилфенол)	60	150
2,6-бис(2'-Окси-3'- <i>трет</i> -бутил-5'-метилбензил)2- 4-метилфенол	100	200

Потери добавок из полимера в результате поверхностного выпотевания наблюдаются в случае, когда концентрация добавки в полимере превышает равновесную растворимость при данной температуре. В простейшем случае задача сводится к расчету потери добавки при постоянной поверхностной концентрации, равной ее растворимости в полимере, т. е. к случаю больших L . Однако на практике из-за возможного влияния добавки на структуру полимера и неоднородности распределения добавки в объеме полимера потери в результате выпотевания протекают более сложным образом.

В общем случае механизм миграции добавок при контакте с жидкостью сложный. Если объем жидкости большой или если полимер контактирует с движущейся жидкостью, скорость удаления добавки с поверхности описывается уравнением, аналогичным уравнению для испарения. В этом случае параметр K не зависит от растворимости добавки в жидкости и скорости, с которой происходит смешивание. При больших скоростях вымывания потери контролируются диффузией добавки в образце.

Если полимер контактирует с очень вязкой жидкостью или твердым телом, то скорость потери будет зависеть от растворимости и скорости диффузии во второй среде.

Потери добавок полимерами вследствие вымывания зависят, кроме указанных выше факторов, от типа добавки, состава экстрагируемой среды, температуры, времени контакта. Так, например, антиоксиданты, применяемые в полиолефинах, в большой степени различаются по скорости вымывания водой: алкилированные фенолы вымываются сравнительно медленно с приблизительно постоянной скоростью; ароматические амины, наоборот, вымываются очень быстро. Добавление к полимеру, содержащему антиоксидант, другого вещества ускоряет вымывание. Значительно быстрее стабилизаторы экстрагируются из полимера органическими растворителями. Увеличение концентрации добавки в полимере может ускорять процесс вымывания из-за увеличения коэффициента диффузии.

Литература

Шляпников Ю. А., Кирюшкин С. Г., Марьин А. П. Антиоксидантная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. 256 с.

Глава 42

Старение и защита полимеров при воздействии микроорганизмов

**42.1. Особенности развития процессов.
Рост и влияние микроорганизмов. Модели**

Микроорганизмы можно рассматривать как биофактор, влияющий на старение полимеров. Это влияние может быть двойственным. Прямое воздействие микроорганизмов на полимер, связанное с ассимиляцией (потреблением) ими ингредиентов материала, и косвенное воздействие — влияние метаболитов, во многом аналогичное действию агрессивных сред, при диффузии которых в объеме полимера происходят процессы деструкции и другие изменения в материале. В обоих случаях биофактор стимулирует старение полимерных материалов.

Микроорганизмы в процессе своего роста образуют колонии, характеризующиеся определенной массой и активностью [2].

Образование колоний микроорганизмов на поверхности полимерного материала подчиняется закономерностям, описанным С. Дж. Пертом [5] (рис. 42.1).

Развитие колоний проходит шесть фаз, длительность которых зависит от свойств микроорганизмов и материала, на котором происходит их рост, и условий среды. После периода некоторой задержки (лаг-фазы) наблюдается ускорение роста экспоненциальный рост, затем происходит замедление роста из-за нехватки источников питания, накопления ингибирующих продуктов или из-за изменения условий среды. По достижении

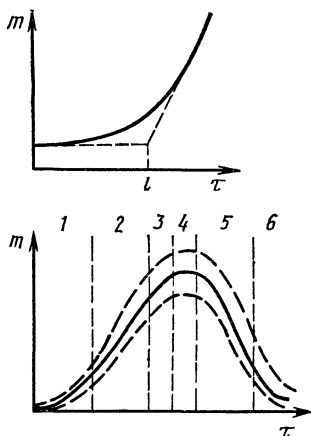


Рис. 42.1. Фазы роста биомассы (m):

1 — лаг-фаза (L), 2 — экспоненциальный рост m ; 3 — замедление роста m ; 4 — стационарная фаза, 5 — отмирание микроорганизмов, 6 — фаза выживания

максимума прироста наступает стационарная фаза V, которая характеризуется постоянством биомассы, затем происходит заключительная стадия (VI), связанная с уменьшением биомассы в результате метаболических процессов и отмиранием микроорганизмов.

Для биоповреждений наибольшее значение с точки зрения развития процесса имеют первые две фазы, а с точки зрения накопления биомассы и продуктов метаболизма, стимулирующих другие процессы (коррозии металлов и старения полимеров и покрытий), — последующие две.

Кинетические характеристики могут быть выражены следующими моделями:

дифференциальной в общем виде

$$\varphi(\tau) = m^{-1} dm (d\tau)^{-1}, \quad (1)$$

в виде логистической функции

$$\varphi(\tau) = b(1 - e^{b(a\tau)^{-1}})^{-1}; \quad (2)$$

в интегральном выражении

$$m = m_{\infty} (1 + ae^{-b\tau})^{-1}, \quad (3)$$

где m — текущее значение биомассы; m_{∞} — максимально возможная на данном материале в данных условиях данного микроорганизма биомасса; b — удельная скорость роста биомассы; a — коэффициент, характеризующий эффективность питательной сферы.

Выявлено (табл. 42.1), что продукты метаболизма грибов, например *Aspergillus niger*, значительно снижают прочностные свойства полиметилметакрилата (ПММА).

Таблица 42.1

Снижение прочностных свойств ПММА, %

Продукты метаболизма (органические кислоты)	При концентрации, моль/л			
	1	2	3	4
Лимонная	0	2	4	6
Уксусная	0	20	25	40
Пропионовая	0	30	45	70
Масляная	0	65	90	100

Таблица 42.2

Влияние времени старения на кинетические параметры роста грибов *As. niger*

Время старения, ч		Кинетические параметры роста гриба					
		$b, \text{ч}^{-1}$		$L, \text{ч}$		$m_{\infty}, \text{мкг/см}^2$	
a	b	a	b	a	b	a	b
0	0	0,010	0,026	144	96	0,02	0,42
600	60	0,012	0,030	120	48	0,08	0,45
1200	150	0,017	0,033	96	46	0,18	0,62

Адсорбция, а затем проникновение органических кислот в полимер стимулируют развитие трещин в напряженных материалах. Такие явления могут привести к отказам в результате полной потери прочности конструкционных полимеров.

Кинетические параметры роста грибов *Aspergillus niger* связаны с временем старения (на примере локотканевой оплетки электропроводов типа БПВЛ «а» и брезентов на основе природных полимеров льна и хлопка «б»). Первые были подвергнуты термовлажностному старению, вторые — термовлажностному старению с УФ-облучением)

В табл. 42.2 показано, что с увеличением времени старения лаг-фаза (L) уменьшается, а удельная скорость которую характеризует параметр b , и масса обрастания m_{∞} — растут. Можно предположить, что это связано с накоплением в материале низкомолекулярных продуктов, которые используются микроорганизмами в качестве питательных веществ.

При воздействии *As. niger* изменяется электросопротивление изоляции, которое коррелирует с величиной биомассы на проводах, изолированных БПВЛ (рис. 42.2)

Для брезента прочность на разрыв является одним из основных эксплуатационных параметров. На рис. 42.3 показано, что за 150 ч ускоренного старения происходит потеря прочности на 50 %. Воздействие грибов еще более ускоряет этот процесс.

Старение полимерных материалов в атмосферных условиях резко снижает их устойчивость к воздействию микроорганизмов. Для полистиролов и полиолефинов

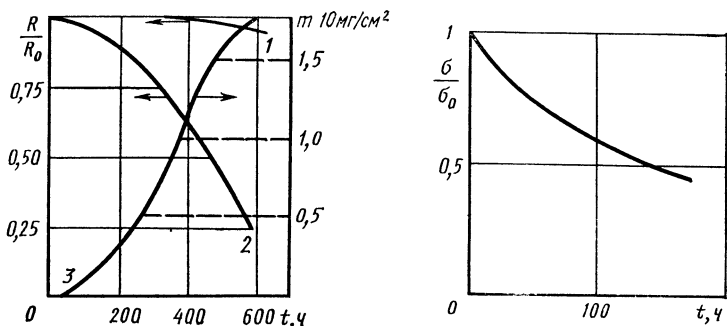


Рис. 42.2. Изменение электрического сопротивления провода БПВЛ и рост биомассы при воздействии *As. niger*:

1 — контрольный опыт, 2 — после 1200 ч старения, 3 — рост биомассы

Рис. 42.3. Влияние времени старения на прочностные свойства брента

наиболее опасна солнечная радиация. За 2 ... 3 месяца облучения происходит значительное снижение физико-механических и электрических свойств, появляются трещины. Для фенопластов с минеральным наполнителем характерно ухудшение состояния поверхности: эрозия, выцветание, появление шероховатости, не сопровождающееся явным ухудшением физико-механических и электрических свойств. Устойчивость к биоповреждениям падает до неудовлетворительной (ГОСТ 9.049—75).

Старение приводит к изменениям химических и физических свойств полимеров, что способствует проникновению гифов грибов в материалы и использованию низкомолекулярных продуктов деструкции как источника питания. С другой стороны, накопление продуктов метаболизма стимулирует процесс старения по механизму химического, окислительного и других видов разрушения [4].

42.2. Влияние влаги, характера поверхности полимера и его влагопроницаемости

Твердые поверхности оказывают благоприятное действие на рост микроорганизмов по следующим причинам [3]:

поверхность обеспечивает возможность (место) прикрепления клеток;

на поверхностях происходит концентрация питательных веществ;

твердая поверхность препятствует рассеиванию экзоферментов и продуктов гидролиза органических веществ; поверхность может обладать каталитическими свойствами, стимулирующими жизнедеятельность микроорганизмов.

На поверхностях имеется также пленка влаги. Кроме этого, влага сохраняется в капиллярах развитых поверхностей, например конверсионных покрытий (фосфат, оксид) или пористых металлических (хром) и комбинированных покрытий. Эту влагу микроорганизмы используют для своего развития с начального периода жизнедеятельности. Наиболее благоприятны для развития микроор-

Таблица 42.3

Скорость размножения *Staph. aureus* в капиллярах

Толщина и глубина капилляров, мкм	Количество клеток		Ускорение процесса
	в начале опыта	спустя сутки	
400×150	350	3560	10
36×15	230	700	3
25×10	130	410	3
10×5	92	190	2
5×3	50	33	1

Таблица 42.4

Параметры влагопроницаемости, растворимости полимера и значения коэффициентов модели (3) для роста *As. niger* (исходная концентрация спор 10^6 мл⁻¹)

Полимер	Влагопроницаемость $W \cdot 10^8$, см/(г·мм рт ст)	Растворимость σ , кал/см ³	$b \cdot 10^2$ ч ⁻¹	m_{∞} мкг/см ³
ПЭТФ	5	10,7	3,3	1,95
ПММА	4	9,1	2,5	0,96
ПЭ	0,4	7,7	1,6	0,56

ганизмов пленки влаги толщиной от десяти до нескольких десятков микрометров. Скорость размножения микроорганизмов зависит от размеров капилляров (табл. 42.3).

Аналогичные результаты были получены и с другими аэробными бактериями. Большое значение на развитие процессов биоповреждений полимеров имеет влагопроницаемость. В табл. 42.4 приведены данные, характеризующие рост грибов *As. niger* в зависимости от влагопроницаемости и растворимости полимеров. Значения *b* и *m_∞*

42.3. Влияние адсорбции микроорганизмов и мероприятия по предотвращению их воздействия

Адсорбционная способность микроорганизмов различна. Некоторые штаммы адсорбируются интенсивно, другие не адсорбируются совсем [3] (табл. 42.5).

Таблица 42.5

Адсорбционная способность микроорганизмов по отношению к поверхности стекла

Род микроорганизма	Число изученных штаммов	Адсорбирующиеся штаммы		Интенсивно адсорбирующиеся штаммы	
		число	%	число	%
<i>Actinomyces</i>	20	14	70	1	5
<i>Mycobacterium</i>	10	6	60	4	40
<i>Micrococcus</i>	18	13	72	7	39
<i>Sarcina</i>	12	11	92	8	67
<i>Bacillus</i>	43	27	63	2	5
<i>Pseudomonas</i>	26	23	89	16	62
<i>Bacterium</i>	23	20	87	10	43
<i>Rhizobium</i>	8	1	12	0	0
Σ	160	115	72	48	30

Примечания. 1. Интенсивно адсорбирующие штаммы прикреплялись в количестве более 1 млн. клеток на 1 см² твердой поверхности.

2. На поверхности полимеров адсорбционная способность микроорганизмов возрастает.

коррелируют с параметрами влагопроницаемости и растворимости полимеров.

Существует сравнительно небольшое число видов и штаммов микроорганизмов, которые резко выделяются своей адсорбционной способностью. Именно они представляют потенциальную опасность как биоагенты. По адсорбционной способности можно судить об опасности вида (штамма) как биофактора. Однако адсорбционная способность зависит также от состояния культуры, стадии развития состава среды, характера поверхности, внешних условий.

Клетки, взятые во время лаг-фазы и на первых стадиях экспоненциального роста, адсорбируются слабо. Максимум адсорбции для многих культур приходится к середине фазы экспоненциального роста.

Клетки микроорганизмов прикрепляются по-разному: одни боковой стороной, другие боковой стороной и полюсом. Не очищенные от загрязнений твердые поверхности удерживают микроорганизмы в большем количестве и с большей силой, чем обезжиренные. Удерживающая сила поверхностей зависит также от степени их шероховатости и гидрофильности. Увеличение этих свойств стимулирует адгезию микроорганизмов.

Прочность связи резко возрастает при нагревании суспензии до 50 ... 60 °С и особенно до 70 ... 80 °С, а также при высушивании бактериальных колоний на твердых поверхностях. Наличие катионов стимулирует адсорбцию микроорганизмов. Однако высокие концентрации катионов подавляют ее. Адсорбционная способность возрастает в ряду катионов $Me^+ < Me^{2+} < Me^{3+} < Me^{4+}$... на 1 ... 2 порядка при переходе к каждому. Многовалентные катионы вызывают более плотную упаковку, чем одно- и двухвалентные, причем их концентрации могут быть ничтожны. В ряде случаев наряду с адсорбцией наблюдается агглютинация бактерий. При этом адсорбируются на твердых поверхностях не единичные клетки, а конгломераты из клеток.

Выявлено, что адсорбция клеток из концентрированной суспензии обычно полностью проходит за 5 .. 10 мин, затем скорость нарастания снижается. Благодаря адсорбции гидрофильных микроорганизмов может изменяться свойство поверхности, улучшается смачиваемость водой

и удерживание последней нарастающей массой микроорганизмов. Создаются предпосылки для дальнейшего развития биоповреждений и стимулирования процессов старения полимеров и коррозии металлов [1].

Улучшают адсорбционную способность частицы почвенных загрязнений на твердых поверхностях, причем мелкие частицы обладают большей стимулирующей способностью, чем крупные (табл. 42.6). Это связано с увеличением удельной поверхности адсорбента и склонностью мелких частиц образовывать конгломераты с клетками микроорганизмов.

Адгезия микроорганизмов при адсорбционных процессах может быть охарактеризована числом γ_F , определяемым по модели

$$\gamma_F = NN_0^{-1} \cdot 100, \quad (4)$$

где N_0 — число микроорганизмов, находившихся на поверхности до испытаний; N — число их после испытания на отрыв центробежной силой.

Число, характеризующее долю оторвавшихся частиц от твердых поверхностей определяют по модели

$$\alpha_F = 100 - \gamma_F. \quad (5)$$

Для определения сил адгезии можно использовать модель

$$F_{отр} = mv^2R^{-1}, \quad (6)$$

где v — скорость, см/с; R — расстояние от оси вращения до поверхности с адсорбированными клетками, см; m — масса клеток, г.

Для изучения адгезии клеток микроорганизмов целесообразно использование условного показателя адгезии микроорганизмов P_a , равного отношению силы адгезии (F_{50}) к весу клетки (W):

$$P_a = F_{50}W^{-1} \cdot 10^{-6}. \quad (7)$$

Поверхность микробных клеток разнородна, на ней располагаются сложные комплексы белков, липидов, полисахаридов. Отмечается мозаичность строения поверх-

Таблица 42.6

Влияние размеров частиц почв на адсорбцию микроорганизмов, %

Микроорганизм	Адсорбент	Размеры частиц, мм				
		<0,001	0,001 .. 0,01	0,01.. 0,1	0,1 . 1	1...3
<i>Sarcina lutea</i>	Чернозем	99	99	99	45	35
	Подзолистая почва	80	75	70	30	20
	Бентонит	100	100	100	80	60
<i>Ps. pyocyanea</i>	Чернозем	80	45	30	15	5
	Подзолистая почва	40	30	25	10	5
	Бентонит	100	90	60	40	15

ности. Она включает гидрофильные и гидрофобные участки и множества функциональных групп. При адсорбции могут возникать самые различные виды взаимодействий и сил:

химические связи, например водородные, тионовые, алкидные, эфирные;

образование ионных пар и ионных триплетов;

силы флуктуации зарядов взаимодействующих частиц;

мозаичный заряд (результат специфического взаимодействия конгломератов частиц, микроорганизмов и поверхности);

силы притяжения электростатических зарядов поверхностей, частиц, внутримембранных ионов и т. п.;

силы поверхностного натяжения;

силы Ван-дер-Ваальса.

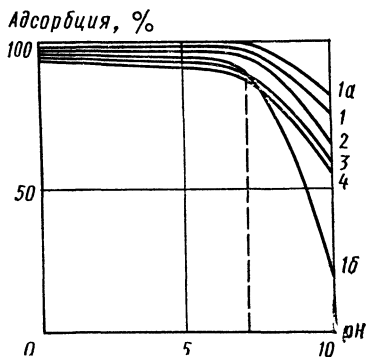


Рис. 42.4. Влияние pH на адсорбцию *Sacch. vini* (1-4), *Staph. aureus* (1a) и *Ps. pyocyanea* (1б): 1 — на бентоните; 2 — на каолините; 3 — на асбесте; 4 — на целлюлозе

Со всей очевидностью следует отметить, что адсорбция микроорганизмов является определяющим критерием старения полимеров при воздействии биофактора.

Предотвращение адсорбции и мероприятия по десорбции можно отнести к методам и средствам защиты от биоповреждений и старения полимеров в условиях действия биофактора на ранних стадиях развития этих процессов.

Предотвращение адсорбции включает меры, направленные на исключение факторов, которые благоприятствуют адсорбции. Десорбцию возможно осуществлять механическими и другими путями, наиболее перспективен из которых ферментативный путь. Поверхности, на которых адсорбировались микроорганизмы, обрабатывают ферментами, разрушающими связи клеток с адсорбентом. Для этой цели может быть использован трипсин, полипептиды и некоторые белки. Добавки хитина и сапонины снижают адсорбционную способность твердых поверхностей. Эффективно применение 0,1 ... 1 %-ных растворов ПАВ при температуре 35 ... 40 °С. В качестве ПАВ можно использовать смесь сульфанола с карбоксиметилцеллюлозой. Большой адсорбирующей способностью обладают щелочные растворы полифосфата натрия.

Адсорбционная способность микроорганизмов резко снижается в щелочной области (рис. 42.4). Максимальная адсорбция — для клеток *Sacch. vini* и *Staph. aureus* при pH = 7,0 и ниже, для *Ps. pyocyanea* при pH = 6,0 и ниже, причем на величину адсорбции оказывает влияние и материал подложки. В щелочной области адсорбция снижалась в ряду бентонит > каолинит > асбест > целлюлоза

Список литературы

1. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений М.: Машиностроение, 1984
2. Ждан-Пушкина Е. В. Основы роста культур микроорганизмов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1983 186 с
3. Звягинцев Д. Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. М.: Изд-во МГУ, 1977 176 с
4. Моисеев Ю. В., Зайков Г. Е. Химическая стойкость полимеров в агрессивных средах. М.: Химия, 1979 288 с.
5. Перт С. Дж. Основы культивирования микроорганизмов и клеток: Пер. с англ./Под ред. И. Л. Работновой. М.: Мир, 1978. 332 с.

Глава 43

Защита полимеров от старения

43.1. Общие сведения о средствах и методах защиты

Для защиты полимерных материалов от старения применяют следующие средства и методы:

стабилизаторы — вещества, вводимые в полимерный материал и обеспечивающие его стойкость к старению;

химические модификаторы — вещества, вводимые в полимер или наносимые на поверхность материала, изменяющие физическую структуру и (или) химическое строение полимера и повышающие его стойкость к старению;

защитные покрытия — вещества, наносимые на поверхность материала, практически не изменяющие его химическую структуру и повышающие его стойкость к старению;

структурная стабилизация (модификация) — изменение надмолекулярной структуры полимера физическими и другими воздействиями или введением в полимер структурообразователей, повышающее стойкость материала к старению;

снижение концентрации агрессивных веществ во внешней среде при хранении и эксплуатации (осушка воздуха, регулирование состава газовой среды).

43.2. Стабилизация полимеров

Стабилизация — самый распространенный способ защиты полимерных материалов от старения. Как правило, стабилизаторы вводят в полимер в концентрациях менее 1 %, что практически не сказывается на физических свойствах материала.

Стабилизаторы классифицируют по основному фактору старения (табл. 43.1).

Термостабилизаторы — стабилизаторы, обеспечивающие стойкость полимерных материалов к действию тепла. В зависимости от выполняемой функции термостабилизаторы делятся на акцепторы свободных радикалов и акцепторы продуктов старения, катализирующие одну из стадий процесса старения. Акцепторы свободных радикалов — стабилизаторы, образующие со свободными

Таблица 43.1

Классификация стабилизаторов по основному фактору старения

Фактор старения	Тип стабилизатора
Кислород Температура Озон Свет Ионизирующее излучение Воздействие металлов, Me ^{+x} Механические нагрузки Биовоздействие	Антиоксидант Термостабилизатор Антиозонант Светостабилизатор Антирад Пассиватор Противоутомитель Биоцид

радикалами стабильные продукты, комплексы или малоактивные радикалы. Акцепторы продуктов старения — стабилизаторы, дезактивирующие каталитически действующие продукты старения.

Светостабилизаторы — стабилизаторы, обеспечивающие стойкость полимера к действию светового излучения. Светостабилизаторы разделяются на УФ-абсорберы — неокрашенные светостабилизаторы, поглощающие в УФ-части спектра, и светостабилизаторы, защищающие полимерный материал путем физического или химического гашения электронно-возбужденных состояний хромофорных групп, содержащихся в полимере.

Антиоксиданты — стабилизаторы, обеспечивающие стойкость полимерных материалов к действию кислорода. К антиоксидантам относятся акцепторы свободных радикалов, разрушители пероксидов, дезактиваторы металлов. Разрушители пероксидов — антиоксиданты, разрушающие пероксиды без образования свободных радикалов. Дезактиваторы металлов — стабилизаторы, подавляющие каталитическое действие металлов и их соединений в процессах окисления молекулярным кислородом.

Антиозонанты — стабилизаторы, обеспечивающие стойкость полимерных материалов к действию озона

Антипирены — стабилизаторы, понижающие горючесть полимерных материалов.

Антирады — стабилизаторы, обеспечивающие стойкость полимерных материалов к действию ионизирующих излучений.

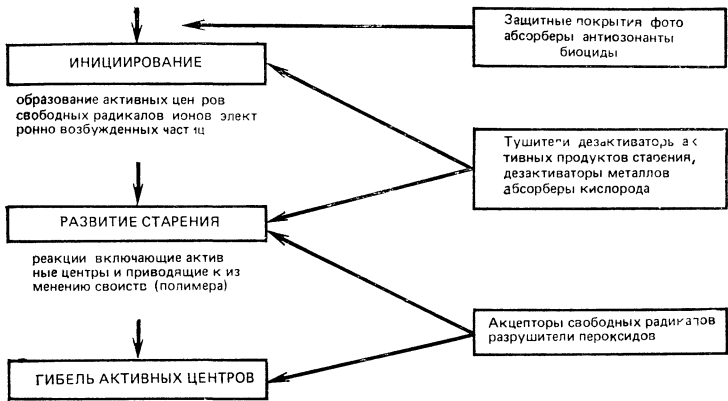


Рис. 43.1. Основные стадии процесса старения и действие стабилизаторов

Противоутомители — стабилизаторы, обеспечивающие стойкость полимерных материалов к многократным механическим воздействиям

Структурообразователи — вещества, регулирующие физическую структуру полимерного материала.

Биоциды — вещества, введенные в полимерный материал и предохраняющие его от действия микро- и макроорганизмов. Среди биоцидов имеются: фунгициды — биоциды, предохраняющие полимерные материалы от действия микроскопических грибов; лямициды — биоциды, предохраняющие полимерные материалы от действия моллюсков; альгоциды — биоциды, предохраняющие полимерные материалы от действия водорослей; бактерициды — биоциды, предохраняющие полимерные материалы от действия бактерий.

На рис. 43.1 приведены основные стадии процесса старения и направления действия различных стабилизаторов

Эффективность стабилизаторов (количественная характеристика способности стабилизатора повышать стойкость полимерного материала к старению) оценивается по трем параметрам:

уменьшению скорости реакций в полимерном материале, приводящих к его старению;

совместимости с полимерным материалом (растворимости, способность агрегировать); летучести.

Стабилизаторы в зависимости от их эффективности можно разделить на стабилизаторы первого и второго поколения. К последним относятся стабилизаторы, хорошо совместимые с полимерным материалом, мало летучие и значительно понижающие скорость радикальных реакций или взаимодействующие с активными центрами в полимерном материале. Стабилизаторы традиционные, используемые при термоокислительном и термическом старении, называются стабилизаторами первого поколения

На практике для стабилизации чаще всего используются смеси веществ, многие из которых обладают синергическим эффектом. При синергизме совместное стабилизирующее действие смеси веществ больше эффективности наиболее активного компонента смеси, взятого в концентрации, равной суммарной концентрации смеси. Классификация синергических смесей и механизмов синергизма дана в табл. 43.2.

Наибольшее распространение в качестве стабилизаторов термоокислительной и термической деструкции полимерных материалов в настоящее время получили низкомолекулярные соединения из класса ароматических аминов, фенолов, фосфитов и серосодержащих производных. Классификация и назначение стабилизаторов приведены в табл. 43.3. Анализ данных таблицы показывает, что большинство термостабилизаторов эффективно защищают многие полимерные материалы не только от термодеструкции, но и других видов старения (окислительного, озонного, фотостарения и т. д.), т. е. термостабилизаторы обладают известной универсальностью, что чрезвычайно важно, поскольку открывает широкие возможности для сокращения количества защитных присадок, вводимых в конкретный полимер [4]

Ароматические и пространственно-затрудненные амины относятся к наиболее эффективным ингибиторам радикально-цепных процессов, протекающих в полимерных материалах. Однако довольно высокая токсичность и способность окрашивать полимер ограничивают область их использования. Главным образом они применяются для стабилизации саженатолненных черных изделий техни-

Таблица 43.2

Основные механизмы действия синергических систем

Механизм	Общая схема действия
Термоокисление	
Регенерация активного ингибитора Снижение критической концентрации ингибитора Образование нового стабилизатора	$ \begin{array}{c} A^1 \text{---} R \\ \uparrow \quad \uparrow \\ \text{+ } A^2 \end{array} $ $ \begin{array}{l} R O_2 + RH \rightarrow RCOH + R \cdot \\ RCOH \rightarrow RO_2 \\ RO_2 + A^1 \rightarrow \text{продукты} \\ ROOH + A^2 \rightarrow \text{продукты} \\ A + A^2 \rightarrow A^3 \end{array} $
Фотоокисление	
Гашение возбужденных состояний антиоксиданта Диффузия антиоксиданта из защищенного УФ-адсорбером объема в фотоокисляющийся поверхностный слой	$ \begin{array}{c} A \text{---} A^* \rightarrow \text{продукты} \\ \uparrow \quad \uparrow \\ Q \end{array} $ $[A]_{\text{эфф}} = [A]_{\text{ср}} L/l$

Обозначения: L — толщина образца, l — толщина поверхностного слоя, A^* — возбужденное состояние светостабилизатора; Q — гаситель, R — $C(CH_3)_3$.

ческого назначения. Наиболее часто для этих целей применяют *N*-изопропил-*N*-фенилендиамин (диафен РП, сантофлекс ИП), *N*, *N'*-фенилендиамин (диафрен РР) и *N*-фенил-2-нафтиламин (нафтам-2), неозон Д.

Производные пространственно-затрудненных фенолов несколько уступают по эффективности аминным стабилизаторам, но в отличие от них, как правило, малотоксичны и не окрашивают полимерные материалы. Поэтому фенольные стабилизаторы широко применяются для защиты светлых платсмасс и резин, в том числе для изделий, используемых в пищевой, медицинской промышленности и т. п. Типичными представителями фенольных стабилизаторов являются 4-метил-2,6-ди-*tert*-бутилфенол(аги-

Классификация и назначение стабилизаторов

Тип	Стабилизатор	Стабилизируемые полимеры	Подавляемые процессы
Аминный	Нафтиламин	Каучуки, резины, полиолефины, полиформальдегид, пентапласт, термозластопласты, полиамиды, полиэферы, эфиры целлюлозы, латексы	O_2 , $t^\circ C$, $h\nu$, O_3
	Дифениламин	Каучуки, резины, полиолефины, полиформальдегид, ПВХ, полистирол, полиуретаны, полиамиды, полиэферы, эфиры целлюлозы, латексы	O_2 , $t^\circ C$, $h\nu$, O_3 , Me^{+x} , противоутомитель
	<i>n</i> -Фенилендиамин 2,2-Диметил-1,2-дигидрохинолин	Полиолефины, каучуки, резины, латексы, полистирол, полиамиды, ПВХ Полиолефины, каучуки, резины, латексы	O_2 , $t^\circ C$, $h\nu$, O_3 , γ , Me^{+x} , биоцид, противоутомитель O_2 , $t^\circ C$, O_3
Фенольный	2,6-Ди- <i>трет</i> -бутил-фенол	Полиолефины, каучуки, резины, полистирол, полиэферы, полиамиды, ПВХ, полиуретаны, полиформальдегид, поликарбонаты, полиимиды, АБС-пластики, эфиры целлюлозы	O_2 , $t^\circ C$, $h\nu$, Me^+
	2,2' (или 4,4')-метилтен- <i>бис</i> -фенол	Каучуки, резины, полиолефины, полиформальдегид, полистирол, полиэферы, полиамиды, полиуретаны, ПВХ, эпоксидные смолы	O_2 , $t^\circ C$, $h\nu$
	Гидрохинон	Каучуки, резины, полиолефины, полиформальдегид	O_2 , $t^\circ C$, $h\nu$
Серо- и фосфорсодержащий	2-Меркаптобензтриазол	Каучуки, резины, полиолефины, полиакрилаты	O_2 , $t^\circ C$
	Дифенил (или алкил)сульфид	Полиуретаны, каучуки, резины, ПВХ, полиолефины, термозластопласты	O_2 , $t^\circ C$, O_3 , $h\nu$, противоутомитель
	Трифенилфосфит	Каучуки, ПВХ, полистирол, поликарбонаты, полиолефины, полиэферы, полигетероарилены	O_2 , $t^\circ C$, $h\nu$, Me^{+x}

Таблица 43.4

Стабилизаторы общего назначения

Торговое название (индекс)	Поколение	Рекомендуемые концентрации %	Примечание
Неозон А	I	1 ... 3	Выпускается
Неозон Д (Нафтам-2)	I	0,5 ... 3	»
Биснафтам СМ (С-41)	II	0,5 ... 1	Есть технология
Бисфенам СМ (С-1)	II	0,5 ... 5	То же
Диафен Ф (ДФФД)	I	0,1 ... 2	Выпускается
Диафен НН	I	0,1 ... 2	»
Диафен ФП	II	0,1 ... 1	Есть технология
С-789	II	0,5 ... 2	Выпускается
Ацетонил Р	II	0,5 ... 2	»
Ацетонил РС	II	0,5 ... 2	»
Ацетонил Р	II	0,5 ... 2	»
Агидол-1 (Алкофен БП)	I	0,5 ... 2	»
Агидол-5	II	0,5 ... 2	Есть технология
Фенозан-23	II	0,1 ... 1	Выпускается
Фенозан-28	II	0,1 ... 1	»
Фенозан-30	II	0,1 ... 1	Есть технология
ФАУ-13	II	0,1 ... 1	Выпускается небольшими партиями
Стабилин-9	II	0,02	То же

дол-1, алкофен БП, ионол), 4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетра-*трет*-бутилдифенил (агидол-5), тетра-(4-окси-3,5-ди-*трет*-бутилфенил)пропионат пентаэритрита (фенозан 23, ирганокс 1010).

Фосфиты также являются малотоксичными и неокрашивающими стабилизаторами, однако их эффективность ниже фенольных стабилизаторов. Наиболее широко применяются тринонилфосфит (фосфит НР), полигард.

В табл. 43 4 приведены торговые названия и индексы, принятые в СССР, и рекомендуемые концентрации для некоторых наиболее эффективных стабилизаторов первого поколения, выпускаемых в СССР, а также стабилизаторов второго поколения, отечественная технология получения которых уже создана, а ряд из них в тех или иных масштабах выпускается на промышленных и полупромышленных установках.

Цель структурной стабилизации состоит в преобразовании надмолекулярной структуры полимера под влиянием физических воздействий как путем механической (ориентация) или термической обработки полимера, так и с помощью добавок, изменяющих структуру полимера при введении их малых количеств (не более нескольких процентов). В результате совершенствования надмолекулярной структуры происходит уменьшение скоростей как отдельных стадий, так и всего процесса старения в целом.

Важную роль в формировании надмолекулярной организации полимера из расплава играют добавки, регулирующие кристаллизацию. Ингибиторы и стабилизаторы, добавленные в расплав полимера, являются зародышами сферолитов и влияют на характер надмолекулярной структуры и стабильность полимера не только по химическим, но и по физическим причинам воздействия на физическую структуру полимера.

43.3. Барьерные защитные слои

В настоящее время наметилась отчетливая тенденция к утонению защитных покрытий и в пределе к конструированию защитного слоя за счет поверхностной модификации самих полимерных материалов. Это вызвано рядом причин. Во-первых, с утонением покрытия заметно улучшается его структура, повышается плотность и твердость, возрастает прочность адгезионных связей и т. п. Во-вторых, значительно возрастают возможности «химии малых добавок». Появляется возможность использования более эффективных и более дефицитных материалов. При этом заметно повышается эффективность вложенных в покрытие материальных затрат с учетом значительного продления срока службы самих изделий с помощью таких тонких покрытий. В-третьих, что особенно существенно, имеется целый ряд изделий, где возможно применение исключительно тонких покрытий или невозможно их применение вообще. В последнем случае модификацию свойств необходимо проводить за счет обработки поверхности самого материала. Примерами изделий с тонкими покрытиями являются резиновые уплотнения в узлах трения, где лимитирующим фактором являются геометрические размеры; остекление фонарей заводских помещений, где по-

крытие не должно приводить к потере прозрачности стекол; тонкостенные изделия, материал которых не должен изменять своих свойств после модификации. В ряде случаев оказываются лимитирующими массовые характеристики. Примером этого может служить бортовая электрическая сеть летательного аппарата (ЛА), насчитывающая в длину десятки километров. Можно показать, что для такой изоляции толщина покрытия всего в 100 мкм создаст дополнительный вес ЛА в несколько десятков килограммов [5].

Получение тонких покрытий и барьерных слоев может быть достигнуто применением специальных методов обработки. Эффект при этом наблюдается, если в результате поверхностной обработки получена необходимая структура покрытия, причем не только на глубине, но и от слоя к слою.

Диффузионная поверхностная стабилизация основана на законах диффузии веществ в поверхностные слои отформованных изделий. Она заключается во введении в готовые изделия или заготовки полимера стабилизаторов из различных сред (воды, спиртов, масел и других растворителей). В принципе стабилизация с поверхности может быть успешно осуществлена и из газовой фазы. Важным моментом поверхностной стабилизации является то, что введенный стабилизатор не вызывает изменений механических свойств изделий, как это может иметь место при введении стабилизатора во весь объем.

На поверхностную стабилизацию влияют:

физическая структура поверхностных слоев полимера (степень кристалличности, надмолекулярная структура полимеров);

химические взаимодействия полимера со стабилизатором и растворителем;

физико-химические процессы, происходящие под влиянием растворителя и стабилизатора (набухание, пластификация поверхностных слоев полимера). От них зависят структурообразование, а также релаксационные процессы.

Распределение растворенного стабилизатора в полимере зависит от концентрации растворов, температуры, времени выдержки в растворе стабилизатора и т. д.

В табл. 43.5 даны примеры использования поверхностной диффузионной стабилизации.

Таблица 43,5

Примеры защиты полимерных изделий методами диффузионной поверхностной стабилизации [2]

Обрабатываемый полимер	Стабилизирующая система	Режим обработки	Достигаемый эффект
Поликапроамид	Водный раствор с 5 в. ч. глицерина и 5 в. ч. гидрохинона	Выдержка в течение 10 ... 30 мин в растворе при 50 ... 70 °С с последующей термофиксацией	Увеличение прочности на изгиб при ударе в 4 ... 5 раз и термостабильности в 2 ... 3 раза
	12,5 %-ный этаноловый раствор хингидрона	Выдержка в течение 0,5 ... 4 ч при 50 ... 80 °С с последующей термофиксацией на воздухе	Увеличение износостойкости в 8 ... 12 раз и прочности на изгиб при ударе в 10 ... 15 раз
Ацетилцеллюлоза	1 ... 5 %-ный водный раствор йодистого калия	Выдержка в течение 30 мин при 50 ... 80 °С с последующим термоокислением	Одновременное повышение прочности на разрыв и относительного удлинения в 1,5 ... 2 раза
Полипропилен	2,5 %-ный толуоловый раствор топанола	Выдержка при 20 ... 30 °С в течение 24 ч с последующей термофиксацией	Увеличение долговечности при циклических нагрузках в 10 ... 12 раз
Поливинилхлорид	40 ... 60 %-ный водный раствор моноэтаноламина	Выдержка в течение 24 ч без нагрева с последующей термофиксацией	Увеличение прочности на разрыв в 1,5 ... 2 раза

Таблица 43.6

Поверхностная стабилизация наполненного ПВХ-пластиката

Состав стабилизирующей системы	Температура обработки, °С	Время обработки, ч	Эффект стабилизации
40 %-ный р-р моноэтаноламина в H ₂ O	20	24	Отсутствует
6,5 % ЭД-20 в смеси 30 % хлорбензола и 70 % этанола	20	1	То же
26 % ЭД-20 в той же смеси	20	1,5	»
13 % ЭД-20 в смеси 15 % метилэтилкетона и 85 % этанола	20	1	»

Предложено применять метод поверхностной стабилизации резинотехнических изделий, в частности для повышения их стойкости к агрессивным средам. Этот способ заключается в том, что поверхностный слой резины насыщают антиоксидантом или антиозонантом, используя их способность диффундировать из среды с повышенным содержанием этих защитных добавок. Для этого резинотехнические изделия помещают в оболочку из насыщающей композиции, выдерживают при температуре 50 ... 200 °С в течение 50 ... 120 мин, после чего охлаждают и извлекают

Насыщающая композиция представляет собой кремнийорганический эластомер, содержащий стабилизатор в количестве 2 ... 4 %. Такие дозировки обеспечивают высокую скорость диффузии, однородность обработки и не вызывают образования агломератов стабилизатора на поверхности резин. Наиболее сильное влияние на процесс диффузии оказывает температура.

Поверхностная стабилизация не во всех случаях дает положительный эффект и требует тщательного подбора компонентов стабилизирующей композиции [2]. Как видно из табл. 43.6, эффекта поверхностной стабилизации не удастся достичь в случае ПВХ-пластиката. Детальные исследования показали, что одновременно с внедрением стабилизатора в поверхностный слой полимера идет вымывание добавок.

Химическую поверхностную модификацию наиболее эффективно используют для резинотехнических изделий. Для повышения их износостойкости используют химическую обработку поверхности резин галогенированием. Еще в 1932 г. резины из натурального каучука было предложено обрабатывать четыреххлористым оловом. Поверхность резин на основе синтетических каучуков подвергают фторированию; этот процесс можно проводить с помощью жидкой пятифтористой сурьмы или ее паров. В обоих случаях после фторирования резину промывают насыщенным раствором соды и водой. Температура фторирования для различных марок резин колеблется от 20 до 140 °С.

Известны аналогичные способы обработки методом бромирования. Особенно широко применяют бромирование поверхности резин ионным способом, заключающимся в обработке водным раствором солей брома в присутствии катализатора процесса, содержащего бром в активном состоянии. Наиболее интенсивно бром присоединяется к резине в первые 15 ... 30 с. При этом максимальная величина критического поверхностного натяжения соответствует количеству присоединившегося к полимеру брома. Этим объясняется улучшение фрикционных свойств поверхности резин при их модификации ионным способом.

Сравнительные данные трех методов галогенирования представлены в табл. 43.7, из которой следует, что галогенирование дает положительный эффект.

В табл. 43.8 представлены данные по применению метода фторирования резин для обработки каучуков различных типов, из которых следует, что при жидкостном фторировании резин в 2 ... 3 раза снижается коэффициент трения и температура, развиваемая при трении, и в 5 ... 10 раз повышает износостойкость резины.

Существуют также методы химической поверхностной модификации, направленные на повышение атмосферостойкости резин. В этом случае принцип подбора модификаторов сводится к тому, чтобы в результате химических реакций существенно сократить количество двойных связей в поверхностном слое резины и создать таким образом слой, более инертный по отношению к кислороду и озону.

Обработка поверхности резинотехнических изделий растворами активных органических галогенидов (галогене-

Таблица 43.7

Фрикционные характеристики галогенированных образцов резин на основе каучука СКН-40

Вид обработки	Интенсивность изнашивания, г/см ²	Коэффициент трения	Температура в зоне контакта, °С
Без обработки	2,0	1,5	150
Фторирование	0,3	0,4	90
Хлорирование	0,4	0,4	83
Бромирование	1,2	0,8	82

Примечание. Испытания проведены на машине МИР-12. Режим работы: $p = 0,2$ МПа; $v = 1,5$ м/с. Трение без смазочного материала.

Таблица 43.8

Характеристики фторированных резин различных типов

Тип каучука	Поверхность резины	Интенсивность изнашивания, г/см ³	Коэффициент трения	Температура в зоне контакта, °С
СКИ-18+СКФ-26	Фторированная	0,45	0,5	78
	исходная	6,20	1,5	225
СКН-26	То же	0,60	0,6	80
		4,60	1,2	200

нированный сукцинимид, галогенид изоциануровой кислоты, галогенированный гидантоин) сопровождается значительным повышением их атмосферостойкости. В качестве растворителей применяют ароматические углеводороды, эфиры (диэтиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран, этилацетат). Этот способ модификации рекомендуется для обработки рукавов, манжет, валиков и других изделий [1].

Метод, основанный на изменении структуры тонкого поверхностного слоя самого полимера под действием холодной вакуумной плазмы, в случае ПВХ-пластиката вызывает процесс структурирования, при этом поверхност-

Таблица 43.9

**Стойкость и старение плазмохимически
модифицированного ПВХ-пластиката**

Тип плазмы	Потеря массы пластификатора, %	Физико-химические свойства *		Увеличение веса при равновесной сорбции, %
		Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	
Не обработан	100	6,1	54	3,1
НЧ-разряд	20	4,7	120	2,0
ВЧ-разряд	12	3,5	310	1,2

* После 25 ч старения при 160 °С.

ный слой становится более плотным и сшитым, а такая структура затрудняет диффузионную десорбцию пластификатора из массы поливинилхлоридного пластиката.

В табл. 43.9 представлены изменение в ходе старения ПВХ-пластиката массы, физико-механических свойств и значения сорбции паров ингибитора коррозии. Последний показатель важен с точки зрения повышения защищенности полимера при консервации техники. Данные таблицы указывают, что обработка ПВХ-пластиков в холодной вакуумной плазме является эффективным средством повышения стойкости к старению этого типа полимера. Обработка идет практически без нагрева образцов полимера. Известно применение холодной вакуумной плазмы для других полимеров.

43.4. Тонкие защитные покрытия для органического стекла

Предложено несколько способов получения тонких защитных покрытий на органическом стекле. Для подобных покрытий характерны требования сохранения прозрачности и комплексного характера защиты. Толщина пленки любого материала должна быть меньше длины волны проходящего через стекло излучения, т. е. для света толщина покрытия должна быть на уровне нескольких микрометров.

Срок службы деталей из органического стекла существенно сокращается из-за ухудшения состояния их поверхностей и появления «серебра». В обоих случаях снижается прозрачность стекол и появляются предпосылки для развития трещин. Оба повреждения являются поверхностными. Повышенная чувствительность к царапанию и истиранию является следствием недостаточной поверхностной твердости органических стекол. При этом поликарбонатные стекла оказываются более чувствительными к фактору, вызывающему эти повреждения, чем стекла на основе акрилатов. Предложено несколько способов улучшения поверхностных свойств стекол тонкими покрытиями, часть из которых приведена в табл. 43.10

Покрытия на органические стекла можно наносить в плазме газовых разрядов в вакууме. При этом тонкие покрытия на поверхности стекла получают полимеризацией мономеров, вводимых в вакуумную установку в процессе получения плазмы разряда. Некоторые примеры получения тонких покрытий по этой технологии приведены в табл. 43.11.

Обработка оргстекла может проводиться газовым низкочастотным разрядом, в качестве модификаторов используют фторорганические соединения. Весь процесс обработки проходит в две стадии. На первой стадии обработку проводят напуском в камеру фторспирта, на второй стадии проводят дополнительную обработку во фторопластовой эмульсии, представляющей собой разбавленный в воде политетрафторэтилен.

На рис. 43.2 представлены спектры МНПВО образцов из оргстекла. Сравнение кривых 1 и 2 (рис. 43.2, а, б) показывает, что если кривая 1 практически не отличается от кривой исходного образца после первой стадии обработки, то кривая 2 (большой угол падения светового луча) имеет существенные отклонения. Пики, характерные для подложки, на этой кривой заметно уменьшены. Этот факт однозначно свидетельствует о наличии на образце очень тонкого фторированного покрытия. На рис. 43.2 даже при угле падения 45° отсутствуют пики, характерные для подложки, что свидетельствует о сплошности получаемого покрытия в результате плазмохимической обработки. Расчет показывает, что толщина такого покрытия составляет около 5 мкм.

Таблица 43.10

Покрyтия, наносимые химическим методом на оргстекла

Стекло	Модификатор	Технология обработки	Толщина покрытия, мкм	Достижимый эффект
Поликарбонат, полиметилметакрилат	Сополимер алифатического углеводорода с акрило-, окси-группами и эфирной связью в главной цепи с моно- и диэтиленненасыщенными соединениями	Нанесенный слой полимеризуют в неокислительной среде в присутствии 5 % инициатора, например перекиси бензонла и лаурилла	1	Исключение заметных царапин от вращающейся с частотой 40 об/мин стальной щетки с усилием прижатия в 10 Н
Поликарбонат	Эмульсия из акрилового полимера, оксифира и воды и полиорганосилоксан	На прозрачные листы из поликарбоната наносят двухслойное покрытие. Для получения первого слоя используют эмульсию. После сушки и термоотверждения первого слоя наносят полиорганосилоксан, который также сушат и отверждают	Первый слой — 0,5	Улучшение абразивостойкости, химической стойкости, стойкости к царапанию
Поликарбонат	Покрyтие на основе коллоидного SiO ₂ и силиконовых соединений	Покрyтие наносят по грунтовке и отверждают 1 ч при 120 °С	5	В 1,5 ... 2 раза выше атмосферостойкость и в 150 раз увеличивается износостойкость
Поликарбонат, полиакрилаты	Полисилоксановое покрытие	Покрyтие сушат 30 ... 40 мин при 25 °С и отверждают 1 ч при 120 °С	3 ... 8	Улучшается абразивостойкость и стойкость к царапанию

Продолжение табл. 43.10

Стекло	Модификатор	Технология обработки	Толщина ^д покрытия, мкм	Достижимый эффект
Прозрачные пластмассы	Дисперсия в водно-спиртовом растворе форконденсата силанола формулы RSi(OH)_3 , оксидов сурьмы и кремния с добавкой кислоты АСОН	Композицию для покрытий получают добавлением кислоты АСОН к смеси метилтриалкоксисилана, SiO_2 и Sb_2O_3 с последующим гидролизом силана	Не указано	Потеря веса образцов с покрытием после 500 оборотов истирающего круга 2,8 % против 9,5 % у контрольных образцов (без Sb_2O_3)
Поликарбонат, полиметилметакрилат	Продукт гидролиза силана с эпокси- и алкокси-группами, коллоидальный кремнезем и желатинное соединение	Покрытие отверждают 2 ч при 90 °С	То же	Повышается стойкость к царапанию
Поликарбонат	Продукт частичного гидролиза смеси силанов, эпоксидное соединение. УФ-поглотитель Алкилтриалкоксисилан	Две стадии. Сначала наносят грунтовку на основе первого соединения и отверждают 1 ч при 120 °С, а затем наносят на нее продукт частичного гидролиза алкилтриалкоксисилана и отверждают 5 ч при 90 °С	Не указано	Покрытия устойчивы к горячей воде, растворителям, царапанию, образованию трещин
Поликарбонат	Водные и водно-спиртовые растворы поливинилфурфуралей (ПВФФ)	Покрытия наносят путем окунания образцов поликарбоната в растворы с последующей сушкой 3 ч при 120 °С	5 ... 7	Повышает стойкость к истиранию в 4 ... 5 раз, причем больше для водно-спиртовых растворов

Таблица 43.11

Покрyтия, наносимые плазмохимическим методом на оргстекла

Стекло	Технология обработки	Толщина, мкм	Эффект
Поликарбонат	Изделия из поликарбоната подвергают обработке микроволновым излучением плазменного генератора в среде инертного газа и кислорода. Затем на шероховатую поверхность наносят акриловую грунтовку и верхний слой силиконовой смолы	2	Высокая стойкость к удару, прозрачность, улучшенная абразивостойкость
Полигидроксилметилметакрилат	Стекланные подложки с пленкой из полигидроксилметакрилата помещают в камеру с вакуумом. Водный раствор поливинилового спирта охлаждают до -15°C с помощью сухого льда, его пары в смеси с кислородом или инертным газом вводят в камеру. Напряжение 2 кВ, сила тока 50 мА, время обработки 5 мин	5	Усиливается защита метакрилатной пленки от внешних воздействий
Поликарбонат, полиметилметакрилат Полиэтилен, политетрафторэтилен	ВЧ-индукционный разряд на частоте 13,56 МГц. Мономеры тетраметилсилана (ТМС) в смеси с кислородом и тетраметоксисилан (ТМОС). После откачки подложки обрабатывают 10 мин при проточке рабочего газа $0,264 \text{ см}^3/\text{мин}$	Тонкие полимерные пленки	Повышена стойкость абразивного износа, причем твердость покрытия на основе ТМС в 4 ... 6 раз превышает твердость его на основе ТМОС

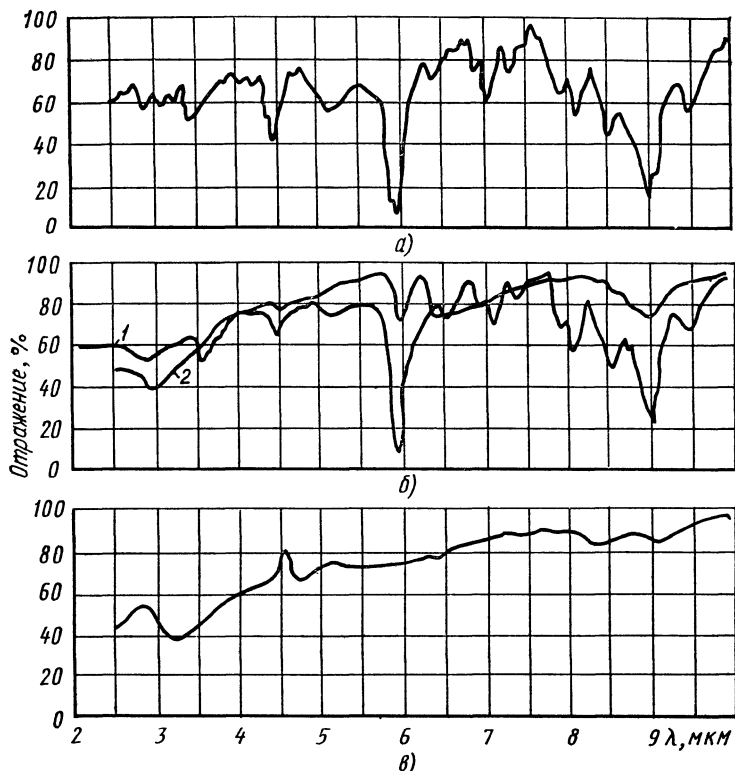


Рис. 43.2. Спектры НПВО полиметилметакрилатного органического стекла:

а — без покрытия ($\alpha = 45^\circ$); *б* — после I стадии плазмохимической обработки [$\alpha = 45^\circ$ (1), $\alpha = 75^\circ$ (2)]; *в* — после II стадии обработки ($\alpha = 45^\circ$)

Оценка на «серебростойкость», определяемая стандартным методом по действию ацетона, показала, что плазмохимические покрытия характеризуются высокой плотностью и бездефектностью и улучшают «серебростойкость» более чем в 10 раз.

Результаты плазмохимической обработки резиновых уплотнений в различных газовых разрядах даны в табл. 43.12.

Обработка в высокочастотном разряде является, при прочих равных условиях, более предпочтительной, чем низкочастотная обработка. Толщина получаемых при

Таблица 43.12

Влияние плазмохимической обработки на эксплуатационные свойства резиновых уплотнений (в относительных единицах)

Тип разряда	Коэффициент трения	Износ за 1 ч	Стойкость к старению	Стойкость к набуханию
Необработанные	1	1	1	1
НЧ (50 Гц)	0,25	0,5	2	5
ВЧ-емкостной	0,20	0,3	1	4
ВЧ-индуктивный	0,12	0,2	2	5

Таблица 43.13

Результаты усталостных испытаний резиновых изделий

Тип разряда	Число срабатываний штока до герметизации	
	Трение без смазочного материала (резина ИРП-1078)	Трение со смазочным материалом (резина В-14)
Необработанные	5 200	19 200
НЧ	10 800	27 700
ВЧ	9 100	30 300

этом покрытий составляет 1 ... 4 мкм. Эффект достигнут за счет применения фторорганических соединений. Обработке подвергались резины марок ИРП-1287, ИРП-1078 и В-14.

Фрактографические исследования показали, что модифицированные образцы резин после фрикционных испытаний не имели характерного складчатого рельефа, обусловленного образованием и разрушением складок. В то же время на всех необработанных образцах отчетливо наблюдается износ, связанный с образованием складок.

Изучение процесса плазмохимического модифицирования для различных марок резин указывает на наличие связи природы резины с эффективностью обработки, при этом общие закономерности улучшения свойств сохраняются для всех марок резин [1].

Приведенные в табл. 43.12 данные по коэффициенту трения и износу касаются режима трения без смазочного материала; при смазывании эффект обработки сказывается меньше. Сравнительные данные приведены в табл. 43.13.

43.5. Гидрофобизирующие защитные покрытия

Одним из наиболее агрессивных внешних факторов, влияющих на эксплуатационные свойства материалов, является влага, находящаяся в атмосфере. Различают старение в воде, которое имеет место при относительной влажности около 100 %, а также при непосредственном попадании влаги на материал (дождь, роса и т. п.), и во влажной атмосфере, когда на поверхности материала образуются моно- и полимолекулярные пленки воды в результате капиллярной конденсации при относительной влажности воздуха ниже 100 %.

Сорбция воды определяется физическим состоянием материала, свойствами поверхности и структурой. Применительно к полимерным материалам следует учитывать химическое строение структурного звена и цепи полимера, его надмолекулярную структуру, характер микропустот, тип наполнителя и т. д. Сорбированная влага в зависимости от ее энергетического состояния и полярности полимера может диффундировать вовнутрь. Проникая в материал, влага способна образовывать кластеры, сквозные каналы.

Суточные колебания влажности воздуха сопровождаются процессами сорбции и десорбции влаги в полимерных материалах. Известно, что сорбция воды в количестве 1 % увеличивает линейные размеры изделий до 0,2 %. При этом не исключено, вследствие низкого коэффициента диффузии влаги в полимеры, возникновение напряжений и деформаций, приводящих к разрушению материалов. Действие сорбированной влаги на полимерные материалы может проявляться также в эффекте Ребиндера, изменении межмолекулярного взаимодействия, пластификации — антипластификации, гидролитической деструкции. Повышению влагопроницаемости способствуют высокая полярность, прежде всего боковых групп линейных макромолекул, слабая упорядоченность структуры линейных полимеров, большая разветвленность боковых групп и

малая симметрия макромолекул, неполная степень сшивки полимеров, имеющих реакционноспособные группы, и др. При замерзании в порах материала вода увеличивается в объеме, что создает в них давление, под действием которого могут растрескиваться материалы. Разрушительное действие воды значительно усугубляется постоянным содержанием в ней агрессивных веществ. Особенно много подобных веществ образуется в результате конденсации влаги в приемной атмосфере, которая содержит аммиак, азотистую и азотную кислоты, а также хлористые, сернистые и другие соединения.

Наличие влаги способствует активному развитию микроскопических грибов при попадании спор на поверхность материалов из воздуха. Развивающийся мицелий микроскопических грибов удерживает большое количество воды на поверхности покрытий и может создать давление до 20 МПа. Кроме того, микроскопические грибы способны выделять химически агрессивные соединения (органические кислоты, ферменты и другие продукты жизнедеятельности). В конечном итоге при их воздействии возможно как механическое разрушение, так и разрушение материала в результате процесса старения.

Таким образом, увеличение долговечности и сохранности изделий связано прежде всего с защитой их от воздействия влаги. В качестве надежной защиты от влаги применяют гидрофобные кремнийорганические покрытия. Сущность этого метода заключается в том, что кремнийорганические соединения образуют на различных материалах тонкие полимерные водоотталкивающие пленки. Они прочно связываются с поверхностями различного химического строения (стекло, керамика, ткани, кожа, бумага и др.). Высокая устойчивость этих покрытий чаще всего обусловлена наличием химических связей между полиорганосилоксановой пленкой и гидрофильной поверхностью.

Образующиеся в процессе гидрофобизации на той или иной поверхности полиорганосилоксановые молекулярные слои ориентируются таким образом, что атомы кислорода силоксановых связей направлены к гидрофильной поверхности, а углеводородные радикалы, связанные с атомами кремния, — в противоположную сторону. Таким образом, поверхность покрывается «щеткой» углеводород-

Таблица 43.14

Свойства тонкослойных гидрофобизирующих покрытий КНС, нанесенных на подложку из бумаги ЭН-70

Покрытие	Тип кремнийорганического гидрофобизатора-основы								
	Метилсилико- нат натрия ГКЖ-11			Метилсиликонат натрия ГКЖ-11 + + полиэтилгидро- силоксан 136-41			Полиэтилги- дридсилоксан 136-41		
	Краевой угол смачивания, градус	Разрушающая нагрузка, Н	Приращение разрушающей нагрузки, %	Краевой угол смачивания градус	Разрушающая нагрузка, Н	Приращение разрушающей нагрузки, %	Краевой угол смачивания градус	Разрушающая нагрузка, Н	Приращение разрушающей нагрузки, %
Непокрытый образец	50	65	—	50	65	—	50	65	—
КНС-1	82	86	32,3	77	83	27,6	102	77	18,5
КНС-2	98	76	16,9	87	75	15,3	75	74	13,8
КНС-3	85	74	13,8	84	62	4,6	83	68	4,6
КНС-6	100	70	7,6	86	77	18,5	79	79	21,5
КНС-11	106	75	15,3	100	74	13,8	103	74	13,8
КНС-12	109	74	13,8	86	68	4,6	101	67	13,1
КНС-13	94	73	12,3	78	77	18,5	86	74	13,8

ных радикалов. Для образования гидрофобных пленок используют как мономерные, так и полимерные кремнийорганические соединения

В табл. 43.14 представлены некоторые данные по применяемым гидрофобизирующим покрытиям и достигаемому эффекту. Пример приведен для намоточной бумаги ЭН-70, обладающей сравнительно низкой устойчивостью к воздействию воды, высокой гигроскопичностью, низкой микробиологической устойчивостью. Менее эффективны гидрофобизирующие покрытия для более плотных систем, например для эпоксидного и полиэфирного стеклотекстолитов.

Ввод фунгицидов в приведенные в табл. 43.14 кремнийорганические гидрофобизаторы позволил заметно повысить грибостойкость защищаемых материалов.

Предложенные тонкие гидрофобизирующие покрытия не только повысили исходные данные обработанной бу-

Таблица 43.15

Защита полимеров от комплексного воздействия атмосферных факторов с помощью гидрофобизирующих покрытий на основе (метилсиликат натрия + полиэтилгидридсилоксан)

Покрытие	Краевой угол смачивания, градус		Изменение массы, %	Грибоустойчивость, баллы		
	Исходный	После испытания		Исходная	После испытания	
Подложка — бумажно-слоистый фенопласт						
Непокрытый разец	об-	85	10	45,1	3	4
КНС-1		91	92	22,8	1	1
КНС-2		96	90	20,8	0	1
КНС-11		94	97	22,2	0	1
КНС-12		95	96	22,3	1	1
Подложка — эпоксидный стеклотекстолит						
Непокрытый разец	об-	76	36	0,85	1	2
КНС-11		85	84	0,09	0	0
КНС-12		79	86	0,11	0	0

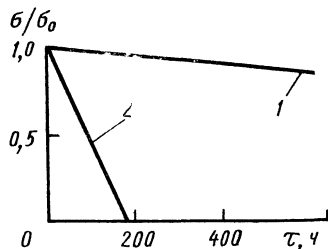
маги ЭН-70, но и существенно повысили ее стойкость к старению. В табл. 43.15 даны некоторые сведения об изменении свойств обработанных полимеров при комплексном воздействии атмосферных факторов

43.6. Повышение адгезионной прочности полимеров

Тонкие полимерные прослойки в композитах получают для повышения адгезионной прочности с покрытиями. Технология получения таких прослоек заключается в операциях нанесения на подложку раствора полимера, испарения растворителя, нагрева подложки с образовавшейся на ней полимерной прослойкой (Пс) до температуры, превышающей температуру плавления адгезируемого полимера, и заливки на нее под давлением полимера.

Одним из основных параметров, определяющих адгезионную прочность в этом случае, является толщина Пс.

Рис. 43.3. Зависимость относительной прочности двусторонних соединений полиамид 6 — сталь 45, сформированных с Пс (1) и без нее (2), от времени воздействия атмосферных факторов: σ , σ_0 — соответственно текущая и исходная адгезионная прочность



Зависимость прочности от толщины описывается кривой с максимумом, который приходится на область толщин от десятых долей микрометра до 1 ... 2 мкм. В области максимума адгезионная прочность в 2 .. 3 раза превышает прочность соединений без Пс. Соединения, сформированные с использованием Пс малой толщины, более устойчивы к эксплуатационным воздействиям (рис. 43.3).

Таблица 43.16

Влияние среды и времени термообработки на адгезионную прочность

Вариант подслоя	Толщина Пс, мкм	Среда	Адгезионная прочность в зависимости от времени контакта, кН/м			Характер разрушения соединений
			0,6	1,2	1,8	
1	1 30	Воздух	2,20 0,25	1,94 0,25	1,86 0,30	Когезионный по Пс
	1 30	Аргон	1,10 1,60	1,10 1,50	1,50 1,50	Отслоение Пс от металла
2	1 30	Воздух	1,80 0,90	2,25 0,80	2,40 0,75	Когезионный по Пс
	1 30	Аргон	1,30 1,40	1,30 1,35	1,25 1,35	Отслоение Пс от полимера

Примечание Контактующая пара — полиамид 6 + алюминий Температура обработки 553 К

Определяющее влияние на адгезионную прочность оказывают среда и температурно-временной режим формирования Пс. Эффект резкого возрастания адгезионной прочности при использовании тонких Пс наиболее ярко проявляется при термическом контактировании Пс с металлом в воздушной среде. Замена воздуха на инертный газ приводит к снижению эффекта (табл. 43 16)

Гидрофильный характер поверхности частиц многих дисперсных наполнителей отрицательно сказывается на их взаимодействии с полимерами, а следовательно, и свойствах получаемых полимерных композиционных материалов. С целью повышения полимерофильности наполнителей проводится модификация их поверхности кремнийорганическими соединениями [3]. Это значительно улучшает свойства материалов и особенно их стабильность при эксплуатации во влажных средах.

В табл. 43.17 представлены данные по эффективности гидрофобной обработки наполнителей кремнийорганиче-

Таблица 43 17

**Эксплуатационные свойства покрытий
с гидрофобными наполнителями**

Покрытие	Наполнитель	Модификатор	Прочность на разрыв, МПа	Прочность на удар, МПа	Микротвердость, кПа	Краевой угол смачивания градус	Водопоглощение за сутки, %
КНН-17	Зона	—	2,9	4,3	1,15	91	0,77
КНН-17а	»	Метилсилико- нат Na	4,5	5,0	1,88	95	0,55
КНН-17б	»	Этилсилико- нат Na	4,2	5,0	1,78	94	0,62
КНН-17в	»	Силоксановая жидкость	4,8	5,0	2,03	95	0,43
КНН-18	Ферро- хромовый шлак	—	2,2	3,6	1,02	92	0,61
КНН-18а	То же	Метилсилико- нат Na	3,9	4,5	1,73	97	0,35
КНН-18б	»	Этилсилико- нат Na	3,7	4,4	1,62	96	0,51
КНН-18в	»	Силоксановая жидкость	4,0	4,7	1,81	98	0,28

Таблица 43.18

Плазмохимическая обработка адгезионных соединений

Обрабатываемый материал	Тип разряда и технология обработки	Эффект
Полипропилен	Низкотемпературная плазма. Короткое время обработки Вакуумная установка	Повышается адгезионная прочность ЛКП полипропилена
Поливинилхлорид Полиэтилен Натуральные волокна	Плазма тлеющего разряда в вакууме. Используют фильтр из кварцевого или теплостойкого стекла, помещаемого между плазмой и обрабатываемым материалом	Улучшаются химическая, тепло-, износ- и грибостойкость, адгезионная прочность, механическая прочность и коррозионная стойкость
Сталь	Обработку стального образца ведут плазмой инертного газа в тлеющем разряде, затем на поверхность его наносят клей, приводят в контакт с невулканизованной резиной, после чего соединение нагревают под давлением	В 2 раза повышается адгезионная прочность
Ткань на основе волокон из полиэтилена, полипропилена и гибридные ткани со стеклянными, углеродными волокнами	Травление материала в течение 0,5 - 10 мин в растворе хромпика с последующей промывкой в воде (ацетоне) и сушкой, а затем модификация поверхности в кислородной плазме в течение 2 - 30 мин	Увеличивается прочность сцепления наполнителя с полимерной матрицей за счет появления на обрабатываемых поверхностях бороздок размером от 0,1 до 4 мкм

скими модификаторами. В качестве наполнителей рассмотрены различные уносы с электрофильтров тепловых электростанций и феррохромовый шлак, являющиеся крупнотоннажными отходами промышленности. Цель проводимых исследований — оценить возможность замены традиционных, но дефицитных наполнителей, таких как мел, молстая слюда, каолин, микротальк и др.

В процессе модифицирования на поверхности наполнителей образуется мономолекулярный ориентированный слой, который существенно уменьшает свободную поверхностную энергию дисперсий. Определено, что наибольший упрочняющий эффект наблюдается при неполном покрытии частиц наполнителя слесем модификатора, т. е. эффект упрочнения достигается при очень тонком модифицирующем слое.

Предложено несколько способов плазмохимической обработки склеиваемых материалов (табл. 43.18)

Сособый интерес плазмохимическая обработка поверхностей с целью повышения адгезионной прочности представляет для политетрафторэтилена (ПТФЭ), который характеризуется адгезионной инертностью своей поверхности. После обработки ПТФЭ в тлеющем разряде прочность его соединения при склеивании с эпоксидной смолой возрастала с 1 до 20 МПа. Предложено обработку пленок ПТФЭ проводить в плазме ВЧ-разряда на частоте 27 кГц в среде воздуха или аммиака. Для сравнения проводилась обработка традиционными методами в водных растворах КОН и пескоструйная обработка. Установлено, что плазмохимическая обработка является более эффективным методом модификации по сравнению с традиционными методами обработки.

Список литературы

1. Андреева А. И., Босова Т. А. Поверхностная модификация резин с целью повышения их стойкости к атмосферным и другим агрессивным факторам. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1985, с. 22.
2. Мачюлис А. Н., Торнау Э. Э. Диффузионная стабилизация полимеров. Вильнюс: Минтис, 1974. 256 с.
3. Пащенко А. А., Воронков М. Г. Кремнийорганические защитные покрытия. Киев: Техника, 1969. 252 с.
4. Фокин М. Н., Емельянов Ю. В. Защитные покрытия в химической промышленности. М.: Химия, 1981. 300 с.
5. Чеботаревский В. В., Кондрашов Э. К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. 291 с.

VII

Часть

ЗАЩИТА ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ МИКРООРГАНИЗМАМИ

Глава 44

Микроорганизмы. Особенности биоповреждений. Методы защиты

44.1. Общие сведения. Классификация микроорганизмов. Характер воздействия на материалы

Микробиологическое разрушение материалов машин, оборудования и сооружений возникает в результате воздействия различных микробов — биофакторов: бактерий, грибов, лишайников.

Грибы делятся на настоящие грибы, оомицеты и грибы-слизевики. Большинство из них является хемосинтезирующими аэробами и нуждается в кислороде воздуха.

Из многих простейших большинство является микроскопическими формами и лишь некоторые из них достигают 1 мм в длину. По современным представлениям простейшие относятся к миру животных.

Лишайники состоят из водорослей и грибов. В качестве водорослей выступают цианобактерии или зеленые водоросли, а в качестве грибов — аскомицеты (сумчатые грибы). Лишайники обнаруживаются всюду, где есть минимальные условия для их жизни. Известно около 10 тыс видов лишайников.

Повсеместное распространение микроорганизмов обусловлено их метаболическим разнообразием и способностью приспосабливаться к изменяющимся условиям среды и источникам питания.

В зависимости от того, в какой химической форме микробы получают из окружающей среды углерод, их подразделяют на автотрофные организмы, которые могут использовать в качестве единственного источника углерода неорганические соединения (CO_2 , карбонаты), и гетеротрофные, получающие углерод из восстановленных органических соединений. По отношению к источникам энергии их подразделяют на фототрофные организмы, использующие энергию солнечного света, и хемотрофные, полу-

Таблица 44.1

Классификация организмов на основе источников углерода, энергии и природы донора электронов [2]

Тип организма	Источник углерода	Источник энергии	Доноры электронов	Примеры
Фотолитотрофы (автотрофы)	CO ₂	Свет	Неорганические соединения (H ₂ O, H ₂ S, S)	Сине-зеленые водоросли, фотосинтезирующие бактерии, зеленые клетки высших растений
Фотосорбитотрофы (гетеротрофы)	Органические соединения и CO ₂	Свет	Органические соединения	Несерные пурпурные бактерии
Хемолитотрофы (автотрофы)	CO ₂	Окислительно-восстановительные реакции	Неорганические соединения (H ₂ , S, H ₂ S, Fe ⁺⁺ , NH ₃)	Водородные, серные, денитрифицирующие бактерии
Хемоорганотрофы (гетеротрофы)	Органические соединения	Окислительно-восстановительные реакции	Органические соединения	Большая часть бактерий, грибы, все низшие и высшие животные

чающие энергию в результате окислительно-восстановительных реакций.

В зависимости от природы донора электронов, которые микробы используют для получения энергии, их подразделяют на литотрофные, использующие неорганические соединения, и органотрофные, у которых донором электрона может служить лишь органическое вещество (табл. 44.1).

В зависимости от типа дыхания микроорганизмы делятся на аэробные, использующие молекулярный кислород, и анаэробные, использующие какое-либо другое вещество. Многие микроорганизмы могут существовать как в аэробных, так и в анаэробных условиях; их называют факультативными анаэробами.

Отличительной чертой микроорганизмов как биофактора является тесная их связь со средой обитания,

которая проявляется в необычной для высших организмов интенсивности обмена и чрезвычайной лабильности организации. Микробная клетка может рассматриваться как биологическая машина широкого спектра действий, которая по своим возможностям далеко превосходит технологические системы, сконструированные человеком. Ввиду малых размеров клетки микробы имеют огромную по сравнению с массой и объемом поверхность.

Микроорганизмы способны атаковать если не любое, то подавляющее большинство органических соединений. Особенность микробиологических трансформаций по сравнению с химическими реакциями и процессами, осуществляемыми чистыми ферментными препаратами, заключается в том, что большая их часть является результатом действия нескольких ферментов.

Исключительность микроорганизмов проявляется и в их способности существовать в самых разнообразных условиях внешней среды и противостоять действию факторов, неблагоприятных для живой клетки.

Весьма широк диапазон температуры, в котором могут жить, размножаться или сохраняться микроорганизмы. Психрофильные формы — обитатели холодных поясов — растут при температуре 0 ... 5 °С. Термофильные формы, имеющие важное значение при разложении органических отходов жизнедеятельности животных, — при 40 ... 80 °С. Экстремальные термофилы были найдены в горячих источниках при температуре 93,5 ... 95,5 °С. Оптимальная температура для большинства бактерий и грибов-биоразрушителей лежит в пределах 20 ... 30 °С.

Диапазон значений водородного показателя рН, в котором могут развиваться микроорганизмы, определяется их видовой принадлежностью. Грибы предпочитают слабокислые среды, бактерии — слабощелочные. Однако имеются виды, способные обитать в кислых средах с $\text{pH} = 1 \dots 2$. Тионовые бактерии в местах своего обитания вызывают снижение рН среды до единицы и ниже. Известны виды, способные размножаться в щелочных средах, например *Penicillium variabile*, который рос на среде с $\text{pH} = 10 \dots 11,1$.

Определенные виды микробов способны переносить большие концентрации соли в окружающей среде: 2 ... 5 % — морские микроорганизмы; 5 ... 20 % — умеренные

галофилы (*Achromobacter*, *Pseudomonas*, *Lactobacillus*); 20 ... 30 % — крайние галофилы (некоторые виды *Halobacterium*, *Micrococcus*, некоторые водоросли).

Ксерофильные грибы способны жить на сухом субстрате, поглощая влагу из воздуха (*Aspergillus penicilloides*, *A. tophophilus*).

Микроорганизмы способны образовывать специальные формы, предназначенные для сохранения в неблагоприятных условиях, — споры, цисты, склероции. Это образования, покрытые плотной оболочкой, защищающей клетку от высокой температуры, высушивания, радиации, воздействия биоцидов и т. п. Споры бацилл выдерживают кипячение в течение нескольких часов, десятки лет сохраняются в высушенном состоянии.

Бактерии являются основным биофактором, вызывающим повреждения материалов в анаэробных условиях, коррозию стальных сооружений, разложение нефтепродуктов [2].

Грибы являются гифальными микроорганизмами. Их нитчатые структуры имеют жесткую клеточную стенку, растут верхушечной частью мицелия. Гифы у многих грибов разделены перегородками, имеющими поры, через которые цитоплазма и ядра могут переходить из одной клетки в другую в направлении растущей верхушки мицелия (апекса). После деления ядра в преапексовой части одно из них поступает в апекс и отгораживается перегородкой, затем верхушка этой клетки вновь образует выпячивание и т. д. Высокое давление, развиваемое при росте мицелия и обеспечивающее внедрение мицелия в субстрат, имеет важное значение в механизме заселения материала, нарушении целостности его поверхности и дальнейшего разрушения [3].

Генетический аппарат грибов обеспечивает большие возможности для их изменчивости и появления новых форм, адаптирующихся к экстремальным условиям среды: высокой или низкой температуре, низкому содержанию кислорода, повышенному содержанию CO_2 , широкому пределам pH, осмотических условий, к использованию и трансформации соединений, токсичных для других организмов.

Грибы образуют огромное количество спор, способных распространяться с потоками воздуха, обсеменяя все

окружающие предметы и попадая в труднодоступные места приборов, механизмов и т. д. При малых размерах (до 10 мкм) эти споры весьма устойчивы и могут длительное время сохраняться жизнеспособными в неблагоприятных условиях.

Возникновение агрессивных форм микроорганизмов происходит как в результате адаптации, образования индуцированных ферментных систем, способствующих разрушению определенного материала, так и в результате перестройки генетического аппарата за счет мутаций, в том числе и под действием биоцидных веществ, используемых для защиты от биоповреждений. Мутации создают возможность возникновения агрессивных штаммов, устойчивых к биоцидным веществам.

Экологические группы микроорганизмов, вызывающих биоповреждения, могут быть охарактеризованы по следующим признакам: среда нахождения объекта биоповреждения (подземная, почвенная, воздушная, водная, комбинированная); механизм повреждения (механическое вследствие проникновения гиф, образование налетов, химические воздействия, специфическое изменение свойств субстрата); видовой состав и их ассоциации с другими микроорганизмами; характер повреждаемых субстратов.

Способность к заселению определенных субстратов зависит от внешних условий (температуры, влажности, осмотических условий, характера субстрата) и от особенностей метаболизма микроорганизма.

Отмечают значительные колебания спектра видов грибов, выделенных с определенных субстратов. Большинство видов поражает два-три типа субстратов, меньшее количество — четыре-пять типов. Имеются виды грибов с широким спектром повреждаемых субстратов (*Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus versicolor*, *As. niger*, *Trichoderma lignorum*, *Alternaria tenuis*).

Как правило, грибы на определенных материалах образуют биоценозы, т. е. сообщества разных видов грибов или совместно с бактериями. Эти сообщества оказывают более сильное повреждающее действие, чем каждый вид в отдельности. Образование микробных ассоциаций в той или иной экологической нише зависит как от вида поражаемого материала, так и от источника его заражения. Источники заражения могут быть самые разнообразные,

часто не поддающиеся учету (исходное сырье, применяющееся для изготовления материала или изделия, воздух, особенно запыленный, содержащий частицы почвы, одежда и руки людей, технологическое оборудование, упаковочный материал и т. п.). Поэтому особое внимание следует уделять санитарным условиям производства, хранения и эксплуатации изделий и соблюдению технологических регламентов.

Грибы, развиваясь в условиях естественных биоценозов или в искусственно составленной смеси культур (например, при заражении материалов, испытываемых на грибостойкость), находятся в сложном взаимодействии. Различают четыре основных типа взаимоотношений: нейтральные, стимулирующие, антагонистические односторонние и антагонистические двусторонние. Эти взаимоотношения приводят к тому, что при заражении материала смесью грибов на нем развиваются не все виды. Сильными антагонистами, подавляющими рост других грибов, являются *Trichoderma viride*, *Penicillium funiculosum*, *Aspergillus niger*, *A. terreus*, *A. glaucus*. Эти грибы в естественных условиях встречаются на большом числе материалов. Слабые антагонисты — *Aureobasidium pullulans*; *Paecilomyces variotii*, *Scopulariopsis brevicaulis*.

Подавление роста других видов (связано со способностью грибов вырабатывать антибиотики, а также изменять состав поражаемого субстрата. Эта способность проявляется тем сильнее, чем благоприятнее для данного вида среда его обитания. На бедных питательных субстратах антагонистические свойства проявляются слабо. По мере адаптации гриба к субстрату его антагонистическая активность возрастает. В естественных биоценозах чаще наблюдаются нейтральные взаимодействия.

Воздействие грибов на материалы может быть прямым и косвенным, опосредованным через метаболиты.

В случае прямого воздействия материалы используются в качестве источников углерода или других питательных веществ. Например, *Cladosporium resinae* способен использовать углеводород в качестве источника углерода, поэтому является активным грибом, повреждающим нефтепродукты. Прямое воздействие имеет место при развитии грибов на бумаге, текстильных изделиях, коже, шерсти, древесине.

В случае косвенного воздействия на объект влияют продукты метаболизма гриба. Здесь наибольшее значение придают ферментам и органическим кислотам, продуцируемым грибами. Кислоты действуют на материалы как агрессивная среда, кроме того, они могут служить источником углерода. Способность продуцировать органические кислоты зависит от вида гриба и от условий его обитания. При выращивании на среде Чапека некоторые виды способны выделять относительно большие количества кислот (30...80 мг-экв/л): *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus niger* и др. Другие, напротив, продуцируют ничтожно малые количества кислот (*Mucor* sp., *Alternaria* sp.). Большинство изученных видов грибов, выделенных с пораженных материалов и применяющихся для испытания биостойкости материалов, выделяло в среду 5...10 мг-экв/л органических кислот. В культуральной жидкости грибов, выращенных в среде Чапека, идентифицированы фумаровая, янтарная, малоновая, яблочная, лимонная, глюконовая, винная, щавелевая, муравьиная, уксусная, пропионовая, валериановая, масляная кислоты. При выращивании грибов в смешанной культуре удается обнаружить значительно меньший набор кислот, чем при выращивании каждого гриба в отдельности, вероятно, за счет антагонистических взаимоотношений видов, взятых для испытания. При культивировании грибов на среде, не содержащей источников углерода (морская вода), общая кислотность не превышала 6,5 мг-экв/л, а титруемая кислотность практически не определялась.

На среде Чапека максимальное количество кислот обнаруживалось на 4 — 5-е сутки культивирования, а на искусственной морской воде — через 3 мес, причем рост был весьма скудным.

Для биостойких материалов, не обладающих биоцидными свойствами, загрязнения являются причиной их обрастания, засорения и повреждения грибами. Спора гриба, попадая на материал, не содержащий никаких источников питания для микроорганизма (стекло, металл), способна прорасти и образовать микроколонию только за счет питательных веществ, содержащихся в самой споре. Дальнейшему росту мицелия будут способствовать вещества, загрязняющие материал, — остатки растений, насекомых, небистойкие смазочные материалы, частицы

Таблица 44.2

Возможное содержание примесей в воздухе

Примесь	Средняя концентрация примеси в воздухе, мг/м ³	Примесь	Средняя концентрация примеси в воздухе, мг/м ³
Пыль	0,17 ... 0,37	Двуокись уг-	0,04 ... 0,09
Сернистый газ	0,04 ... 0,13	лерода	
Оксид углерода	3,90 ... 24,2	Сажа	0,01 ... 0,02

почвы. Продукты метаболизма гриба изменяют структуру материала, делая его доступным для микроорганизмов. На отмирающих колониях поселяются другие виды грибов и бактерий, создаются условия для отбора агрессивных видов. Если колония гриба погибает из-за недостатка питательных веществ, очаг коррозии может расширяться за счет обычных электрохимических процессов. В подобных случаях часто микроорганизмы не признаются инициаторами коррозии, так как к моменту обнаружения очага коррозии колонии исчезают или становятся малозаметными [1].

В качестве источников питания микроорганизмы могут использовать вещества, загрязняющие воздух (табл. 44.2).

Многие из микроорганизмов — «космополиты» и обнаруживаются в различных географических регионах земного шара. Повышенная влажность, температура и загрязнение поверхности способствуют росту и развитию грибов на всевозможных материалах, вызывая их частичную или полную непригодность.

Различные виды одного и того же рода неравнозначно повреждают один и тот же материал (табл. 44.3).

44.2. Методы защиты

Защита от биоповреждения должна носить преимущественно профилактический характер, т. е. ее нужно направлять на предотвращение повреждения материалов или изделий из них от воздействия микроорганизмов (например, прогревание при высоких температурах, предельное обезвоживание топлив, введение в изделие или материал противокоррозионных и биоцидных добавок).

Таблица 44.3

Видовой состав грибов, идентифицированных на некоторых материалах

Вид	Бумага, картон, ткани	Масло, топливо, битум, резина	Лаки, пластмасса	Электрокабель, металл с покрытием	Руда, камень, бетон
<i>Alternaria geophila</i>	—	—	—	—	+
<i>Alternaria tenuis</i>	+	+	+	+	+
<i>Aspergillus amstelodami</i>	—	+	+	+	—
<i>Aspergillus glaucus</i>	—	—	+	—	+
<i>Aspergillus repens</i>	+	—	+	+	+
<i>Aspergillus ruber</i>	+	—	+	—	—
<i>Aspergillus restrictus</i>	+	+	+	+	—
<i>Aspergillus fumigatus</i>	+	+	+	+	—
<i>Aspergillus flavus</i>	+	+	+	—	—
<i>Aspergillus oryzae</i>	+	+	+	—	—
<i>Aspergillus tamarisii</i>	+	—	+	—	—
<i>Aspergillus nidulans</i>	+	+	+	—	—
<i>Aspergillus rugulosum</i>	—	+	+	—	—
<i>Aspergillus versicolor</i>	+	+	+	+	—
<i>Aspergillus terreus</i>	+	—	+	+	—
<i>Aspergillus niger</i>	+	+	+	+	+
<i>Aspergillus candidus</i>	+	+	—	—	—
<i>Cephalosporium acremonium</i>	+	—	—	—	+
<i>Cephalosporium coremioides</i>	—	—	—	+	—
<i>Chaetomium globosum</i>	+	+	+	+	—
<i>Cladosporium resinae</i>	—	+	—	—	—
<i>Geotrichum candidum</i>	+	—	—	—	—
<i>Monilia sitophila</i>	+	+	—	—	—
<i>Paecilomyces varioti</i>	+	+	+	+	—
<i>Penicillium implicatum</i>	—	—	—	+	+
<i>Penicillium chrysogenum</i>	+	—	+	+	—
<i>Penicillium notatum</i>	+	—	—	+	+
<i>Stachybotrys ater</i>	+	—	+	+	—
<i>Trichoderma lignorum</i>	+	—	+	+	+

Методы защиты от биоповреждений можно разделить на механические, физические, химические, биологические и комбинированные. К механическим относят герметизацию объектов (в условиях вакуума), промывку, фильтрацию воздуха и жидкости; к физическим — облучение, термическую обработку в атмосфере или под давлением; к химическим — обработку биоцидами; к биологическим — применение антибиотиков и микробов-антагонистов; к комбинированным — сочетание упомянутых методов.

При вакуумировании и герметизации создаются анаэробные условия, при которых подавляющее большинство грибов не развивается. Остаточное давление воздуха при этом находится в пределах 2...4 кПа.

В процессе промывания объекта водой грибы достаточно эффективно удаляются с поверхности объектов. При последующем просушивании объекта и правильном хранении его создаются условия для длительной защиты от биоповреждений. Если же объект уже подвергся частичному биоповреждению, то промывка водой может оказаться недостаточно эффективной и целесообразно прибегать к использованию комбинированных методов защиты.

При очистке жидкостей и воздуха используют различные фильтрующие материалы: асбест, неглазированный фарфор, мелкопористое стекло, мембранные фильтры из коллодия, ацетата целлюлозы или другие аналогичные биологические неактивные материалы. Число микроорганизмов в 1 м³ воздуха городов в среднем равно 5 тыс. Это значение существенно колеблется в зависимости от погоды, ландшафтов, сезонов года и т. д. В различных пробах воздуха обнаружено более 40 тыс. видов плесневых грибов.

Очистка воздуха может быть грубой и тонкой. При грубой очистке воздух освобождают от пыли и крупных частиц. Для этих целей можно использовать губчатый пенополиуретан, нетканый фильтрующий материал типа синтепон (диаметр волокон 40...60 мкм), стеклянные волокна диаметром 30 мкм. Для тонкой очистки воздуха от микроорганизмов применяют стеклянную вату с диаметром волокон 20 мкм, стеклосрезы из алюмоборсиликатного стекла (диаметр волокон 5...7 мкм), грубое базальтовое волокно диаметром 16...26 мкм и выдерживающее температуру до 1100 °С (очень стойко к действию острого пара),

фильтры Петрянова (ФП) — ультратонкие полимерные волокна, нанесенные на подложку из ваты, марли (диаметр волокон от 0,01 мкм до нескольких микрометров). В фильтрах Петрянова используется примерно 15 типов полимерных материалов: перхлорвинил, фторполимеры, полиакрилонитрил, полиакрилаты, политрифторстирол и др. ФП обладают высокой эффективностью очистки при сравнительно низких значениях гидродинамического сопротивления.

В качестве фильтрующих материалов используют также высокообъемный нетканый ватин (диаметр волокон 16,9 мкм), базальтовое сверхтонкое волокно диаметром 1 ... 1,5 мкм, базальтовые картоны и бумаги (10 % целлюлозы, 90 % базальтового волокна, масса 1 м² порядка 700 г), зернистые фильтрующие жесткие перегородки из керамики, порошковых материалов и пластмасс.

Мембранные фильтры отличаются четко калиброванными размерами пор. Это фильтры марок «Владипор» (СССР), «Миллипор» (США), из ацетата целлюлозы типа МФА, изготавливаемые с диаметром пор 0,05 ... 0,95 мкм и более. Для фильтрации чаще используют фильтры с диаметром пор 0,45 мкм.

К ионизирующим излучениям относят рентгеновское и γ -излучение разной жесткости, корпускулярные излучения типа быстрых электронов, протонов, α -частиц, нейтронов. Характеристики излучений приведены в табл. 44.4.

При оценке полезного действия излучения необходимо учитывать неполноту поглощения материалом энергии падающего луча, немоноэнергетичность луча, изменение механизма поглощения в зависимости от частоты и энергетических характеристик излучения. Когда энергия превышает 10^7 эВ, фотоны могут выбивать протоны или нейтроны из атомных ядер с наведением радиоактивности. Излучения различных уровней энергии заметно ослабляются в зависимости от толщины поглощающего материала (табл. 44.5).

Рентгеновское γ -излучение представляет собой электромагнитные излучения с широко перекрывающимися частотами и длинами волн. γ -излучение возникает в радиоактивных изотопах в результате ядерных преобразований, тогда как рентгеновское излучение представляет вторичную эмис-

Таблица 44.4

Характеристики ионизирующих излучений

Диапазон	Длина волны нм	Частота Гц	Энергия кванта эВ
Далекая область инфракрасного излучения	$3 \cdot 10^5$	10^{12}	—
Инфракрасный диапазон (770 ... $4 \cdot 10^5$ нм)	$3 \cdot 10^4$	10^{13}	—
Видимый свет (390 .. 770 нм)	$3 \cdot 10^2$	10^{15}	10
Ультрафиолетовый диапазон (13,6 ... 390 нм)	30	10^{16}	10^2
Мягкое рентгеновское излучение	3	10^{17}	10^3
Среднее рентгеновское излучение	$3 \cdot 10^{-1}$	10^{18}	10^4
Жесткое рентгеновское излучение	$3 \cdot 10^{-2}$... $3 \cdot 10^{-3}$	10^{19} . 10^{20}	10^5 ... 10^6
Жесткое γ -излучение	$3 \cdot 10^{-4}$... $3 \cdot 10^{-6}$	10^{21} ... 10^{23}	10^7 .. 10^9

Таблица 44.5

Ослабление электромагнитного излучения
в зависимости от толщины материала

Кратность ослабления	Материал	Толщина материала, см, при уровнях энергии ($\times 10^6$), эВ			
		1	2,5	5	10
10 раз	Вода	61	81	104	134
	Железо	8	11	12	13
100 раз	Вода	103	150	199	254
	Железо	14	21	22	24

сию при бомбардировке соответствующей мишени электронами с высокой скоростью.

Из всех видов излучений радиоактивных изотопов (α , β , γ , n_0) наиболее широкое применение на практике приобрело γ -излучение. В табл. 44.6 дана характеристика излучения изотопов.

Таблица 44.6

Характеристика излучения некоторых изотопов

Изотоп	Период полураспада	Излучение		
		α	β	γ
Ra^{226}	1620 лет	4,59 (5,7 %) 4,78 (94,3 %)	— —	— 0,188 (≈ 4 %)
Rn^{222}	3,83 дня	—	—	5,48 (100 %)
Cs	30 лет	—	0,52 (92 %) 1,17 (8 %)	0,662 (82 %) Через Ba^{137}
Co^{60}	5,27 года	—	0,31 (100 %) 1,48 (0,01 %)	1,17 (100 %) 1,33 (100 %)

Примечание. Показатели энергии кванта даны в мегаэлектрон-вольтах.

Из табл. 44.6 видно, что Co^{60} обладает наиболее подходящими свойствами. Так, период полураспада его меньше, чем у цезия и радия, что снижает первоначальные капитальные затраты в расчете на $3,7 \cdot 10^{10}$ Бк; кроме того, он выгодно отличается характером излучения.

Рентгеновское и γ -излучение применяются ограниченно, поскольку жесткие излучения могут вызывать нежелательные побочные реакции, проявляющиеся, например, в изменении качеств облучаемых объектов (изменение цвета, разрушение). Вместе с тем, ферменты и токсины микробов в 20 раз более устойчивы к таким излучениям, чем вегетативные клетки микроорганизмов. Снижают эффект излучения вода, белки, углеводы и другие вещества.

Для полной инактивации ферментов необходимы дозы излучений порядка 3,0 ... 20,0 Мрад, а чтобы полностью убить взвесь микробов в водной среде, необходимы дозы около 1,5 Мрад. Устойчивость различных организмов к облучению неодинакова. Например, смертельные дозы

(в Мрад) для млекопитающих — 0,0007; птиц — 0,001; насекомых — 0,01 ... 0,1; моллюсков — 0,01; водорослей — 0,01; нематод — 0,3; грибов — 0,005 ... 1,0; простейших — 0,3, различных семян — 0,2; бактерий — 0,002 ... 2,0, вирусов — 2 ... 15

Противомикробное действие ионизирующих излучений связано с количеством энергии, которое поглощается клеткой. При этом различают экспозиционную и поглощенную дозы излучений. Первая из них относится к дозе излучения, падающей на объект, вторая — к дозе, поглощенной объектом. Единицей экспозиционной дозы рентгеновского и γ -излучения является кулон на килограмм (Кл/кг). Внесистемной единицей экспозиционной дозы является рентген (Р), т. е. такое количество рентгеновского или γ -излучения, которое вызывает образование $2,1 \times 10^9$ пар ионов в 1 см^3 сухого воздуха при 0°C и давлении 101 кПа. Единицей поглощенной дозы является грэй (Гр); внесистемная единица поглощенной дозы излучения — 1 рад соответствует 10^{-2} Гр (10^{-2} Дж/кг).

Кроме единиц грэй, рад и рентген, используют еще единицу бэр — биологический эквивалент рада. Бэр — единица дозы любого вида ионизирующего излучения в биологической ткани, которая создает тот же эффект, что и доза в 1 рад рентгеновского или γ -излучения. Если условно принять биоэффект γ -излучения за единицу, то для медленных нейтронов она будет равна 5, для быстрых — 20 и для α -частиц — 10. Бактерицидное действие ионизирующих излучений связано с образованием свободных радикалов, с активацией молекул цитоплазмы и ядра клетки, приводящих в конечном итоге к гибели и разрушению микроорганизмов. В ряде случаев лучевая стерилизация возможна при обработке термолабильных объектов и материалов, стекла, пластмасс. Для большинства объектов выбрана доза облучения 2 ... 4 Мрад (1 Мрад = 1×10^6 рад). Для стерилизации используют изотопные («кобальтовые») установки, ускорители электронов и источники излучения, связанные с атомными реакторами.

Ультрафиолетовое излучение (УФИ) оказывают выраженный мутагенный и летальный эффект на микроорганизмы. В качестве источника УФИ применяют ртутные лампы, изготавливаемые из кварцевого стекла с низким остаточным давлением (0,5 ... 1,6 кПа) или заполненные инертным

газом при давлении 0,05 ... 7,5 МПа. Обычный спектр ртутных ламп прерывистый и по длине волны соответствует 253,7 нм (до 85 %); 184,9; 265,2 и 296,7 нм, небольшое количество энергии приходится на видимую область. Если излучение с длиной волны 184,9 нм проникает через баллоны ламп, то оно индуцирует образование озона в воздухе и небольших количеств окислов азота, оказывающих дополнительное губительное действие на микроорганизмы. Субстратом действия УФИ у грибов (как и у других организмов) являются преимущественно нуклеиновые кислоты и нуклеопротеиды с основным спектром поглощения в области 260 нм. При этом споры, конидии и вегетативные клетки микробов одинаково чувствительны (первые — даже чувствительнее) к УФИ. Если принять за единицу ультрафиолетовой энергии эквивалент, равный секундной выдержке объекта с тест-микробами на расстоянии 15 см от стандартной лампы мощностью 30 Вт, то для полного уничтожения дрожжевых организмов требуется 80 ед., для уничтожения плесневых грибов — порядка 1500 ед. Названные единицы УФИ колеблются в зависимости от вида и штамма грибов; от среды, способной снизить губительный эффект благодаря фильтрующему или экранирующему действию либо за счет метаболической реактивации; наконец, от чистоты наружной поверхности кварцевой трубки. В этой связи полезно знать коэффициент отражения УФИ. Например, для алюминия он равен 50 ... 80 % в зависимости от отделки поверхности, для хромированных изделий — 50 %, для коррозионно-стойкой стали — 25 % и т. д. ($\lambda = 253,7$ нм). При таком же излучении на 90 % УФИ гасит прозрачные полимерные пленки толщиной менее 0,01 см, оконное стекло толщиной менее 0.1 см. Чтобы получить такой же эффект от водопроводной воды, слой ее должен быть толщиной 30 см.

Для стерилизации воздуха в закрытых помещениях используют бактерицидные лампы БУВ-15 и БУВ-30, а также облучатели ОБП-300. Незэкранированные облучатели используют лишь при отсутствии людей в помещении (мощность 3 Вт на 1 м³). Время стерилизации — 1,5 ч. Предварительное распыление в воздухе помещения аэрозоля триэтиленгликоля или подобных ему веществ повышает эффективность УФИ.

Таблица 44.7

Скорость звука в различных средах

Среда (объект)	Температу-	Скорость звука v , м/с	Среда (объект)	Температу-	Скорость звука v , м/с
	ра, °С			ра, °С	
Алюминий *	20	3080	Медь *	20	2260
Бензол	20	1325	Полистирол *	20	1120
Веретенное масло	32	1340	Пробка *	20	—
Вода морская	17	1550	Ртуть	20	1450
Вода пресная	25	1495	Свинец *	20	1590
Воздух	0	330	Сталь углеродистая *	20	3300
Газолиновое масло	34	1250	Стекло кварцевое *	20	3515
Глицерин	20	1925	Трансформаторное масло	32	1425
Железо *	20	3230	Углекислый газ	0	260
Каучук *	20	—	Фарфор *	20	3120
Керосин	34	1295	Цинк *	20	2410
Латунь *	20	2125	Шифер *	20	2800
Льняное масло	31	1770	Эбонит *	20	—

* Скорость поперечных (сдвиговых) волн в неограниченной среде.

Ультразвук — упругие волны с частотой колебаний выше $2 \cdot 10^4$ Гц. Избыточное давление в среде (над равновесным) при распространении звуковых волн называется звуковым давлением. Скорость звука в различных средах колеблется в широких пределах (табл. 44.7).

Ультразвуковые волны практически полностью отражаются на границе жидкость—воздух и не проникают в воздушную среду, где они плохо распространяются.

Источником ультразвука для технического применения обычно служат кристаллы кварца, турмалина, титаната бария и др., обладающие пьезоэлектрическими свойствами, или металлические стержни никеля, кобальта, железа, ряда сплавов, реализуемые в магнитострикционном методе получения ультразвука.

Ультразвук способен вызывать мгновенные разрывы микробных клеток и клеточных структур. Однако такое действие зависит от структурно-морфологических особенностей микроба, его функционального состояния в момент

воздействия, концентрации микробных клеток в среде или на объекте, характера среды (объекта), внешней температуры и других факторов. Поэтому в каждом конкретном случае необходимо подбирать условия воздействия ультразвуком на микроорганизмы без повреждающего эффекта на объекты, где они находятся.

Температурные воздействия широко используются в борьбе с микроорганизмами. Это, по существу, стерилизация, т. е. процесс полного уничтожения всех жизнеспособных форм микроорганизмов. Стерилизацию можно осуществлять прогреванием (до прокаливания на пламени), кипячением, струей пара и под давлением в автоклавах. Метод стерилизации зависит от способности объекта выдерживать ту или иную температуру, при которой погибают микроорганизмы.

В сушильных шкафах поддерживается температура от 40 °С до 200 °С, что позволяет стерилизовать стеклянные, металлические, фарфоровые изделия, целлюлозные материалы, минеральные и растительные масла.

Прокаливание может ограниченно использоваться для стерилизации мелких металлических изделий, не изменяющихся при таком способе температурного воздействия. В средней части открытого пламени горелки температура достигает 1550 °С. Если объект изменяет свои характеристики при температуре выше 100 °С, то его стерилизуют прогреванием при 65 ... 80 °С, кипячением в воде или струей пара в специальных аппаратах в течение 20 ... 60 мин. Прогревание при 65 ... 70 °С в течение 1 ч или при 70 ... 80 °С в течение 5 ... 10 мин называется пастеризацией. Добавление к воде 1 ... 2 % соды (NaHCO_3) существенно повышает стерилизующее действие кипячения, устраняет жесткость воды и ингибирует коррозионные процессы металлов. Однако при таком температурном воздействии споры микробов остаются жизнеспособными. Можно воспользоваться дробной стерилизацией (3 раза при 100 °С по 30 мин, либо 5 раз при 60 ... 65 °С по 60 мин или 3 раза при 70 ... 80 °С по 5 ... 10 мин с выдерживанием стерилизуемых объектов между стерилизациями при 18 ... 37 °С). Такая пастеризация именуется тиндализацией. Наиболее надежным физическим способом стерилизации соответствующих объектов является нагревание их насыщенным паром при избыточном давлении (табл. 44.8).

Температура насыщенного пара при различных давлениях

Давление пара 1 10 ³ Па	Температура °С	Давление пара, 1 10 ³ Па	Температура. °С
0	100	1,51987	127
0,50662	112	2,02650	134
1,01325	121		

Металлические, стеклянные и фарфоровые предметы, целлюлозные материалы, пергамент, изделия из резины стерилизуют при 119 ... 121 °С (избыточное давление 0,1 МПа) 20 . . 40 мин; минеральные и растительные масла — при той же температуре в течение 2 ч. Этим путем удается убить вегетативные и споровые формы грибов и других микроорганизмов.

Химические методы защиты предусматривают обработку биоцидами и фунгицидами. К биоцидам относят химические вещества, которые губительно действуют на различные микроорганизмы, к фунгицидам — вещества, токсичные для грибов. Биоцидами являются спирты (этанол, изопропанол и пр.), которые в концентрациях около 70 % в воде коагулируют белки; фенолы (карболовая кислота, крезолы), коагулирующие белки в виде 1 ... 3 % растворов; окислители (перекись водорода, калия перманганат, йод и йодоформ, гипохлориты, хлор, хлорамин и др.), окисляющие сульфгидрильные группы в структурах белков и тем самым приводящие к гибели клетки микроорганизмов; соли тяжелых металлов (меди, ртути, серебра), свертывающие белки, а в малых концентрациях блокирующие меркаптогруппы. В порядке снижения активности в отношении грибов металлы можно расположить следующим образом: серебро, ртуть, медь, кадмий, хром, никель, свинец, кобальт, цинк, железо, кальций. Поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие в своей структуре гидрофильные и гидрофобные части, концентрируются на поверхностях раздела фаз. Из трех групп ПАВ-катионных, анионных и неионогенных губительно действуют на микроорганизмы первые две, а из них более высокий биоцидный эффект имеют катионные ПАВ (это связано с тем, что микробные клетки

имеют общий отрицательный заряд). Катионные ПАВ несут гидрофобный радикал типа алифатической цепочки предельных углеводов, бензольного или нафталинового кольца с алкильным остатком, а также положительно заряженную гидрофильную группу, например четвертичного аммония, сульфония, фосфония, арсония или иодония. К анионным ПАВ относятся структуры, сходные с катионными ПАВ в гидрофобной части, но имеющие отрицательно заряженную гидрофильную группу, например, карбоксильную, сульфатную, фосфатную, сульфонатную. Бициды часто включают в состав различных красок, используемых для окраски поверхностей приборов, сооружений и других объектов (галоидзамещенные фенолы, например, пентахлорфенол; ртутьорганические или оловоорганические соединения; окись цинка, органические соединения меди, например нафтенаты, 8-оксихинолинат меди). В качестве бицидов могут применяться дезинфектанты — химические вещества, используемые в комплексе мероприятий, направленных на уничтожение патогенных микроорганизмов. К ним предъявляют следующие основные требования: избирательность цидного действия против микроорганизмов в малых концентрациях и за короткий временной интервал, безвредность для человека и животных в тех же дозировках, быстрота и полнота растворения в воде или смешения с ней, стабильность противомикробных свойств в течение длительного времени при хранении. В качестве дезинфектантов наибольшее применение нашли: хлорная известь, перекись водорода, перманганат калия, фенол, крезол, лизол, креозот и некоторые другие.

Фунгицидами являются сульфат меди, хлор, хлорид цинка, хлорфенолы, цинкорганические соединения, губительно действующие на грибы в концентрациях $1 \cdot 10^{-5}$... $1 \cdot 10^{-4}$; катионные ПАВ — в концентрациях $1 \cdot 10^{-5}$... $1 \cdot 10^{-3}$; мертиолат (натрий этилртутьтисалициловокислый) — в концентрациях $1 \cdot 10^{-4}$... $2 \cdot 10^{-2}$; производные нитрофурана, например в виде волокна «летилан» на основе ПВС с β -(5-нитрофурил-2)-акролеином (ТУ 6-06-9-30—74), 8-оксихинолинат меди, салициланилид. Ряд ингибиторов коррозии также обладает противогрибной активностью. Так, бензойнохроматный ингибитор (БХИ), являющийся смесью порошков 1 : 1 хромата

Таблица 44.9

Свойства летучих биоцидов

Название	Мол масса	Температура кипения, °С	Растворимость в Н ₂ О	Стерилизующая концентрация, мг/л	Проницаемость в материалы	Биоцидная активность
Метилбромид	95	4,6	Слабая	3500	Отличная	Слабая
Пропиленоксид	58	34	Хорошая	800 ... 2000	»	Отличная
β-пропиолактон	72	162	Умеренная	2 ... 5	Не проникает (поверхностный стерилизующий агент)	То же
Формальдегид	30	—21 *	Хорошая	3 ... 10	То же	»
Этиленоксид	44	10,4	Полная	400 ... 1000	Умеренная	Умеренная

* В продажу поступает 37 ... 40 %-ный водный раствор формальдегида.

аммония и бензоата натрия, убивает грибы в концентрации $2,5 \cdot 10^{-4}$, диаминодициклогексилметан (ингибитор диамин) — в концентрации $1 \cdot 10^{-2}$; хромат циклогексиламина (ингибитор ХЦА) — в концентрации $2 \cdot 10^{-2}$, карбонат циклогексиламина (ингибитор КЦА) — в концентрации $1,25 \cdot 10^{-3}$; нитрит дициклогексиламина (ингибитор НДА) — в концентрации $2,5 \cdot 10^{-2}$. Важную группу биоцидов составляют некоторые газы, с помощью которых осуществляют газовую стерилизацию (табл. 44.9)

Оксись этилена применяется в газовой смеси с азотом, бромистым этилом и двуокисью углерода в концентрации 2 .. 50 % по объему. Для очистки воздуха в закрытых помещениях используют крупно- и мелкодисперсные аэрозоли (аэрозольный метод химической стерилизации), например с помощью 3 .. 6 %-ных растворов Н₂О₂ (часто в сочетании с моющими средствами типа «Сульфенол», «Прогресс»).

В нашей стране все помещения и технологические операции производства лекарственных препаратов делят на четыре класса: для первого класса характерно отсутствие микробных клеток в воздухе; для второго — наличие не более 50 микробных клеток в 1 м^3 воздуха; для третьего — не более 100 клеток в 1 м^3 ; помещения четвертого класса чистоты должны соответствовать ГОСТ 12.1.005—76.

Способы использования химических веществ в качестве биоцидов самые различные: испарение, распыление, пропитывание, применение в виде порошков, таблеток, аэрозолей. Например, мертиолат можно применять в виде порошка в патронах из оргстекла, в бумажных или бязевых пакетах (50 г/м^3), в виде бумаги или ваты, пропитанной 1 ... 5 %-ным водным раствором вещества ($8 \dots 12 \text{ г/м}^2$), или в виде упаковочной противокоррозионной бумаги марки МБГИ (12 г/м^2). Срок защитного действия 4 ... 5 лет без переконсервации.

Основные требования, предъявляемые к биоцидам: универсальность действия на грибы и бактерии разных таксономических групп; высокая эффективность; устойчивость при высоких температурах и к воздействию влаги; длительность действия; отсутствие токсического, раздражающего и аллергизирующего действия на людей или повреждающего действия на материалы и изделия (биоцид не должен вызывать коррозии металла, снижать качество изоляционных материалов, отравлять селеновые выпрямители, образовывать окисные пленки на контактах или светопоглощающие пленки на фотоэлементах и т. д.), биоцид не должен вызывать загрязнения окружающей среды; желательно ингибирование процессов коррозии металлов и (или) старения полимеров, что позволяет осуществить комплексную защиту изделий и материалов.

Перспективными методами защиты, отличающимися продолжительным сроком действия, низкой токсичностью и меньшей опасностью для загрязнения среды, является применение полимерных биоцидов, например оловсорганических и ртутьорганических биоцидных полимеров.

Биологические методы включают использование антибиотиков или применение явления антибиоза между микроорганизмами. Промышленность выпускает препараты амфротерицин-В, гризеофульвин, нистатин, кандидин, леворин, трихотецин, микогептин. Из этих антибиотиков

наиболее активен против мицелиальных грибов гризеофульвин, тогда как другие эффективны преимущественно против дрожжевых организмов. Однако достаточно высокая стоимость препаратов является основной причиной их использования лишь в медицине. В исключительных (экстренных) случаях возможно применение антибиотиков и для защиты промышленных изделий.

Явление антагонизма между микроорганизмами может быть использовано для подавления грибной флоры в почве, на которой планируется возведение сооружений. В качестве микробов-антагонистов можно использовать водные суспензии специально отобранных актиномицетов, которыми поливают соответствующие участки земли с последующим контролем числа грибов, чувствительных к антагонисту. Также возможно использовать антагонисты-бактерии в других случаях защиты объектов против микологической коррозии, однако необходимо быть уверенным, что эти бактерии сами не вызовут биоповреждения объекта.

Список литературы

1. Востров И. С., Герасименко А. А., Зайцев Р. В. Роль загрязнений в ускорении микробиологических повреждений материалов//Методы определения биостойкости материалов. М.: Наука, 1979. С. 186—189.
2. Микробная коррозия и ее возбудители/Е. И. Андреюк, В. И. Билай, Э. З. Коваль, И. А. Козлова. Киев: Наукова думка, 1980. 285 с.
3. Туркова З. А. Повреждение некоторых технических материалов грибами//Биокоррозия, биоповреждение, обрастания. М.: Наука, 1976. С. 71—80.

Глава 45

Защита полимерных материалов

45.1. Биоповреждения и защита полимеров

Повреждения грибами полимеров, применяемых в конструкциях машин и сооружений, весьма распространены. При воздействии грибов полимеры изменяют цвет, структуру, в тонких пленках — герметичность, прочность. Повреждения полимеров происходят в результате разрастания колоний грибов, проникновения мицелия через

наиболее активен против мицелиальных грибов гризеофульвин, тогда как другие эффективны преимущественно против дрожжевых организмов. Однако достаточно высокая стоимость препаратов является основной причиной их использования лишь в медицине. В исключительных (экстренных) случаях возможно применение антибиотиков и для защиты промышленных изделий.

Явление антагонизма между микроорганизмами может быть использовано для подавления грибной флоры в почве, на которой планируется возведение сооружений. В качестве микробов-антагонистов можно использовать водные суспензии специально отобранных актиномицетов, которыми поливают соответствующие участки земли с последующим контролем числа грибов, чувствительных к антагонисту. Также возможно использовать антагонисты-бактерии в других случаях защиты объектов против микологической коррозии, однако необходимо быть уверенным, что эти бактерии сами не вызовут биоповреждения объекта.

Список литературы

1. Востров И. С., Герасименко А. А., Зайцев Р. В. Роль загрязнений в ускорении микробиологических повреждений материалов//Методы определения биостойкости материалов. М.: Наука, 1979. С. 186—189.
2. Микробная коррозия и ее возбудители/Е. И. Андреюк, В. И. Билай, Э. З. Коваль, И. А. Козлова. Киев: Наукова думка, 1980. 285 с.
3. Туркова З. А. Повреждение некоторых технических материалов грибами//Биокоррозия, биоповреждение, обрастания. М.: Наука, 1976. С. 71—80.

Глава 45

Защита полимерных материалов

45.1. Биоповреждения и защита полимеров

Повреждения грибами полимеров, применяемых в конструкциях машин и сооружений, весьма распространены. При воздействии грибов полимеры изменяют цвет, структуру, в тонких пленках — герметичность, прочность. Повреждения полимеров происходят в результате разрастания колоний грибов, проникновения мицелия через

Таблица 45.1

Биоповреждения полимеров

Полимеры	Грибы	Примечание
Полиэтилены	<i>Aspergillus awamori</i> , <i>A. oryzae</i> , <i>A. amstelodami</i> , <i>Mucor</i> sp., <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Neurospora sitophila</i> , <i>Trichoderma</i> sp.	Мезофилы
Полиамиды	<i>A. ustus</i> , <i>A. oryzae</i> , <i>A. flavus</i> , <i>P. sp.</i>	»
Поливинилхлориды	<i>A. niger</i> , <i>A. amstelodami</i> , <i>Chaetomium globosum</i> , <i>Neurospora sitophila</i> , <i>P. luteum</i> , <i>P. chrysogenum</i> , <i>Trichoderma</i> sp.	Мезофилы Термофилы
Эпоксиды	<i>A. ustus</i> , <i>A. flavus</i> , <i>Cl. f. resinae</i> , <i>Trichoderma lignorum</i> , <i>Cephalosporium acremonium</i>	Психрофилы Термофилы
Фторопласты	<i>Tr. Koningii</i> , <i>Cl. gossypicola</i> , <i>T. Convoluta</i> , <i>P. ochro-chloron</i>	Психрофилы

микронесплошности, а также воздействия продуктов метаболизма. В табл. 45.1 приведены некоторые полимеры и указаны грибы, преимущественно развивающиеся на них.

Более 60 % используемых в технике полимерных материалов не обладают достаточной стойкостью к воздействиям микроорганизмов, в частности грибов. На многих субстратах образуется постоянный состав повреждающих их микроорганизмов; например, обнаружено шесть видов грибов-психрофилов, заселяющих конструкции независимо от зон их эксплуатации. Активность этих грибов к используемым в конструкциях полимерным материалам и лакокрасочным покрытиям (ЛКП) на 1,5 ... 2 порядка выше, чем стандартизованных культур.

Биостойкость полимерных материалов снижается в процессе их старения. Биоповреждения и старение полимеров — взаимосвязанные, стимулирующие друг друга явления. Поэтому ингибирование одного из процессов вызывает торможение второго.

Поливинилхлоридные полимеры и полиэтилены, используемые в кабельной промышленности без защиты фунгицидами или содержащими ингредиенты, потребляемые грибами, могут ими повреждаться. При этом изменяются прочность материала, электрохимические характери-

стики, время старения. В образующиеся микротрещины проникает мицелий, который интенсифицирует процесс разрушения полимера. В условиях субтропического климата ПВХ-полимеры повреждаются грибами: *Penicillium*, *Aspergillus*; в условиях тропического климата — *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Trichoderma*.

Степень воздействия грибов на полимерные материалы зависит от химического состава материала, обработки поверхности, микрофлоры окружающей среды, наличия на поверхности изделий загрязнений и климатических условий эксплуатации. Пластмассы на основе полиамида или фенолформальдегидных смол с органическими наполнителями (опилки, прессованная бумага, ткани) характеризуются высоким влагопоглощением и интенсивно поражаются грибами. Пластмассы на основе эпоксидных смол с неорганическими наполнителями (асбест, стекловолно) более устойчивы [6].

Наиболее агрессивны для полимеров грибы *Chaetomium globosum*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus terreus*, *A. ustus*, *A. amstelodamii*, *A. versicolor*, *A. fumigatus*, *A. sulphureus*, *Cladosporium herbarum*, *Acremonium roseum*, *Gliomastix murerum*. Особое значение для грибов имеет черный пигмент меланин. Его содержат, например, *Cladosporium*, *Alternaria*, *Aureobasidium*, *Botrytis*. Меланин повышает стойкость грибов в условиях повышенной радиации, ультрафиолетового облучения, при колебаниях температуры, влажности и т. п. [2].

Повреждение материалов происходит как в результате механического разрушения разрастающимся мицелием, так и за счет действия на полимеры метаболитов грибов, в первую очередь органических кислот. Наиболее устойчивы к их действию полиизобутилен, фенопласты и фурановые смолы. Менее стойки — поливинилхлорид, полиметилакрилат и полиамидные смолы.

Важным фактором биоповреждений полимерных материалов являются ферменты грибов, особенно оксидоредуктазы (каталаза, пероксидаза, полифенолоксидаза) и гидролазы (фосфатазы, липазы и др.). Имеется соответствие между видом материала и ферментативными свойствами растущей на нем микрофлоры [5] (табл. 45.2).

Эффект биоповреждения полимеров определяется многими факторами, в числе которых строение микромоле-

Таблица 45.2

Воздействие ферментов на полиамиды

Материалы	Ферменты, продуцируемые грибами
Битумы Фенопласты с органическими и минеральными наполнителями Полимеры, содержащие алкилбензосульфوناتы	Липазы Кислая фосфатаза Сульфатцитохром <i>o</i> -оксидазы, ацил-КоА-синтетаза, ацил-КоА-дегидрогеназа, β -оксицил-КоА-дегидрогеназа

кул. Себаценовая кислота, например, более доступна для атаки микроорганизмов, чем фталевая. Устойчивость фталатов зависит от длины углеводородной цепи, от конформации молекул: *o*-фталевая кислота более устойчива, чем *p*-, *m*-терефталевая.

На биостойкость полимера влияет даже метод его получения. Если суспензионные смолы, применяемые для получения ПХА-пластиков, обладают лишь некоторой грибоустойчивостью, то эмульсионные смолы фунгицидны. Однако при попадании в них низкомолекулярных примесей или внедрении разветвленных структур биостойкость снижается. Фторопласты имеют высокую биостойкость.

Одним из важнейших условий получения стойких к воздействию микроорганизмов материалов является введение в их состав таких компонентов, которые не могут быть использованы микроорганизмами в качестве субстратов в процессе развития. Анализ химического состава пленок ПВХ показал, что после воздействия на них некоторых культур грибов и бактерий содержание пластификатора (ПДЭС-1) резко снижалось. Очевидно, это связано с использованием последнего в процессе жизнедеятельности микроорганизмов. Подобное явление наблюдалось при поражении грибами полиэтиленов. Биостойкость резко снижалась при введении в полиэтилены углеродсодержащих наполнителей или при использовании полиэтиленов с низкой молекулярной массой. Для повышения стойкости полимерных материалов достаточно было в первом случае заменить пластификатор, во втором — исключить напол-

нитель и применять полиэтилены с высокой молекулярной массой.

Биостойкостью к мицелиальным грибам обладают некоторые минеральные наполнители (каолин, плавиковый шпат, слюда и др.), красители (мумия, редоксайд), ускорители и отвердители (известь, окись магния, меланин), а также некоторые оловоорганические соединения (трибутилоловохлорид, триэтиленоловоацетат, диэтилфенилоловоацетат и пр.) Высокие фунгицидные свойства имеют триэтиленоловоацетат, диэтилфенилоловоацетат и N-триэтилстаннильные производные имидов замещенной янтарной кислоты [А. с. 681271 (СССР)].

Эпоксидные композиции КД-2 и КД-6 нестойки к биоповреждениям грибами. Защита их возможна введением 0,5 ... 5 % мертиолата, стрептомицина, тетрафторбората аммония, диметиламинобензальдегида. Для КД-4 достаточно эффективными являются фторид натрия, сульфат меди, 2,4-дихлоридфенолят натрия, купрозан, 2,4-дихлорфеноксимасляная кислота [1]. В эпоксидный компаунд КДЦ с ангидридным отвердителем рекомендуется вводить тетрафторборат аммония и фторид натрия, взятые 1 : 3 по массе

Для защиты полимеров с органическими наполнителями возможно применение производных бензола, например пентахлорфенолята натрия. Наибольший эффект достигается при введении биоцида в нестойкий компонент, а не в связующее. Высокой биостойкостью обладают поливинилспиртовое волокно с ионами серебра и фурагином и фторлоновая ткань ФЛТ-42.

Воздействие грибов вызывает изменение внешнего вида поливинилхлорида (пигментные пятна, обесцвечивание, потускнение, изъязвление поверхности), ухудшение физико-механических и химических свойств (прочности на разрыв, относительного удлинения, вязкости, электрических свойств). Степень изменения зависит как от основы ПВХ-смолы, так и от типа пластификаторов (себацанаты, фталаты, фосфаты, адипинаты, сукцинаты, азенаты и др.) и стабилизаторов (лаураты, стеараты, силикаты, фосфаты, карбонаты) [4].

В качестве биоцидов для полимеров рекомендованы салициланилид, его цинковая соль, 8-оксихинолят меди, фенольные соединения, оловоорганические добавки, четвер-

тично-аммониевые соли, трихлорэтилфосфат, коптан, вещества на основе кремнийорганических соединений [5].

В пластмассах с органическим наполнителем эффективно применение пентахлорфенолята натрия, циамида (имида дихлормалеиновой кислоты), трилана. В качестве фунгицидов в полимерах могут быть использованы эфиры 2-бензимидазолкарбаминовой кислоты, фенилмеркурбромид, трифенилоловоиодид, сульфид трифенилсвинца, трибутилоловоизоцианат и др.

45.2. Защита лакокрасочных покрытий

Основными разрушителями лакокрасочных материалов и покрытий (ЛКП) являются плесневые грибы. Иногда они действуют в симбиозе с бактериями *Flavobacterium*, *Aerobacter*, *Bacillus*. Рост грибов может происходить как на поверхности пленки, так и внутри нее. Последнее приводит к сквозным поражениям покрытия. Биостойкость ЛКП зависит от материала подложки и состава различных добавок, а также от природы, химического состава и свойств применяемых пигментов, от типа грунта и режимов сушки наносимого покрытия. Степень повреждаемости ЛКП и полимерных материалов зависит от условий и длительности эксплуатации, преобладания видов грибов в верхних слоях почвы данного района (табл. 45.3).

Степень разрушения ЛКП определяется также особенностями физиологии грибов, характером выделяемых ими органических кислот. Лимонная, винная, фумаровая, пировиноградная, глюконовая, уксусная, щавелевая кислоты разрушают ЛКП в низких концентрациях (0,1 ... 0,4 %).

Биостойкость ЛКП уменьшается в ряду пленкообразующих покрытий: эпоксидные, полиуретановые, меламиноалкидные, кремнийорганические, пентафталевые. Более устойчивы покрытия на основе эпоксидных смол с эпокси-тиоколуретаном, полиэтиленполиамином и гексаметилендиамином в качестве отвердителя, менее устойчивы — с полиизоцианатами. Относительно биостойки покрытия, содержащие следующие компоненты: фталевые смолы, кислые пленкообразующие вещества, природные и искусственные битумы, смолы кумароновые, глифталевые, малеиновые, фенольные, инденовые, хлорированный каучук, фенопласты, аминопласты.

**Перечень основных видов грибов,
поражающих лакокрасочные покрытия при их испытании
в разных почвенно-климатических зонах СССР**

Виды грибов	Дерновопогодистые почвы средней полосы	Серые лесные почвы	Бурые лесные почвы Приморья	Сероземы Средней Азии	Красноземы субтропи- ков	Пустынные почвы (пе- ски, солончаки)
<i>Aspergillus flavus</i> Link						+
<i>A. versicolor</i> (Vuillemin) Tirab.						+
<i>A. niger</i> van Tieghem	+	+	+		+	
<i>A. fumigatus</i> Fres.				+		
<i>A. terreus</i> -Thom				+		+
<i>A. oryzae</i> (Ahlburg) Cohn						+
<i>Penicillium frequentans</i> Westl.		+			+	
<i>P. spinulosum</i> Thom	+		+			
<i>P. fuscum</i> (Sopp) n. comb.		+				
<i>P. thomii</i> Maice		+				
<i>P. multicolor</i> g.-m. and Porad.				+		+
<i>P. lapidosum</i> Raper and Fennell						+
<i>P. ochro-chloron</i> Biourge	+		+		+	
<i>P. nigricans</i> (Bain) Thom	+					
<i>P. brevi-compactum</i> Dierckx	+		+		+	
<i>P. chrysogenum</i> Thom	+	+	+		+	
<i>P. martensii</i> Biourge				+		+
<i>P. cyclopium</i> Westl.		+		+		+
<i>Fusarium moniliforme</i> Sheld.	+	+	+		+	
<i>Trichoderma viride</i> Pers. ex. Fr.	+		+		+	
<i>Alternaria alternate</i> (Fr.) Keissler	+		+		+	
<i>Stachybofrys alternans</i> Bonord.		+	+	+		+
<i>Cephalosporium atrum</i> (Corda) Pid.		+	+			

Подвергаются воздействию микроорганизмов ЛКП, содержащие декстрины, костяной клей, казеин, желатин, смолы на основе мочевины, метилцеллюлозу, карбокси-метилцеллюлозу, поливинилацетат, бутадиестирол, акриловые смолы.

Пигменты, повышающие биостойкость: Cr_2O_3 , CuCO_3 , MnO_2 , берлинская лазурь, ZnSO_4 , сурик, TiO_2 , ZnO , PbCO_3 , пудра алюминиевая. Понижают биостойкость сажа, тальк, графит, мусковит.

Таблица 45.4

Изменение физико-механических свойств пленок покрытий, %

Марка	Параметры	Воздействие грибов	Контрольные образцы
ЭП-525 зеленая	σ_p	69,16	78,60
	ϵ_p	85,70	85,70
	E	79,68	87,59
ЭП 567 защитная	σ_p	68,00	81,60
	ϵ_p	73,30	73,30
	E	89,38	95,38

Примечание. Испытания по ГОСТ 9.050—75, метод Б, продолжительность испытания 30 сут.

Недостаточно стойки краски, разбавленные водой (эмульсионные, казеиновые). Растворители масляных красок (скипидар, уайт-спирит, сольвент) более устойчивы, однако при нанесении покрытия они улетучиваются, и их действие прекращается. Краски на льняном масле (олифа) — небиостойкие. Введение в такие краски полимерной смолы повышает их биостойкость. Рафинированное масла более устойчивы, чем неочищенные.

Под действием микроорганизмов снижается вязкость эмульсионных красок. Пленка покрытия теряет эластичность, устойчивость к действию воды и щелочей, ухудшается ее адгезионная способность и внешний вид изделия. Снижаются напряжение (σ_p) и модуль упругости при растяжении E . Относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) не изменяется (табл. 45.4).

Быстро высыхающие, гладкие и блестящие покрытия меньше поражаются микроорганизмами, т. е. они поглощают из воздуха меньше влаги и загрязняющих веществ, в том числе микробных клеток. Медленно высыхающие покрытия, образующие шероховатые или набухающие в воде пленки, легко поражаются микроорганизмами.

К методам защиты ЛКП от биоповреждений относят улучшение физико-механических и специальных свойств покрытий; введение в состав покрытия компонентов, устойчивых к воздействию микроорганизмов; применение

биоцидов в условиях производства и ремонта техники на стадии приготовления лакокрасочных смесей (модификации ЛКП); создание ЛКП на основе биостойких полимеров; осуществление дополнительной защиты поверхности машин в условиях эксплуатации.

Для модификации ЛКП известен широкий перечень химических соединений, которые целесообразно вводить в состав ЛКП в качестве дополнительных ингредиентов. По химическому строению и содержанию элементов они могут быть разделены на несколько групп:

органические соединения: салициланилид, 8-окси-хинолин и его соли, гептахлорнафтол, нафтенаты меди и других металлов, монохлорацетатаминоканифоль; 4-, 5-, 6-трихлорбензоксазолинон, *n*-додецилбензилпиридиний-хлорид, *n*-нитрофенилгидразин, алкилфосфанаты, иодаллилуротропин, бензтриазол и др.;

неорганические соединения: хлорид цинка, хлорокись меди и цинка, бихромат аммония, фторид натрия, пиросульфат натрия, сульфат меди, хлорид бария, тиосульфат натрия и др.;

металлоорганические соединения: триэтилоловохлорид, триметилоловометакрилат; этилмеркуртиосалицилат, фенолмеркурацетат и др.;

кремнийорганические соединения: алкилсиликонат натрия, полиалкилсиликонат, алюмометилсиликонат натрия и др.;

антибиотики: биомидин, стрептомицин, нистатин, нотатин, тетрациклин и др.;

водорастворимые полимеры: полиэтиленимин и его производные, полигексаметиленгуанидин, поливинилпирролидон и др.;

полимеры с привитой функциональной группой, придающей им биоцидные свойства, например оловоорганические полимеры.

Биоциды должны проникнуть внутрь или к поверхности клетки микроорганизма, накапливаться там и воздействовать по крайней мере на один из жизненно важных процессов микроорганизмов, нарушая его. Например, галогено- и серосодержащие биоциды вызывают у микроорганизмов угнетение дыхания. Снижают активность ряда ферментов фториды и иодиды. Органические биоциды ингибируют процесс биосинтеза белка у мицелиальных

грибов, например 4-, 5-, 6-трихлорбензоксазолин у *A. niger*. Токсичность металлоорганических соединений, имеющих в своем составе атомы тяжелых металлов, обусловлена воздействием их на сульфгидрильные группы ферментов. Органические соединения олова и ртути понижают проницаемость цитоплазматических мембран для белков. Токсичность действия неорганических биоцидов связана с взаимодействием катионов тяжелых металлов (цинка, меди, свинца, серебра) и анионов (хлорид-, сульфат-, хромат-) с функциональными группами полипептидов. Так, свинец образует комплексное соединение с цистеином и аспаргиновой кислотой, а медь, входящая в фенолоксидазу, с 8-оксихинолином. Это вызывает нарушения действия фермента и ведет к гибели микроорганизмов. Антибиотики тормозят процесс биосинтеза белков, изменяют проницаемость мембран, что приводит к разрушению клеток [7].

Необходимые свойства биоцида — широкий спектр активности к различным грибам и бактериям. В ряде случаев целесообразно применение смеси биоцидов из двух и более веществ, если расширяется спектр действия и усиливается эффект. Иногда возможно достижение эффекта синергизма.

Кроме этого, биоциды должны растворяться или образовывать коллоидные системы в водных средах, совмещаться с другими ингредиентами ЛКП и водными растворами, содержащими различные катионы и анионы; обладать буферной способностью; иметь невысокую стоимость, быть доступными, производиться промышленностью, причем технология их производства должна быть простой; оказывать минимальное воздействие на свойства материалов, быть безопасными в эксплуатации, нетоксичными для человека и теплокровных; не накапливаться в окружающей среде.

Многие из известных биоцидов — низкомолекулярные соединения и поэтому не удовлетворяют ряду из перечисленных требований, в основном сохранению биоцидности длительное время. Некоторые из этих веществ оказывают отрицательное влияние на физико-механические свойства ЛКП. Добавки более 2 ... 4 % салициланилида и 8-оксихинолята меди ухудшают прочностные свойства поливинилхлоридных и эпоксидных ЛКП.

Для защиты глифталевого грунта ГФ-020, пентафтале-вой эмали ПФ-115, нитроцеллюлозной эмали НЦ-25, нитроглифталевой эмали НЦ-132 от повреждений грибами и дрожжами применяют *n*-хлорбензойную и сорбиновую кислоту, тетрахлор-*n*-бензохион, 2-,6-дихлор-5-нитроанилин в количестве 0,01 ... 1 %. Наиболее эффективен 8-оксихинолин, содержание которого в ЛКП достигает 0,025 .. 0,1 % [1]. Целесообразно биоциды вводить в грунты и преобразователи коррозии.

Покрытия, включающие грунт на основе водорастворимой модифициро анной алкидной смолы с биоцидными добавками окиси железа, двуокиси титана и силикохрома свинца, а также фосфатов цинка и хрома, имеют высокую биостойкость, особенно при условии горячей сушки покрывного слоя (190 °С). Фосфаты цинка и хрома хорошо совмещаются с большинством связующих. Вследствие низкой растворимости фосфатов применяют их комбинации с пассивирующими анионами.

Введение биоцидных веществ в грунт обеспечивает устойчивость защитно-декоративных свойств покрытия, которые могут изменяться под влиянием соединения, вводимого в покрывной слой, и расширяет спектр применения сильнодействующих перспективных биоцидов, так как их влияние на организм человека при эксплуатации металлоконструкций значительно снижается.

Следует обратить внимание на способность микроорганизмов адаптироваться к биоцидам. Степень разрушения ЛКП определяется особенностями метаболизма грибов-разрушителей, обитающих в почвах конкретной эколого-географической зоны СССР, а также видовым составом этих грибов. Поэтому при эксплуатации ЛКП металлоконструкций следует защищать фунгицидами, эффективными для грибов данной зоны. Таким образом, в одно и то же покрытие могут быть введены различные вещества или смесь из двух-трех веществ. При длительной эксплуатации машин в определенных условиях возможна адаптация микроорганизмов к эффективным ранее биоцидам. В этом случае последние необходимо в ЛКП заменить.

Высоким защитным действием обладает фосфатное покрытие, содержащее соли цинка и меди. Эти соли, взаимодействуя с ингредиентами ЛКП после его нанесения, об-

разуют слой, являющийся барьером для проникновения агрессивной среды (например, метаболитов грибов или влаги) к поверхности подложки, предотвращая коррозию металла. Целесообразно применять комбинированные покрытия, в состав которых входит ЛКП с биоцидным грунтом, нанесенным по фосфатному покрытию.

Существенным недостатком вводимых в ЛКП биоцидов является сравнительно короткий срок действия и загрязнение биосферы из-за низкой молекулярной массы этих веществ. Некоторые из них (ртутные, мышьяковистые, свинцовые) могут накапливаться и создавать опасность для растительного и животного мира [1].

Решение этой проблемы возможно применением ЛКП, содержащих полимерные биоциды, в которых активное токсическое начало представлено функциональными группами, химически связанными с основными макромолекулярными цепями. В присутствии влаги и ферментов, выделяемых микроорганизмами, функциональные группировки расщепляются и образуют токсичные для микроорганизмов соединения

Получение полимерных биоцидов возможно химическим связыванием низкомолекулярных биоцидов нетоксичными полимерами, имеющими химически активные функциональные группы, либо полимеризацией и сополимеризацией низкомолекулярных соединений (мономеров), имеющих токсичные группы. Второй путь наиболее перспективен и позволяет получать биоцидные полимерные материалы для самозащищаемых от биокоррозии ЛКП в широком диапазоне физико-химических и механических свойств. Таким путем синтезированы весьма эффективные биоцидные полимеры и сополимеры триалкил-(арил)-оловоакрилатов, -метакрилатов, -малеинатов и др. Эти соединения по токсичности к микроорганизмам не уступают ртутным и мышьяковистым соединениям, но не опасны для млекопитающих. При переходе к ЛКП на основе полимерных форм триалкил-(арил) и оловоорганических соединений значительно увеличивается срок биоцидного действия и практически исключается опасность отравления ими людей и животных.

В настоящее время известны сотни композиций, содержащих биоцидные полимерные соединения, включая оловоорганические полимеры (ООП) на основе эпоксидных,

полиэфирных, полибутадиеновых, трибутил- и трипропил-оловометакриловых соединений. Установлено, что ООП стойки к обрастанию в морской воде в течение 5 лет, а скорость вымывания функциональных групп из полимеров на порядок ниже, чем, например, окислов меди из известных ЛКП. Расходы, связанные с ремонтом покрытий, и опасность загрязнения среды также значительно снижены [1].

45.3. Защита эластомеров

Биостойкость резин и резинотехнических изделий (РТИ) зависит от состава резиновых смесей (основного полимера и добавок), способов обработки сырых смесей и взаимодействия компонентов во время обработки, состояния поверхности РТИ, шероховатости, внутренних и внешних напряжений, наличия защитных пленок, условий хранения и эксплуатации РТИ, воздействующих микроорганизмов (табл. 45.5).

Каучуки по грибостойкости подразделяют на следующие группы: нестойкие — натуральный, изопреновый (СКИ-3), этиленпропиленовый (СКЭП), стирольные (СКС), хлорсульфированный полиэтилен (ХСПЭ), бутадиеновые (СКД); слабостойкие — нитрильные (СКН), хлорпреновый (наирит), силиконовые; стойкие — фторкаучуки (СКФ), каучук СКН-40М.

Таблица 45.5

Основные группы микроорганизмов, повреждающих каучук и РТИ

Бактерии	Актиномицеты	Грибы
<i>Bac. subtilis</i>	<i>A. flavus</i>	<i>Aspergillus oryzae</i>
<i>Achromobacter agile</i>	<i>A. longisporus ruber</i>	<i>A. fumigatus</i>
<i>Mycococcus ruber</i>	<i>A. coelicolor</i>	<i>Alternaria tenuis</i>
<i>Mycobacterium glo-</i>	<i>A. albus</i>	<i>Spicaria violacea</i>
<i>biforme</i>	<i>A. viridochromogenes</i>	<i>Fusarium sp.</i>
<i>Mycobacterium lac-</i>	<i>A. violaceus</i>	<i>Stemphyliopsis sp.</i>
<i>ticolum</i>	<i>A. aurantiacus</i>	<i>Paecilomyces varioti</i>
<i>Triobacterium sp.</i>	<i>A. globisporus</i>	<i>Penicillium cyclopium</i>
	<i>A. acidophilus</i>	<i>Spondilocladium sp.</i>
	<i>Proactinomyces ruber</i>	<i>Phoma pigmentivora</i>

Ускорители вулканизации, стойкие к грибам, — тетраметилтиурамдисульфид (тиурам), каптакс, 2-меркаптобензотиазол, фталевый ангидрид, N, N'-дитиодиморфолин.

К стойким наполнителям относится оксид цинка; к нестойким — сажи ДТ-100 и БС-120, печная ПМ-15, форсуночная ПМ-30, антраценовая ДМГ-80, аэросил и оксид магния, кероген, асбест; слабостойкие — печная масляная сажа ПМ-75, полуактивные термические сажи ТГ-10 и печная ПГМ-33, белые сажи У-333 и БС-150, каолин.

Нестойкие мягчители — фактис, рубракс, масло льняное, фригит, парафин, вазелин, канифоль.

Нестойкие пластификаторы — дибutilфталат, дибутилосебацианат, стеарин и воск.

Стойкие противостарители — сантофлакс УР и *n*-оксинеозин [5].

Стойкие отвердители УП-0621, АФ-2, смола УП-63.

Диметилтиокарбонат цинка, дибутилдитиокарбонат свинца и натрия, цинковая и никелевая соли салициланилида, используемые для вулканизации резины, обладают фунгицидными свойствами [4]. Каучуки типа СКН-18, СКМС-10, НК, СКИ-3 с тиурамом устойчивы к повреждениям грибами. Те же и другие каучуки с серой и перекисью дикумила в качестве вулканизаторов повреждаются грибами (испытания проводили по ГОСТ 9.049—75).

Применение метода меченых радиоактивным P^{32} культур показало способность грибов не только образовывать колонии на поверхности, но и проникать в глубину образцов нестойких резин (табл. 45.6).

Все виды грибов вызывали обрастание материала. Внедрение в глубину резин зависит как от вида гриба, так и от свойств субстрата. Наименее стойка резина ШН-40, содержащая дибутилфталат.

Стойкость некоторых резин к повреждениям грибами можно связать с рН водных вытяжек (испытание по ГОСТ 15151—69). Резины И-1, И-2, И-4, водные вытяжки которых имели рН = 9,2 ... 9,8, не обрастали грибами. Резины И-3, И-5 при значениях рН = 7,5 ... 7,8 — повреждались грибами. При повреждении эластомеров микроорганизмами ускоряются процессы их старения, в особенности резиновых смесей, вулканизованных серой, аль-

Таблица 45.6

Интенсивность внедрения грибов в резины за 20 дней,
имп/мин

Резина	Пленчатый домовой гриб	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Trichoderma viride</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>
ШН-40	113	49	230	277
ШВП-50	8	3	50	15
К-69	14	6	1	0
К-5	16	Не испытывали		
ШМ-45	8			
ШТМС-45	32			

таксом, каптаксом, и из силиконовых каучуков. Поэтому в сырые резины вводят биоциды, например нитро- и полихлорфенолены, соли декарбаминовой кислоты, ртуть-органические соединения, производные нафталина, гуанидина и др. Многие из этих веществ дефицитны, токсичны, малоэффективны и стимулируют коррозионные процессы. Наиболее устойчивы к грибам фторкаучуки и резины, содержащие не менее 1,5 % тиурама. Известно небольшое количество веществ, которые могут быть использованы для защиты резин от биоповреждений микроорганизмами. Это связано с жесткостью требований к таким веществам. Многим из этих требований удовлетворяет трилан (4-, 5-, 6-трихлорбензоксазолинон-2). Он относительно дешев, малотоксичен, не имеет неприятного запаха, нелетуч, нерастворим в воде, слабо растворим в маслах и топливах, почти неокрашен. Трилан хорошо распределяется в резиновых смесях, не вызывает изменения внешнего вида и механических свойств резины, снижает степень биоповреждаемости с 4 ... 5 баллов до 1 по ГОСТ 9.049—75. Он несколько уменьшает скорость вулканизации и сопротивление резин старению. Однако для резин на основе найрита, бутадиен-нитрильного, бутадиенстирольного каучуков эти характеристики остаются постоянными. Хорошо сочетается трилан с добавками серы, сульфенамидом Ц и дитиоморфолином, вводимыми в изопреновые каучуки.

Из теплозащитных резин (1тз, 2тз, 3тз, 4тз) только первая марка является устойчивой, остальные подвер-

гаются разрушению грибами, несмотря на то, что содержат достаточно стойкие компоненты: каучуки СКЭПТ-40, ПЭФ-3А, отвердители — гексаметилентетрамин и дибензотиазолдисульфит, наполнители — нитрид бора, фенолформальдегидную смолу. Высокая защищенность 1тз может быть объяснена присутствием в резине 2-меркаптобензотиазола.

Для повышения защищенности других резин возможны следующие пути: прокаливание наполнителей при температуре 600 ... 800 °С в течение 1 ... 2 ч для удаления органических примесей; снижение концентрации небиостойких добавок и повышение концентрации биостойких и фунгистатичных; применение четвертичных аммониевых оловоорганических соединений в качестве фунгицидных добавок.

Разработаны механохимический и химический методы модификации каучуков и эластомеров марок НК, СКН-26, СКД, СКМС, ПИБ-200, ХСПЭ. Механохимический метод заключается в модификации каучуков биостойкими полимерами, например оловоорганическими. Химический метод основан на прививке к каучуку ангидрида непредельной дикарбоновой кислоты радикальной полимеризацией в присутствии регулятора роста цепи с последующей модификацией мономерными биоцидными соединениями, например оловоорганическими [2].

Ангидридсодержащие каучуки, модифицированные низкомолекулярными оловоорганическими соединениями, обладают высокой фунгицидностью.

45.4. Защита антифрикционных материалов

Антифрикционные материалы в большинстве своем неустойчивы к действию микроорганизмов (табл. 45.7). Нестойки базовые компоненты материалов (капрон, капролон, смоляные основы без наполнителей). Наибольшей биостойкостью обладают твердые смазочные покрытия с кремнийорганическими или неорганическими (силикатными) связующими, графитофторопласты, графитометаллопласты, углепласты, полиакрилаты, масляниты [3].

Однако коэффициент трения после испытания на грибостойкость маслянита Д, маслянита ДС-1 и материала ПМ

Таблица 45.7

Грибостойкость антифрикционных материалов

Группы и название	Условное обозначение	Поражаемость, баллы
Смазочные композиции и твердые покрытия на основе дисульфида молибдена:		
твердый брикетированный дисульфид молибдена	МЭ22	1 ... 2
композиция с фенолформальдегидной смолой	АФЗам	3 ... 4
Твердые смазочные покрытия:		
с кремнийорганическими связующими	ВНИИ НП-209	1
с органическими связующими	ВНИИ НП-212	3 ... 4
с мочевино-формальдегидным клеем Мф и эпоксидным клеем ЭП-96	ВНИИ НП-203	3 ... 4
с неорганическим связующим — силикатом натрия	ВНИИ НП-229	3
Текстолитовые материалы с фенолформальдегидными смолами:		
текстолит на основе бязи	—	3
текстолит металлизированный	—	2 ... 3
Материалы на основе фторопласта:		
фторопласт (тетрафторэтилен)	Ф4	0
фторопластовый уплотнительный материал	ФУМ-В	0
твердое смазочное покрытие (лак)	ФБФ-74Д	3 ... 4
фторопласт фирмы «Люсеат» (Франция)	Тефлон	3
фторопласт-4 с никелем	—	1 ... 2
» с титаном	—	1 ... 2
» с бронзой	—	2
» с коксом	—	1
графитофторопласт	АФГ-М	0
фторопласт с дисульфидом молибдена	АПГ 80ВС	0
графитофторопласт с наполнителем	ФГ-30-АО	0
металлофторопластовая лента	МФПЛ-66	2
Материалы на основе поликонденсационных пластмасс:		
капрон (поликапролактан)	—	5
капрон с 5 % графита	—	2
капролон	—	5
капролон с 5 % графита	—	2
капролон с 10 % графита	—	1 ... 2

Продолжение табл. 45.7

Группы и название	Условное обозначение	Поражаемость, баллы
полиамидная смола	П-68	4
полиамидная смола с 5 % графита	П-68г	2
наполненный полиакрилат	АМАИ-13	0
полиамидный реактопласт	ПМ-67	4
Масляниты — композиции на оксидно-полиамидной основе:		
маслянит В		1
маслянит Д		1
маслянит с йодистым свинцом		0
Графитопласты и углепласты:		
графитометаллопласт, наполненный свинцом	АГ-1500-005	0
то же, оловом	АПГС	0
графит, наполненный латунью и свинцом	АГС	0
графит, наполненный баббитом	АПГБ-83	0
углепласт	УГП-1	0

возрастал на 25 ... 30 %. Исследования показали, что под воздействием грибов поверхностная смазочная пленка становится рыхлой и пористой, обнажаются структурные элементы полимера и частицы наполнителя.

Добавки свинца и олова, особенно в виде иодистых солей, в композиции антифрикционных материалов существенно повышают их биостойкость. Увеличения стабильности действия таких добавок, по-видимому, можно достичь, осуществляя модификацию полимерной основы путем прививки или направленного синтеза полимеров, подержающих соответствующие функциональные группы, содобоно описанным в настоящей главе.

Список литературы

1. Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1978. 265 с.
2. Биоповреждения. Тез. докл. 2-й Всес. конф. Горький, 1981. С. 29—30, 51—52.
3. Литвиненко С. Н., Прейс Г. А. Сравнительная микробиологическая устойчивость различных самосмазывающихся материалов//Мел. полимеров. 1977. № 6. С. 1011—1016.

4. Мазур Ф. Ф. Исследование стойкости изоляционных полимерных материалов к пленчатому домовому грибу методом меченых культур//Биокоррозия, биоповреждения, обрастания. М.: Наука, 1976. С. 27—33.

5. Микроорганизмы и низшие растения — разрушители материалов и изделий. М.: Наука, 1979. С. 28—33, 96—104.

6. Рубан Г. И., Реутова З. А. Микроскопические грибы, поражающие пластмассы//Микология и фитопатология. 1976. Т. 10. № 3. С. 190—195.

7. Химические средства защиты от биокоррозии. Уфа: Наука, 1980. Ч. 1, 2. 308 с.

Глава 46

Защита материалов природного происхождения и их заменителей

46.1. Древесина и изделия из нее

Древесина интенсивно разрушается микроорганизмами. Особо большой вред строительным конструкциям (зданиям, сооружениям) наносят домовые грибы. Они разрушают деревянные полы, перегородки, элементы конструкций кровли и подвальных помещений. Биоповреждения стимулируются недостаточным просушиванием древесины, увлажнением ее из-за неполадок водопроводной сети, покрытием полов линолеумом без осуществления вентиляции. Наиболее часто в биоповреждениях древесины участвует пластинчатый или шахтный гриб, реже — пленчатый домовый гриб, розовый трутовик, фибулапория Вайлапта. Классификация условий эксплуатации древесины приведена в табл. 46.1.

Для защиты древесины от пленчатого домового гриба *Coniophora puteana* и гриба мягкой гнили *Chaetomium globosum* рекомендована обработка химическими реагентами, действующими веществами которых являются полиядерные нафтолы, полученные окислительной конденсацией α - и β -нафтолов под действием хлорного железа.

Производные дихлормалеиновой кислоты — дихлормалеимиды применяют для защиты древесины, изделий

4. Мазур Ф. Ф. Исследование стойкости изоляционных полимерных материалов к пленчатому домовому грибу методом меченых культур//Биокоррозия, биоповреждения, обрастания. М.: Наука, 1976. С. 27—33.

5. Микроорганизмы и низшие растения — разрушители материалов и изделий. М.: Наука, 1979. С. 28—33, 96—104.

6. Рубан Г. И., Реутова З. А. Микроскопические грибы, поражающие пластмассы//Микология и фитопатология. 1976. Т. 10. № 3. С. 190—195.

7. Химические средства защиты от биокоррозии. Уфа: Наука, 1980. Ч. 1, 2. 308 с.

Глава 46

Защита материалов природного происхождения и их заменителей

46.1. Древесина и изделия из нее

Древесина интенсивно разрушается микроорганизмами. Особо большой вред строительным конструкциям (зданиям, сооружениям) наносят домовые грибы. Они разрушают деревянные полы, перегородки, элементы конструкций кровли и подвальных помещений. Биоповреждения стимулируются недостаточным просушиванием древесины, увлажнением ее из-за неполадок водопроводной сети, покрытием полов линолеумом без осуществления вентиляции. Наиболее часто в биоповреждениях древесины участвует пластинчатый или шахтный гриб, реже — пленчатый домовый гриб, розовый трутовик, фибулапория Вайлапта. Классификация условий эксплуатации древесины приведена в табл. 46.1.

Для защиты древесины от пленчатого домового гриба *Coniophora puteana* и гриба мягкой гнили *Chaetomium globosum* рекомендована обработка химическими реагентами, действующими веществами которых являются полиядерные нафтолы, полученные окислительной конденсацией α - и β -нафтолов под действием хлорного жезла.

Производные дихлормалеиновой кислоты — дихлормалеимины применяют для защиты древесины, изделий

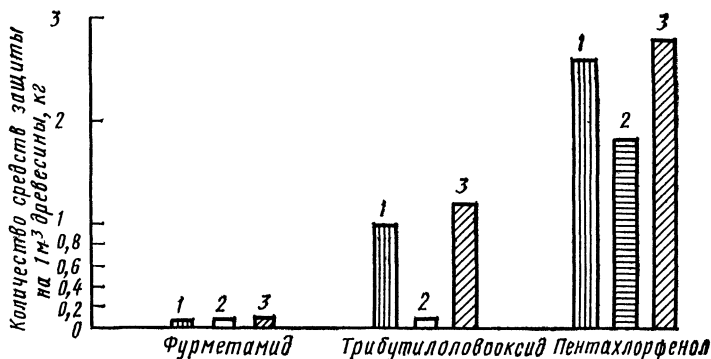


Рис. 46.1. Средние уровни токсичности для дереворазрушающих базидиомицетов:

1 — *Coniophora puteana* (заболонь сосны); 2 — *Poria monticola* (заболонь сосны); 3 — *Coriolus versicolor* (древесина березы)

из нее, упаковочных и других материалов от повреждений микрогрибами [2]. Достаточно эффективен фурметамид в отношении дереворазрушающих базидиомицетов (рис. 46.1, 46.2), менее токсичны трибутилоловооксид и пентахлорфенол [1].

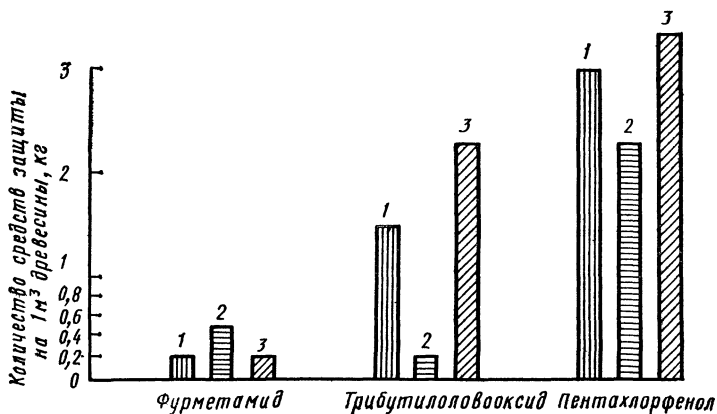


Рис. 46.2. Средняя токсичность для дереворазрушающих базидиомицетов после вымачивания:

1 — *Coniophora puteana* (заболонь сосны); 2 — *Poria monticola* (заболонь сосны); 3 — *Coriolus versicolor* (древесина березы)

Классификация условий эксплуатации древесины

Классы условий	Вымывание	Увлажнение	Объекты защиты	Период активного биологического разрушения мес
I	Без вымывания	Гигроскопическое в замкнутом пространстве или непрветриваемом помещении	Деревянная тара под оборудование, материалы и продукты, хранимые в неотапливаемых складах, а также транспортируемые железнодорожным или водным транспортом в страны с тропическим климатом	Свыше 6
II	То же	То же	Деревянные элементы внутренних конструкций различных сооружений без контакта с грунтом и влажными материалами	До 6
III	»	»		Свыше 6
IV	Слабое	За счет периодического промерзания и контакта с периодически увлажняемыми материалами	Деревянные элементы внутренних конструкций построек и сооружений	До 6
V	»			Свыше 6
VI	Умеренное	Конденсатом, периодически образующимся на поверхности и стекающим	Деревянные детали кузовов-фургонов	Свыше 6
VII	I степени			До 6
VIII	То же			Свыше 6

IX	Умеренное	Атмосферными осадками	Верхние строения открытых сооружений, кроме загрязненных кровель	До 6
X	II степени	То же		Свыше 6
XI	Умеренное	Почвенной влагой и загрязнениями органического характера	Рудничный лес кратковременной службы (8 ... 10 лет)	Свыше 6
XII	III степени		Сваи, детали деревянных опор линий связи и электропередачи, заборные и дорожные столбы, шпалы, переводные брусья, лаги, утопленные в грунт; настилы мостов и лежни дорог по грунту, деревянные детали контейнеров, длительно опирающиеся на грунт; детали деревоземляных сооружений и другие конструкции, контактирующие с грунтом; детали животноводческих построек; деревянные кровли при условии накопления на них пыли и сора	До 6
XIII	То же	То же	Сваи, детали деревянных опор линий связи и электропередач, заборные и дорожные столбы, шпалы, переводные брусья, лаги, утопленные в грунт; настилы мостов и лежни дорог по грунту; деревянные детали контейнеров и другой тары, длительно опирающейся на грунт; детали деревоземляных сооружений и другие конструкции, контактирующие с грунтом; детали животноводческих построек; рудничный лес долговременной службы, деревянные кровли при условии накопления на них пыли и сора	Свыше 6

Классы условий	Вымывание	Увлажнение	Объекты защиты	Период активного биологического разрушения мес.
XIV	Сильное	Теплой водой металлургических заводов и электростанций	Оросители градирен	Свыше 6
XV	»	Речной и болотной водой в условиях умеренного климата	Деревянные конструкции береговых сооружений, судов и наплавных средств, ряжи мостов, детали деревянных опор линии связи электропередач	До 6
XVI	»	Речной и болотной водой в условиях тропического и субтропического климата	То же	Свыше 6
XVII	»	Морской водой в условиях умеренного климата	Деревянные конструкции береговых сооружений, судов и наплавных средств	До 6
XVIII	»	Морской водой в условиях тропического и субтропического климата	То же	Свыше 6

46.2. Бумага и изделия из нее

Бумага является субстратом, весьма доступным для действия грибов. Целлюлазы грибов разрушают волокна бумаги. Например, *Monilia citophila* способна за 1 мес разрушить до 75 % целлюлозы, гидролизуя ее. Ферменты грибов разрушают отдельные компоненты изделий из бумаги (воск, парафин, клей, краски, крахмал и др.). Метаболиты грибов, в особенности органические кислоты, стимулируют коррозию крепежных элементов и старение полимеров.

Биостойкость бумаги зависит от ее состава и структуры, композиции волокна, состава клея, наполнителей и других компонентов, металлических вкраплений, сорности, рН водной вытяжки, плотности, воздухопроницаемости, капиллярных свойств, степени старения и др. В настоящее время применяют до 600 разных видов бумаг, различающихся по своему составу, структуре и соответственно по биостойкости.

Определено также свыше 300 видов грибов, повреждающих бумагу. Наиболее обширно представлены роды *Chaetomium*, *Alternaria*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, *Fusarium*, *Paecilomyces*, *Scopulariopsis*, *Sporotrichum*.

При хранении бумаги и изделий в условиях пониженной влажности развиваются ксеротолерантные виды: *Aspergillus versicolor*, *A. repens*, *A. flavus*, *A. manginii*, *Penicillium canescens*, *P. tardum*, *P. brevi-compactum*, *Cladosporium herbarum*, *Muxotrichum deflexum*, *Chaetomium eletum*, *Fusarium culmorum*.

Увлажненная бумага поражается *Acremonium*, *Paecilomyces*, *Alternaria*.

При пониженных влажности и температуре хорошо растут на бумаге *Botritis cinerea* и *Sclerotinia sclerotiorum*. Из термотолерантных видов на бумаге обнаружены *Aspergillus fumigatus*, *A. clavatus*, *Bissochlamis* sp. [3].

В качестве защитных средств в производстве бумаги и картона используют пентахлорфенол, салициланилид, орто-оксихинолин. Для защиты готовой бумаги в зависимости от области ее использования применяют формальдегид, метиловый эфир *n*-оксibenзостойкой кислоты (непагин), полигексаметиленгуанидин, трилан, параоксидифенилметан, четвертичные соединения аммония.

Достаточно эффективны оловоорганические соединения, содержащие трибутил-, триэтил-, трифениловые группы, мышьякорганические соединения (какодилат серебра, 8-оксихинолинметиларсенат и *o*-оксихинолин-арсенилат), диметилдитиокарбамид и этилен-*бис*-дитиокарбамат цинка, а также *метанитробензоат* гексаметилен-имина, известный ранее в качестве ингибитора атмосферной коррозии металлов.

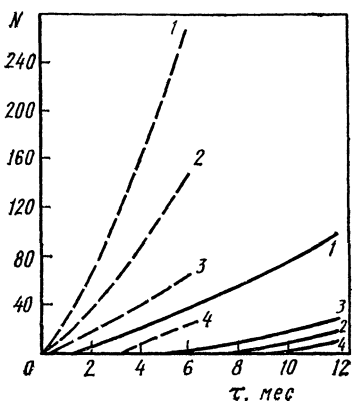
46.3. Текстиль, хлопчатобумажные изделия, шерстяные и синтетические ткани

Для защиты текстильных и хлопчатобумажных материалов от плесневых грибов рекомендуют различные фунгициды: органические соединения меди: нафтенат и оксинафтенат, комплексное соединение с *N*-нитро-*N*-фенилгидроксиламином; металлоорганические соединения: ацетат, олеат, салицилат, триэтиламмонийлактат фенилртути; хлорид, стеарат и ацетат пиридилртути, нафтенат цинка; замещенные фенолы (пентахлорфенол, 2,2-диокси-5,5-дихлорфенилметан, салициланилид); четвертичные аммониевые соли и др.

Одним из лучших фунгицидов для текстильных и хлопчатобумажных тканей является 8-оксихинолинат меди. Этот препарат применяется во многих рецептурах при изготовлении текстильных материалов, используемых в авиации, тканей с гидрофобными свойствами и других; отмечается его стойкость к факторам среды. Хлопчатобумажная ткань, обработанная 1,2 %-ным раствором 8-оксихинолината меди, сохраняет фунгицидные свойства в течение 500 ч выщелачивания проточной водопроводной водой при $\text{pH} = 9$ и выдерживает нагрев до 180 °С. Разработан способ защиты войлочных изделий пропиткой водным раствором пентахлорфенолята натрия 55... 60 %-ной концентрации. Для защиты шерсти можно применять салициланилид и его соединения, содержащие по 2 % хинона и хромпика. Для защиты технических тканей от биоповреждений синтезирован воднодисперсионный биоцидный препарат — латекс АБП-10П, представляющий собой продукт эмульсионной сополимеризации оловоорганического мономера с эфирами акриловой и метакриловой кислот [1]. Этот препарат характеризуется устойчивостью при хранении, многократном за-

Рис. 46.3. Изменение повреждаемости волокон во времени:

1 — ПВС (свежесформованное), 2 — ПВС (термообработанное), 3 — ПВС. ПЭИ (свежесформованное), 4 — ПВС. ПЭИ (термообработанное); — действие микроорганизмов активных илов; — действие комплекса чистых культур; N — число повреждений



мораживании и стирке и повышенной сорбцией латексных частиц на тканях.

Эффективна обработка волокон нитрон катамином АБ. Наряду с собственной устойчивостью к микроорганизмам, катаминсодержащий нитрон оказывается эффективным материалом, защищающим другие волокнистые компоненты нетканых материалов от биоповреждений. Для материалов в тропическом исполнении используют меднохромово-таннидные соединения, салициланилид, 8-оксихинолят меди, пентокс К-70 [5]. Возможно использование винилсульфоновых красителей, содержащих биоцидные группы салициланилида, дихлорсалициланилида, а также красителя кислотного желтого, на базе замещенных салициланилида, производных фурана и 8-оксихинолина и красителей — ремзоль черный Б, ярко-оранжевый КХ. Исследовано действие алкилсиликонатов, полиарилсилосанов, полиакрилгидросилоксанов, полиалкил(арил)-алкоксисилоксанов, ртутных производных арилоксиалкилтриалкоксисилоксанов и других кремнийорганических препаратов, которые в значительной мере понижают активность развития микроорганизмов на хлопчатобумажных тканях [7]. Созданы антимикробные синтетические волокна, например летилан, из которого можно изготавливать ткани, вату, картон и другие материалы [4]. Биоповреждаемость синтетических волокон (ПВС) зависит от термообработки и наличия ПЭИ (рис. 46.3).

46.4. Изделия из кожи и ее заменителей

Из числа фунгицидов, рекомендуемых для защиты кож, наиболее активными считают фенолы, особенно 4-нитрофенол, 4-тиоцианофенол, а также некоторые галогениды

высших гомологов фенолов: диокситионафталин, 1,4-нафтохинон, N-(трихлорметил)-тетрагидрофталимид. Для сообщения грибостойкости искусственным и натуральным кожаным изделиям осуществляют пропитку их пиросульфитом натрия, серебряной водой [6], триланом, имидом дихлораминной кислоты (ДХАК) — бензинимидом, циклогексилимидом ДХАК, а также смесью комплексных металлоорганических соединений с имидами ДХАК. Хорошую фунгицидную активность в составе покрытия искусственных кож проявляют смесь 8-оксихинолята меди с хлоранилином и бромтан. Эффективность защитного действия бромтана для кож проявляется в концентрации с 0,5 ... 1,0 ч. на 100 ч. материала.

Список литературы

1. Биоповреждения в строительстве/Ф. М. Иванов, С. Н. Горшин, Дж. Уайт и др. М.: Стройиздат, 1984. 320 с.
2. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М.: Машиностроение, 1984. 112 с.
3. Нюкша Ю. П. Вопросы грибостойкости книг и документов// Проблемы биологических повреждений и обрастаний. М.: Наука, 1978. С. 71—73.
4. Плоткина Н. С. Ткань, которой боятся микробы//Химия и жизнь 1972. № 4. С. 54—55.
5. Подгаевская Т. А., Манахова Р. И. Защита хлопчатобумажных материалов от биоразрушений//Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1978. С. 164—166.
6. Сауляк С. Е. Влияние биокоррозии на механические свойства искусственных кож//Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. М.: Изд-во АН СССР, 1973. № 4. С. 117—122.
7. Тезисы докладов первой Всесоюзной конференции по биоповреждениям. М.: Наука, 1978. С. 51, 69—71.

Глава 47

Защита нефтепродуктов, технических и технологических жидкостей

Микроорганизмы, потребляя непосредственно углеводород и воздействуя продуктами метаболизма, изменяют состав топлив, масел и смазочных материалов, ухудшая их физико-химические и эксплуатационные свойства. Скорость размножения микроорганизмов может дости-

высших гомологов фенолов: диокситионафталин, 1,4-нафтохинон, N-(трихлорметил)-тетрагидрофталимид. Для сообщения грибостойкости искусственным и натуральным кожаным материалам осуществляют пропитку их пиросульфитом натрия, серебряной водой [6], триланом, имидам дихлораминовой кислоты (ДХАК) — бензинимидом, циклогексилимидом ДХАК, а также смесью комплексных металлоорганических соединений с имидами ДХАК. Хорошую фунгицидную активность в составе покрытия искусственных кож проявляют смесь 8-оксихинолята меди с хлоранилином и бромтан. Эффективность защитного действия бромтана для кож проявляется в концентрации с 0,5 ... 1,0 ч. на 100 ч. материала.

Список литературы

1. Биоповреждения в строительстве/Ф. М. Иванов, С. Н. Горшин, Дж. Уайт и др. М.: Стройиздат, 1984. 320 с.
2. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М.: Машиностроение, 1984. 112 с.
3. Ньюша Ю. П. Вопросы грибостойкости книг и документов// Проблемы биологических повреждений и обрастаний. М.: Наука, 1978. С. 71—73.
4. Плоткина Н. С. Ткань, которой боятся микробы//Химия и жизнь 1972. № 4. С. 54—55.
5. Подгаевская Т. А., Манахова Р. И. Защита хлопчатобумажных материалов от биоразрушений//Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1978. С. 164—166.
6. Сауляк С. Е. Влияние биокоррозии на механические свойства искусственных кож//Биологические повреждения строительных и промышленных материалов. М.: Изд-во АН СССР, 1973. № 4. С. 117—122.
7. Тезисы докладов первой Всесоюзной конференции по биоповреждениям. М.: Наука, 1978. С. 51, 69—71.

Глава 47

Защита нефтепродуктов, технических и технологических жидкостей

Микроорганизмы, потребляя непосредственно углеводород и воздействуя продуктами метаболизма, изменяют состав топлив, масел и смазочных материалов, ухудшая их физико-химические и эксплуатационные свойства. Скорость размножения микроорганизмов может дости-

гать колоссальных значений, при этом происходит быстрое нарастание микробной массы, и нефтепродукты становятся непригодными. Особую опасность вызывает это явление при эксплуатации летательных аппаратов. Завивка фильтров и топливных систем микробной массой и продуктами обмена может создавать аварийные ситуации в полете.

Из существующих в природе более 150 тыс. видов микроорганизмов около 200 способны окислять углеводороды. Не существует углеводородов, устойчивых к воздействию микроорганизмов [2].

47.1. Углеводородные топлива

Нефтяные топлива подвержены биоповреждениям при хранении, транспортировании и эксплуатации. Особенно нестойки к биоповреждениям топлива, предназначенные для летательных аппаратов (табл. 47.1). Стимулируют биоповреждения топлив температура (более 20 °С), загрязнения, попадающие в емкости, накопление воды. Более благоприятные условия для развития микроорганизмов создаются в зоне раздела топливо — вода. Оптимальное значение рН среды для развития микробов в топливах 7 ... 7,5, при рН > 9 процесс биоповреждений топлив практически прекращается. Наибольший рост бактерий и грибов-окислителей углеводородов наблюдается в интервале температур 25 ... 40 °С. Однако существуют психрофильные и термофильные микроорганизмы, разрушающие топлива.

Микроорганизмы обладают избирательной способностью к окислению субстрата (табл. 47.2), их фермента-

Таблица 47.1

Зараженность различных типов топлив и их водных отстоев микроорганизмами

Вид топлива	В топливном слое, клеток/мл	В водном отстое, клеток/мл	Отношение общего числа образцов к числу зараженных
Авиационное	$5 \cdot 10^4 \dots 2,4 \cdot 10^3$	$1 \dots 3 \cdot 10^6$	71/42
Дизельное	$2 \cdot 10^4 \dots 1,5 \cdot 10^4$	$1 \cdot 10^4 \dots 2 \cdot 10^7$	119/53
Автомобильное	$\sim 10^2$	—	29/10

**Видовой состав и интенсивность роста грибов,
выделенных из топлив**

Название микроорганизма	Марка топлива							Интенсивность роста, баллы *	
	Авиационное			Судовое			Автомобильное		
	ТС-1	Т-1	РТ	ДЛ-0,2-61	ДС	ДС-ДЛ	ДЗ		Бензин
<i>Cladosporium resinae</i> (Lindau) de Vries, f. <i>avellaneum</i>	+	+		+	+		+		4
<i>G. resinae</i> (Lindau) de Vries, f. <i>resinae</i>			+						4
<i>Penicillium chrysogenum</i> Thom	+	+		+	+	+			2 ... 3
<i>P. tenseni</i> Zal				+					4
<i>P. corymbiferum</i> Westl				+					4
<i>Cephalosporium glutineum</i> Kamuschko				+					4
<i>Chrysosporium georgii</i>				+					4
<i>Aspergillus versicolor</i> (Vuill); <i>Tiraboschi</i>	+								2
<i>A. flavus</i>								+	1
<i>F. solani</i> (Mart) App. et Wr var <i>coeruleum</i> (Lib) Bilai comb. nova				+					1
<i>F. moniliforme</i> Sheld. var. <i>Pactis</i> (Pir. et Rib) Bilai comb. nova							+		2
<i>F. moniliforme</i> Sheld. var. <i>subglutinas</i> wr. et Rg.				+					1
<i>Alternaria tenuis</i> Nees ex Fries	+			+					1
<i>Phialophora fastigiata</i> (Lagerb. Lund Berg. a Melin) Conant	+			+					2
<i>Candida</i> sp.				+					1 ... 2

* 4 балла — очень хороший рост; 3 балла — хороший рост; 2 балла — умеренный рост; 1 балл — слабый рост.

тивные системы адаптируются к определенным группам углеводородов. Так, некоторые из них интенсивно разрушают твердые *n*-парафины, медленно — газообразные и жидкие. Изоалканы разрушаются еще медленнее. Наименее уязвимы соединения ароматического ряда.

Одним из основных разрушителей топлив в баках реактивных самолетов является гриб *Cladosporium resinae*. Он преимущественно растет в жидких углеводородах, а продукты его метаболизма являются причиной деструкции топлив. В научно-популярной литературе его называют керосиновым грибом. Этот гриб может развиваться в топливных резервуарах при ограниченном доступе воздуха на границе топливо — вода, при значительной толщине топливного слоя. Мицелий распространяется в углеводородах, а не в воде. Гриб сохраняет жизнестойкость в обезвоженных топливах и растет при попадании влаги или в парах углеводородов. Достаточно 1 ... 7 сут, чтобы образовалась микробная масса, влияющая на работоспособность фильтров, форсунок, клапанов и других элементов конструкций топливных систем. Повышается кислотность топлив ТС-1 и Т-1, внутренняя поверхность емкостей оказывается поврежденной язвенной и точечной коррозией, возможны случаи расслаивающей коррозии. В авиационных топливах обнаружены также гриб *Aspergillus niger*, бактерии *Pseudomonas aeruginosa*, *Desulfotribrio desulfuricans* и др.

Выживаемость спор гриба *Cl. resinae* в топливах без водной фазы при различной температуре, накопление биомассы этого гриба и бактерий *Ps. aeruginosa* показаны в табл. 47.3—47.5.

Выживаемость спор *A. fumigatus* в авиационном керосине [8] приведена в табл. 47.6.

Испытания топлив ТС-1, Т-1, Т-6, Т-7, Т-8, Т-8В, РТ, дизельных топлив Д-А, Д-3, Д-Л, Д-С, бензинов А-66, А-72, А-93 и Б-70 двумястами штаммами микроорганизмов, в том числе бактериями *Pseudomonas*, *Micrococcus*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Actinomucos*, дрожжами *Candida*, мицелиальными грибами *Cladosporium* и др., а также комплексными культурами, сформировавшимися на средах с топливом ТС-1, показали, что все нефтяные дистиллятные топлива поражаются теми или иными микроорганизмами в различной степени [6]. Наиболее ин-

Таблица 47.3

Выживаемость спор *Cladosporium resinae* в топливах
без водной фазы при разной температуре, °С

Топливо	Срок сохранения жизнеспособности, мес			Топливо	Срок сохранения жизнеспособности, мес		
	18...20	28. 30	37...38		18...20	28...30	37...38
ТС-1	25	18	10	Д-3	25	25	25
Т-1	1,5	1,5	1,5	Д-Л	25	25	25
Т-6	20	20	20	Д-С	20	20	20
Т-7	25	25	25	А-66	5	5	3
Т-8	22	22	22	А-93	10	6	6
РТ	16	20	20	Б-70	1,5	5	3
ДА	25	25	25				

тенсивно росли микроорганизмы на топливах ТС-1, Т-1, Т-7, РТ, Д-Л, Д-С, Т-8, А-93, менее интенсивно на Д-3, А-66, Б-70 и слабо на Т-6 и Д-А. Хорошо росли почти на всех топливах *C. lipolytica*, γ -47, штаммы *Cl. resinae*, F-1961, F-1962, *Ps. aeruginosa*, *Mycobact. lacticolum* 51.

Микроорганизмы, способные развиваться за счет топлив, были обнаружены на различных образцах топлива, стерильно отобранных из подземных и наземных емкостей, а также с фильтров самолетов, прибывших из стран с тропическим климатом.

Скорость роста и максимальное накопление биомассы микроорганизмов зависят от температуры (см. табл. 47.4, 47.5) и от исходного количества клеток, попавших в систему (табл. 47.7). Рост некоторых микроорганизмов усиливается при встряхивании массы топлив (*Mycobacterium Candida*). Другие лучше растут в условиях покоя (*Cl. resinae*).

Основной способ борьбы с биоповреждениями топлива — применение биоцидных присадок [1]. Высокую активность показали четвертичные аммониевые соли: диметилалкилбензиламмонийхлорид, триметилалкиламмонийхлорид с числом углеродных атомов в алкильном

Таблица 47.4

Накопление максимальной биомассы, г/л, *Cladosporium gesinae* (штамм МГУ) на средах с топливами и сроки ее накопления, сут

Топливо	18 .. 20 °С				28 .. 30 °С				37 ... 38 °С			
	Биомасса		Время		Биомасса		Время		Биомасса		Время	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II		
ТС-1	5,1	120	13,1	30	5,2	200	13,2	30	2,6	120	10,2	100
ТС-1	5,2	120	13,2	70	2,6	20	13,1	20	5,3	70	13,0	70
Т-1	5,1	80	12,8	80	6,1	120	12,9	120	3,8	120	2,4	20
Т-6	2,2	50	2,3	70	2,1	75	2,4	70	2,1	75	2,3	75
Т-6	2,1	7	2,3	7	2,2	7	2,3	7	2,2	7	2,3	7
Т-7	5,0	250	12,9	50	7,5	200	10,3	30	1,3	130	9,8	130
Т-8	5,1	130	11,9	130	2,5	75	12,2	75	2,4	75	11,3	75
РТ	3,3	100	13,1	75	2,6	70	13,2	40	2,5	70	13,0	40
Д-А	4,9	35	7,3	130	4,8	250	4,9	50	1,5	30	2,2	50
Д-С	5,1	20	13,0	80	5,3	7	12,6	75	4,3	40	12,9	40
Д-З	5,2	20	12,9	180	9,7	130	13,1	100	2,1	50	2,2	50
Д-Л	5,2	150	13,0	30	10,4	45	13,2	30	4,4	120	13,1	120
А-66	7,4	150	8,6	160	7,7	200	9,7	200	1,2	21	6,1	50
А-93	2,2	230	2,2	21	2,1	21	1,2	21	1,1	21	2,1	50
этили- рован- ный												
Б-70	7,3	100	8,5	150	5,0	21	9,6	230	0,8	21	0	—

Примечание. *Cl. gesinae* выращивали в обычных пробирках с 2 мл воды (I) или минерального раствора (II) и 5 мл топлива. Сухую биомассу определяли с помощью мембранных фильтров, пропуская через фильтр весь объем культуры.

радикале 17 ... 20. Эти соединения подавляли развитие микроорганизмов при концентрации в топливе 0,05 ... 0,1 %. Достаточно эффективными оказались смешанные соли цинка и ртути уксусной и олеиновой кислот, введенные в топливо в таких же концентрациях. Высокотоксичными ингибиторами оказались трибутилоловохлорид, 8-оксихинолин и дисалицилиденпропандиамин, которые в топливах при концентрации 0,1 ... 0,2 % угнетают рост микроорганизмов на 75 ... 88 %. Первичные

Таблица 47.5

Накопление максимальной биомассы, г/л, *Pseudomonas aeruginosa*
(штамм МГУ) на средах с топливами и сроки ее накопления, сут

Топливо	18 ... 21° С				28 ... 30° С				37 ... 38° С			
	Био-масса	Время	Био-масса	Время	Био-масса	Время	Био-масса	Время	Био-масса	Время	Био-масса	Время
	I		II		I		II		I		II	
ТС-1	0,15	28	1,8	35	0,26	35	2,0	30	0	—	2,05	21
ТС-1	0,8	10 ... 14	2,06	60	1,35	35	2,1	35	1,3	35	2,15	35
T-1	0,5	28	1,86	21	0,28	10	2,04	7 ... 10	0	—	1,04	7 ... 10
T-6	0,73	35	0,8	72	0,74	35	0,85	35	0,7	60	0,75	60
T-6	0	—	1,0	100	0,25	100	0,22	100	0,2	45	1,1	50
T-7	0	—	2,0	21	0	—	1,96	7 ... 10	0	—	2,05	7 ... 10
T-8	0,8	10	2,07	60	1,3	35	2,1	60	0,85	50	2,0	35
PT	0,75	10 ... 14	2,1	35	1,25	10 ... 14	2,06	60	1,7	60	2,02	60
Д-А	0,1	28	0,3	45	0,14	45	0,6	45	0,06	50	0,1	28
Д-С	0,7	21	1,64	21	1,2	21	1,75	21	0,65	45	1,9	21
Д-3	0,63	40	1,97	40	0,68	40	2,03	35	0,18	35	1,15	50
Д-Л	0,19	45	2,05	35	0,2	45	2,1	35	0,14	28	2,12	10 ... 14
А-66	0,15	28	1,13	40	0	—	1,4	24	0,11	21	2,06	30
А-93 этили- рованный	0,1	28	0,95	50	0	—	1,05	21	0,12	10 ... 14	1,95	24 ... 28
Б-70	0,05	28	0,9	45	0	—	0,85	28	0,42	45	1,0	45

Примечание. Сухую биомассу определяли с помощью мембранных фильтров, пропуская через фильтр 2 ... 3 мл тщательно перемешанного водного слоя культуры. Остальные условия те же, что и в табл. 47.4.

Таблица 47.6

Выживаемость спор *Aspergillus fumigatus* в авиационном керосине

Температура, °С	Экспозиция, сут	Количество жизнеспособных спор, %		Температура, °С	Экспозиция, сут	Количество жизнеспособных спор, %	
		в воде, насыщенном топливом	в топливе, насыщенном водой			в воде, насыщенном топливом	в топливе, насыщенном водой
-32	0,17	67	90	50	6	10	10
4	5	100	100	50	12	1	1
4	70	10	10				

Таблица 47.7

Накопление биомассы, г/л, *Cladosporium resinae* в средах с топливами в зависимости от количества исходного посевного материала

Топливо	Срок культивирования, сут	Исходное количество спор в 1 мл среды				
		1 · 10 ²	1 · 10 ³	1 · 10 ⁴	1 · 10 ⁵	1 · 10 ⁶
РТ	10	—	—	—	—	2,3
	17	—	—	2,6	4,0	4,0
	24	3,8	6,8	12,1	11,0	12,7
	34	10,0	13,6	13,1	11,2	12,0
	42	6,3	7,0	4,1	7,8	8,2
T-6	56	—	—	3,3	4,0	5,5

Примечание. Опыты проводили в пробирках объемом 50 мл с 1 мл минеральной среды и 15 мл топлива. Суспензию спор гриба готовили смывом стерильной водопроводной водой с налета культуры на скошенном суловом агаре. От мицелия суспензию освобождали фильтрованием через стерильную вату. Количество спор в суспензии подсчитывали под микроскопом в камере Горяева. Определенные объемы суспензии вносили в минеральную среду. Пробирки закрывали резиновыми пробками, обернутыми фольгой. Гриб культивировали неподвижно при 28 ... 30 °С. Сухую биомассу определяли с помощью мембранных фильтров, используя на одно фильтрование весь объем культуры в пробирке. Знаком «—» отмечен рост очень слабый в виде тонкой прозрачной пленки.

амины C_{12} — C_{15} , добавленные к топливу ТС-1 в концентрации до 1 %, угнетали рост тест-организмов на 95 %.

Эффективными ингибиторами биоповреждений являются вещества, не растворимые в топливе, но растворимые в воде. Полное подавление микроорганизмов в среде с топливом ТС-1 наблюдали при внесении в водную фазу 0,04 % 1,2-диаминопропана или гексаметилендиамина, 0,12 % этилендиамина, гидроксилана или метиламина виннокислого, 0,16 % триметиламина или *n*-бутиламина, полиэтиленполиаминов и полиэтиленимина. Подавление микроорганизмов на среде с топливом ТС-1 от 70 до 90 % наблюдалось при введении в водную дозу 0,15 ... 0,25 % ацетатов или нитратов хрома и меди. Защита от биоповреждений реактивных топлив обеспечивалась смесью 0,5 % диметилалкилбензиламмонийхлорида и 0,003 % олеата хрома. Бицидными свойствами обладает полифункциональная присадка ИПОДА (изопропилотдадециламин), а также смесь алифатических аминов с аминогруппами у первичного и вторичного углеродных атомов C_9 — C_{14} . Последняя при добавлении к топливу 0,3 ... 0,5 % полностью подавляла рост грибов и бактерий в течение 10 ... 15 дней (табл. 47.8). Присадка сохраняла бицидность свыше 1 года, не изменяя физико-химических свойств топлив. Сравнительные испытания ряда присадок, выпускаемых промышленностью и синтезированных в ИХП

Таблица 47.8

Подавление роста микроорганизмов под влиянием различных присадок, %

Присадка к топливу	Концентрация, %	Смесь грибов	Cladospodium resinae	Pseudomonas fluorescens	Mycobacterium lacticolum
Смесь алифатических аминов	0,1	100	100	100	100
Диметиламинометил-парахлорфенол	0,5	60	80	100	100
Триалкилфениловый эфир циклогексилфосфина	0,5	40	40	80	80
Топливо Т-1 без присадки	—		Обильный рост		

Таблица 47.9

Действие присадок, внесенных в топливо Т-1,
на микроорганизмы

Присадка	Концентрация, %	Угнетение роста тест-организмов, %	
		Смесь грибов	Смесь бактерий
Пентахлорфенолят натрия	0,10	81	56
8-Оксилинолин	0,10	93	81
8 Оксинолят меди	0,10	81	94
2,3-Дихлорнафтохинон	0,10	19	81
N-Нитрозодифениламин	0,25	19	100
2,4-Диоксибензойная кислота	0,50	0	0
Трихлор- <i>трет</i> -бутиловый спирт	0,50	0	0
Монобутиловый эфир диэтиленгликоля	0,25	0	0

АН АзССР (табл. 47.9), показали достаточную эффективность 8-оксилинолина и 8-оксинолята меди в отношении грибов и бактерий и N-нитрозодифениламина — только в отношении бактерий [6].

47.2. Масла и смазочные материалы

Масла и смазочные материалы, как и топлива, являются нефтепродуктами и подвергаются воздействию микроорганизмов. Наибольший вред наносят им грибы и бактерии.

Первоначально в маслах развиваются аэробные микроорганизмы (*Pseudomonas*, *Aspergillus*). *Pseudomonas* способны развиваться при рН = 8 ... 9. Когда в результате их роста снижается содержание кислорода, в маслах начинают развиваться анаэробные бактерии, что приводит к образованию таких коррозионно-агрессивных продуктов, как H_2S и NH_3 . Концентрация микробов в смазочных маслах достигает значений более 10^6 клеток в 1 мл масла. Зараженность смазочных материалов микроорганизмами различных типов наблюдается практически во всех климатических районах (табл. 47.10). Многообразие видов микроорганизмов и частота их появления на авиационных, автомобильных и судовых маслах представлены в табл. 47.11.

Зараженность микроорганизмами смазочных материалов

Климатический район	Число образцов масел	Число образцов масел, зараженных микроорганизмами	Число образцов масел, зараженных микроорганизмами-разрушителями	Число культур биоагентов, выделенных из масел
Холодный	15	8	6	12
Умеренный	9	4	4	10
Теплый влажный	22	22	20	17
Умеренно теплый с мягкой зимой	17	14	10	12
Умеренно теплый	37	19	15	13
Тропический	9	9	9	18
Очень жаркий сухой	18	9	5	13

Большинство смазочных материалов и масел не обладают достаточной биостойкостью (табл. 47.12). Развитие на них микроорганизмов-разрушителей приводит к загрязнению этих материалов биомассой (m) и продуктами их жизнедеятельности, увеличению кислотности (k) и эмульгируемости материала и повышению коррозионной агрессивности водной фазы

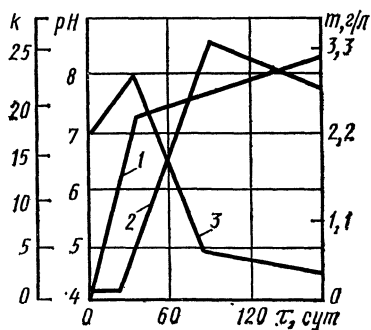


Рис. 47.1. Эффекты биоповреждаемости топлив микроорганизмами:

1 — биомасса микроорганизмов, г/л;
2 — кислотность топлива, мг КОН/100 мл; 3 — pH водной фазы

развития водной фазы (рис. 47.1). В результате возникает коррозия узла (агрегата), причинами которой могут быть накопление и сохранение в загрязненном продукте воды, разрушение ингибиторов коррозии, изменение вязкости и создание градиента концентрации агрессивных веществ, в том числе кислорода, рост массы и локализации микробных клеток, накопление продуктов метаболизма,

Таблица 47.11

Микроорганизмы, выделенные из образцов масел

Вид микроорганизма	Частота встречаемости, % в маслах		
	авиационных	автомобильных	судовых
<i>Aspergillus flavus</i>	0	4,0	0
<i>A. niger</i>	10,4	7,4	0
<i>A. sydowi</i>	0	0	30
<i>A. versicolor</i>	3,5	3,7	0
<i>Alternaria</i> sp.	3,5	7,4	0
<i>Aposphaeria</i> sp.	7,0	0	0
<i>Cliocladium ros.</i>	4,0	0	0
<i>Fusarium solani</i>	3,5	7,4	0
<i>Chalara</i> sp.	3,5	0	0
<i>Mucor</i> sp.	3,5	0	0
<i>Penicillium charlesii</i>	0	4,0	0
<i>P. cryogenum</i>	35,0	15	30
<i>P. frequentans</i>	2,0	0	0
<i>P. stoloniferum</i>	3,5	0	0
<i>P. variable</i>	3,5	4,0	0
<i>P. verrucosum</i>	14,0	4,0	0
<i>Phialophora fastigiata</i>	3,5	0	0
<i>P. lagerbergii</i>	3,5	0	0
<i>P. sp.</i>	0	3,5	0
<i>Scopulariopsis brevicaulis</i>	7,0	15,0	0
Дрожжеподобный гриб	3,5	7,4	4,0
Базидиальный гриб	3,5	4,0	0
Пикнидиальный гриб	3,5	4,0	0
<i>Bacillus subtilis</i>	30	2,5	30
<i>Bac. pumilus</i>	3,5	4,0	0
<i>Bac. alvei</i>	2,0	3,0	0
<i>Bac. Cicheliformis</i>	5,0	0	0
<i>Bac. cereus</i>	0	0	5

возникновение деполяризации. Признаками поражения нефтепродуктов микроорганизмами являются изменение внешнего вида (цвет, прозрачность и др.), наличие осадков (расслоение), появление водных фаз, изменение физико-химических и эксплуатационных свойств [7].

Поскольку повреждение нефтепродуктов обычно вызывается целым сообществом микроорганизмов, в состав которого могут входить грибы, бактерии и актиномицеты, данные об их биостойкости часто приводят в целом, вне зависимости от вида биофактора. Из угле-

Таблица 47.12

**Распределение смазочных материалов
и масел по стойкости к застаранию микроорганизмами**

Наиболее стойкие	Менее стойкие	Нестойкие
К-17 АС-8 МС-20П М-14ГБ МТ-16П АМГ-10 ВНИИ НП-50-1-4Ф ТС-14,5	МК-8 МК-8+10 % АКОР-1 ИПМ-10 МС-8П МС-8РК ТАП-15В ЦИАТИМ-210 ЦИАТИМ-221	МН-7,5У МН-7,5РК ГТЖ-22РК ПВК ЗЗ-Т ЛПИ-244 ВКС ЛЗ-31

водородных смазочных материалов, кроме приведенных в табл. 47.12, нестойкими являются технический вазелин, ВСХВ, солидол, ЛПИ-364, СПИ-10, ЖКБ. Малоустойчивы ЦИАТИМ-201, ЯНЗ-2, 1-13, ЦНИКОЛ-1, импортные ВР-44, МР-2-ЕР, ВС-3, АР-6. Из компонентов смазочных материалов интенсивно (на 90 ... 100 %) поражаются грибами и бактериями озокерит-70, церезин-80, окисленный петролатум, масла Б-ЗВ, СУ.

Из пораженных в естественных условиях умеренного климата смазочных материалов выделены *Trichoderma viride*, *Raecilomyces varioti*, *Cladosporium resinae*. В условиях тропического климата масла и смазочные материалы повреждаются следующими грибами: *A. niger*, *A. flavus*, *A. amselodami*, *P. brevicompactum*, *P. cyclopium*, *Chaetomium globosum*.

В процессе роста грибов изменяется консистенция смазочных материалов (они разжижаются), окраска, pH среды

Идентичные нефтепродукты обнаруживают различную степень биостойкости в зависимости от исходного сырья и особенностей технологии производства на данном заводе. Присутствие ароматических углеводородов в нефтепродуктах повышает их биостойкость. Постепенное удаление ароматических углеводородов в процессе очистки приводит к снижению биостойкости продукта.

При оценке биостойкости смазочных материалов, которые являются многокомпонентными системами, необ-

ходимо дифференцированно оценивать качество дисперсионной основы, дисперсной среды (загустителя) и соответствующих добавок. Жидкости, используемые в дисперсных средах отдельно или в смесях, по биостойкости подразделяются на несколько групп. Все кремнийорганические жидкости, независимо от химической природы, практически устойчивы к грибам и бактериям. Из углеводородных жидкостей биологически устойчивы только высокоароматизированные масла. Сложные эфиры, не соежащие бензольных колец, в разной степени неустойчивы. Биостойкость при введении в углеводородные масла 5... 50 % кремнийорганических жидкостей несколько возрастает.

Устойчивыми к биоповреждениям оказались полисилоксановые жидкости, например ПЖ-4. Термическая и термоокислительная стойкость этих веществ наряду с биостойкостью характеризуют перспективу использования композиций масел и смазочных материалов на их основе.

Микроорганизмы в нефтепродуктах обладают большой способностью приспосабливаться к различным условиям существования. Поэтому полностью уничтожить их каким-либо одним способом не удается, и защита от биоповреждений предусматривает комплекс мероприятий [5]: фильтрацию с использованием фильтров, вплоть до мембранных; центрифугирование; агломерацию с последующей фильтрацией; флотацию; применение ионообменных смол; электрогидравлическое осаждение; обработку ультрафиолетовым и рентгеновским излучением или ультразвуком; применение биоцидных присадок. Кроме этого, для защиты нефтепродуктов используют отмывание и стерилизацию емкостей для хранения и перевозки нефтепродуктов; меры по предупреждению застывания нефтепродуктов в емкостях и трубопроводах.

Наиболее эффективным методом является применение биоцидных присадок. Для защиты масел и смазочных материалов предложен ряд биоцидных препаратов (табл. 47.13 и 47.14).

Защитные концентрации присадок для смазочных материалов на порядок больше концентраций тех же препаратов для масел и топлив. Для пластичных смазочных материалов ЦИАТИМ-201, ЯНЗ-2, синтетического соли-

Таблица 47.13

**Эффективность противомикробных веществ
в составе различных масел**

Вещество	Концентрация в масле, %			
	трансформаторном	авиационном МС-20	моторном МТ-16л	дизельном Д-11
Пентахлорфенолят натрия	0,01	0,05	0,05	0,05
<i>n</i> -Нитрозодиметиланилин	0,01	0,07	0,07	0,10
<i>n</i> -Нитрозодиэтиланилин	0,01	0,07	0,07	0,10
Тетрахлор- <i>n</i> -бензохинон	0,01	0,01	0,01	0,03
1,2-Нафтохинон	0,01	0,03	0,03	0,05
2,3-Дихлорнафтохинон (фигон)	0,01	0,01	0,01	0,01
2-Хлор-3-этиламинонафтохинон-1,4	0,01	0,03	0,03	0,05
2-Ацетиламино-3-аминонафтохинон-1,4	0,01	0,05	0,05	0,07
9,10-Фенантренхинон	0,01	0,03	0,03	0,03
Салициланилид	0,01	0,07	0,07	0,07
Октадецилпиридиния хлорид	0,10	0,50	0,50	0,50
Ацетилпиридиния хлорид	0,10	0,50	0,50	0,50
5-7-Фенилпиразолидон-3	0,01	0,07	0,07	0,10
Метилфенидон	0,03	0,07	0,07	0,10

Таблица 47.14

Биоцидные присадки для защиты масел

Присадка	Концентрация, %	Примечание
8-Оксихинолин	0,01 ... 0,02	Противоокислительные присадки деактивирующего действия
5,7-Дибромоксихинолин	0,01 ... 0,07	
ЛЗ-23к (производное алкилксантогеновой кислоты)	0,01 ... 0,07	—
ПМС6 (сульфонаты бария и кальция)	0,01 ... 0,07	—
1-Фенилдиразиридон-3 (фенидон)	0,01 ... 0,05	Противоокислительная присадка, обладает противокоррозионными свойствами
Этиловый эфир антраниловой кислоты	0,50 ... 0,70	

дола эффективны присадки фignon, *n*-нитрозодиэтиланилин, 8-оксихинолин [3].

Для ингибирования микробных повреждений нефтепродуктов могут быть использованы сульфенамиды с пиперидиновой и морфолиновой группировками, содержащие в бензольном кольце как метильные группы, так и атомы хлора; алкиларилдисульфиды, содержащие в бензольном кольце метильные группы либо хлор, с бутиловым алкильным радикалом, карбалкоксиметилалкилсульфиды и карбалкоксиметиларилсульфиды в сочетании с дисульфидами; карбалкоксиметиламинометилсульфиды с морфолиновой и пиперидиновой группировками.

Большинство из этих соединений обладает также противокоррозионными и противоизносными свойствами и может быть использовано в качестве многофункциональных присадок к дизельным маслам. Кроме этого, смазочные материалы и масла защищают различными фунгицидами, например металлоорганическими ртуть- и олово-содержащими соединениями, трибутилоловооксидом (0,1 ... 0,5 %), а также гексилрезорцином (0,5 ... 1,0 %), дифениламиноом (0,1 ... 0,3 %).

47.3. Смазочно-охлаждающие жидкости

Смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ) — это многокомпонентные системы, содержащие минеральные масла, хлорированные углеводороды, осерненные и сульфохлорированные жиры, эмульгаторы, стабилизирующие присадки, ингибиторы коррозии и некоторые другие добавки, которые при определенных условиях окружающей среды (температура, рН) являются благоприятной средой для развития микроорганизмов.

Характерной микрофлорой, поражающей СОЖ, являются бактерии и грибы, окисляющие углеводороды, а также сульфатвосстанавливающие бактерии.

Микробы попадают в СОЖ с деталей станков, с изделий, с рук и одежды рабочих, с грунта, с водой, идущей на приготовление эмульсии, из атмосферы.

Присутствие в СОЖ бактерий в количестве 10^5 клеток в 1 мл еще не вызывает неблагоприятного эффекта. Количество бактерий, превышающее 10^7 клеток в 1 мл, приводит к изменениям запаха, цвета, вязкости, смазочной

способности, стабильности, противокоррозионных и других химических и эксплуатационных свойств СОЖ [4]. Неприятный запах придают амины и сероводород, образующиеся в результате жизнедеятельности микробов, прежде всего анаэробных и факультативно-анаэробных. Сульфиды металлов, образующиеся при участии бактерий, делают СОЖ темной. Продукты метаболизма бактерий (сульфиды, органические кислоты) вызывают появление пятен на железе, никеле, меди, молибдене, алюминии и других металлах. Присутствие большого количества бактерий повышает вязкость СОЖ; клетки бактерий и особенно грибов засоряют насосы, трубопроводы, образуют осадок в емкостях.

Разрушение микробами отдельных компонентов СОЖ приводит к расслоению эмульсии, увеличению трения при обработке металла. Присутствие микробов в СОЖ делает ее коррозионно-агрессивной. При этом водно-масляные эмульсии повреждаются преимущественно бактериями, восстанавливающими сульфаты до сероводорода, а синтетические жидкости — грибами и дрожжами. Полусинтетические СОЖ могут поражаться как грибами, так и бактериями. Сообщества бактерий вызывают более интенсивную коррозию, чем отдельные их виды. Развитие грибов приводит к снижению рН СОЖ до 3 ... 4.

Развитие микроорганизмов происходит в основном при хранении СОЖ или при остановках циркуляционных систем. Интенсифицируют жизнедеятельность микроорганизмов отсутствие аэрации и света, повышение температуры, попадание загрязнений — пыли, металлических частиц. Высокая жесткость воды (до 0,1 г/л в пересчете на карбонат кальция) также ингибирует рост микроорганизмов [5]. Поэтому необходимо исключить застаивание эмульсий в емкостях и трубопроводах, не допускать попадания в них металлической стружки и опилок, способствующих возникновению электрохимических процессов и образованию сероводорода. Борьбу с биоповреждениями эмульсий ведут термической обработкой, использованием гамма-излучений, пропусканием озона и паров иода. В качестве профилактических мероприятий применяют мойку и стерилизацию оборудования, вентиляцию помещений, поддержание температуры (0 ... 10 °С) и рН = 9 ... 9,5. Наиболее эффективным методом защиты

Таблица 47.15

Эффективность биоцидов в СОЖ

Препарат	Страна	Концентрация, %		
		Аэробы	Анаэробы	Грибы
Вазин	СССР	0,15	9,02	1,0
Формаид-10	СССР	0,15	0,03	0,1
Формаид-12	СССР	0,15	0,03	0,1
Формаид-13	СССР	0,15	0,03	0,3
Нитроцид-1	СССР	0,10	0,01	0,2
Нитроцид-2	СССР	0,10	0,1	0,2
Камцид-1	СССР	0,10	0,01	0,3
Камцид-5	СССР	0,25	0,01	0,5
ИХП-803	СССР	0,15	0,03	1,0
Фурацилин	СССР	0,01	0,01	—
Гексахлорофен	СССР	0,02	0,01	—
Пентахлорфенолят натрия	СССР	0,25	0,25	0,3
Grotan «ВК»	США	0,15	0,01	1,0
RV-1	США	0,10	0,01	1,0
RV-1	США	0,12	0,03	0,5
RV-1p	США	0,12	0,03	0,1
Bakzid	ФРГ	1,00	0,01	2,0
Di-Bactolan	ФРГ	0,25	0,12	—
Dodigen MS	ФРГ	0,12	0,05	—
Dodigen MS-1	ФРГ	0,07	0,02	—
Floracit G	Италия	0,15	0,03	1,0
Floracit AF/1	Италия	0,25	0,06	0,5
Floracit D/M1	Италия	0,40	0,06	1,0
H-3	Швей- цария	0,10	0,01	0,3

является применение биоцидных присадок. Перспективно создание новых биостойких СОЖ. Большое значение имеет исключение из состава СОЖ нитритов и сульфатов, являющихся питательной средой для микроорганизмов. Микроорганизмы в СОЖ быстро адаптируются к биоцидам, поэтому через 2...3 года их необходимо заменять.

Кроме высокой противомикробной активности, биоциды должны обладать растворимостью в СОЖ или воде, совместимостью с другими компонентами, термостабильностью, отсутствием неприятного запаха и раздражающего действия на кожу людей, долговременностью и

эффективностью действия при невысоких концентрациях. Получили промышленное применение в качестве таких биоцидов препараты, приведенные в табл. 47.15.

Наиболее эффективные разработанные в нашей стране присадки к СОЖ: вазин, вазин-ФД, формацид-13, камцид-5, ИХП-803, фурацилин и гексахлорофен. Эти присадки обеспечивают срок службы СОЖ 30 ... 50 дней. Использование биоцидов совместно с триланом повышает срок службы СОЖ в 2 ... 3 раза, а при применении его с формацидом-13 подавляет рост микроорганизмов в СОЖ до 6 мес [3].

За рубежом рекомендованы в качестве присадок к СОЖ замещенные *сим*-триазина, например 3,5-диметилтетрагидро-1,3,5-триазин-2-тион, который в сочетании с оксипиридинтионом защищает жидкости до 100 дней от грибов и бактерий. Эффективны для указанной цели также формальдегид и соединения, способные распадаться с его отщеплением при эксплуатации СОЖ.

Список литературы

1. Авакян А. З. Защита нефтепродуктов от биологического разрушения//Прикл. биохимия и микробиология. 1975, № 11. С 526—534.
2. Билай В. И., Коваль Э. З. Рост грибов на углеводородах нефти. Киев: Наукова думка, 1980. 340 с.
3. Бочаров Б. В. Защита от биоповреждений с помощью биоцидов//Актуальные вопросы биоповреждений. М.: Наука, 1983. С. 174—202.
4. Влияние микроорганизмов на физико-химические свойства СОЖ/ В. И. Качан, Т. А. Алпатьева, Л. П. Морозова и др.//Биологическое повреждение строительных и промышленных материалов. Киев: Наукова думка, 1978. С 130—131.
5. Литвиненко С. Н. Защита нефтепродуктов от действия микроорганизмов М. Химия, 1977. 144 с.
6. Микроорганизмы и низшие растения—разрушители материалов и изделий. М: Наука, 1979. С. 136—151.
7. Поражаемость смазочных масел микроорганизмами при хранении и эксплуатации/Е. Г. Торопова, Н. С. Егоров, Г. В. Матюша и др.//Актуальные вопросы биоповреждений. М.: Наука, 1983. С. 207—217.
8. Thomas A. R., Hill E. C. *Aspergillus fumigatus* and supersonic aviation. Survival. — Int. Biodeterior. Bull. 1977, v. 13, p. 1, p. 1—4.

Глава 48

Защита строительных материалов, стекла и оптических систем

48.1. Вяжущие материалы, бетон, камень

Воздействие микроорганизмов на строительные материалы зависит от их свойств, условий эксплуатации конструкций и типа сооружений. Опасность биоповреждений увеличивается в условиях повышенной влажности (табл. 48.1).

Объем биоповреждений микроорганизмами строительных материалов возрастает в теплые и влажные сезоны внутри санитарно-технических кабин (ванны, бани и т. п.), на предприятиях пищевой промышленности и в агропромышленных комплексах из-за загрязнений органическими веществами.

Отмечены значительные повреждения бетона со снижением механической прочности на сжатие и изгиб образцов после воздействия тионовых (10^5 клеток/мл), нитрифицирующих (10^7 клеток/мл) бактерий и СВБ (10^6 клеток/мл). Ассоциации микроорганизмов, включающие аммонифицирующие (10^8 клеток/мл), денитрифицирующие (10^5 клеток/мл) бактерии и СВБ (10^8 клеток/мл), разрушают бетон, содержащий ингибиторы коррозии. Предел прочности опытных образцов снижался до 83 ... 58 %.

Механическое удаление обрастаний грибами со стен и потолков, применение растворов формальдегида, гипохлорита натрия и других дезинфицирующих средств обес-

Таблица 48.1

**Влияние относительной влажности
на обрастание грибами гипсобетона, баллы**

Влажность, %	Длительность испытаний, мес.		
	0,5	1	2
60	0	0	0
80	2	2	3
100	2	3	4

печивает непродолжительную защиту [2]. Более эффективно применение 8-оксихинолята меди. Бицид прочно связывается с окрашенными и неокрашенными внутренними поверхностями помещений и предотвращает биоповреждение в течение 1,5 .. 2 лет.

Облицовочные материалы обычно повреждаются микроорганизмами, из которых наиболее активны *Aspergillus niger* и *A. flavus*. Степень повреждаемости 1 ... 3 балла. Поверхности облицовочных материалов на основе белого цемента, туфа, травертина и ракушечника вначале обрабатывали растворами алюмината натрия, бихромата калия, хлорида цинка, смеси буры и борной кислоты (1,5 : 1) и смеси хлорида цинка, сульфата меди и бихромата калия (1 : 1 : 1). Затем наносили метилсиликонат натрия в виде 2 %-ного водного раствора. Степень повреждаемости снизилась в 2 ... 3 раза. Наиболее эффективной оказалась обработка растворами, содержащими алюминат натрия и хлорид цинка. Отмечено увеличение водостойкости и механической прочности строительных материалов на 10 ... 50 % по сравнению с необработанными.

Для защиты строительных материалов и их компонентов от поражений микрогрибами предложено вводить следующие вещества: пентахлорфенолят натрия, ластанокс, трилан, хлорид N-цетилпиридиния.

Наибольшую эффективность показал ластанокс. Введение 0,02 .. 0,1 % его в шпатлевку, краску и гипсобетон обеспечивает долговременную защиту от обрастаний грибами. Разработаны необрастающие бетоны. Их готовят из сульфатостойкого цемента марок не ниже 400. Бицид вводят в виде 10 %-ного водного раствора. Концентрация бицида ластанокса на основе оловоорганического соединения 0,1 ... 0,3 %, катионного ПАВ — хлорида алкилбензилдиметиламмония — 0,2 ... 0,4 %. Срок защиты надводной части морских гидросооружений таким бетоном — до 20 лет, подводной части — до 10 лет.

Бактерицидные свойства вяжущим можно придать, если использовать в качестве заполнителя галоидированный кварцевый песок с развитой поверхностью. Такой песок не только стерилен (необработанный в 1 мл 10 %-ной взвеси содержит $6 \cdot 10^5$ бактерий), но и обладает бактерицидным действием.

Таблица 48.2

Минимальные ингибирующие концентрации биоцидов,
% от массы материала

Биоцид	Защищаемый материал						
	Шпатлевка «сугик»	Шпатлевка масляно-клеевая	Клей «та-лерга»	Мыловарный грунт	Водомаляная эмульсия	Олифа «ок-соль»	Водоэмульсионная смазка
Уксуснокислый цинк	>10	>10	—	—	—	—	—
Трилан	>0,5	1	1	1	—	—	>1
Нипагин	>2	—	4	>4	—	—	—
Ластанокс	—	1	0,01	0,01	0,1	0,5	0,1
N-Цетилпиридиния хлорид	—	>4	1	1	—	—	1
Дегмин	—	>4	2	2	—	—	>1
Довисил	—	>2	—	—	—	—	—
ПХФ	—	1	1	1	>1	—	1
ТБОО	—	—	—	—	>1	2	—
Бронил	—	—	—	—	1,5	—	1,5

За рубежом используют защитные покрытия из биостойкого цемента толщиной 10 мм. В качестве биоцида добавляют до 10 % тонко измельченного порошка меди, который с оксихлоридом магния образует оксихлорид меди — магния, обладающий фунгицидным и бактерицидным свойствами. Такие покрытия рекомендованы на сахарных, пивоваренных и других предприятиях.

Грибостойкую гипсовую и другие виды штукатурки можно получить, добавляя до 0,3 % оксифенила, фтористого натрия или оксихлорида цинка. В известковый раствор для придания биостойкости можно вводить до 2 % фтористого натрия. Появление грибов предотвращает ввод в побелочный раствор до 1 % кремнефторида натрия, сульфата меди или бензотриазола.

Биостойкость различных отделочных материалов можно повысить, применяя биоциды, минимальные концентрации которых для этой цели приведены в табл. 48.2.

Грибостойкость фрагментов стен, защищенных некоторыми биоцидами, показана в табл. 48.3.

Таблица 48.3

Оценка грибостойкости фрагментов стен, защищенных биоцидами (срок испытаний 6 мес.), баллы

Фунгицид	Концентрация, %	Защищаемый компонент стены						
		Гипсобетон		Шпатлевка масляно-клеевая		Смазка для металлических форм	Грунтовка	Краска
		а	б	в	г			
Ластанокс	0,05 0,1 0,2 1	— — — 0	4 4 0 —	— — — —	1 — 0 —	— — — —	— — — —	0 — — —
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{SiF}_6$	3+2 6+4 10+4	— — 4	— — —	— — 3	— — —	— — —	— 4 —	— — —
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{NaNO}_2$	0,2+1,3	—	1	—	—	—	—	—
БКК-3	0,5 5	4 —	— —	4 —	3 0	4 —	— —	— —
ПХФ Na	1 2	— —	— —	2 —	3 0	4 —	— —	— —
Бронил	3	—	—	—	—	—	—	0
Нитетрин	2	—	—	—	—	—	—	0

Условные обозначения: а — поверхность гипсобетонного блока пропитана биоцидным раствором; б — биоцид введен в процессе изготовления блока; в — заштатлеванная поверхность блока пропитана биоцидным раствором; г — биоцид введен в состав шпатлевки.

Наиболее эффективными являются ластанокс, пентахлорфенолят натрия и трилан [8].

Для защиты каменных стен от воздействия микроорганизмов, лишайников и водорослей рекомендуют использовать 0,5 ... 1 %-ный раствор салициланилида или пентахлорфенолята натрия.

Для повышения грибостойкости пробковых и резинопробковых композиций уплотнительных деталей, применяемых в условиях тропического и субтропического климата, предлагается использовать фтористый натрий и 0,5 ... 2 %-ный раствор салициланилида. Последний рекомендуется также вводить в ПВХ-пластикат, минерало-

Таблица 48.4

Фунгицидность гетероциклических производных мышьяка

Вещество	Концентрация, мл/л				
	1	10	50	75	150
10-Хлорфеноксарсин	—	—	—	—	—
10-Фенилфеноксарсин	+	+	+	+	—
10-Этилфеноксарсин	+	+	—	—	—
10,10-бис-(Феноксарсинил)оксид	+	—	—	—	—
трис-5,10-Дигидрофенарсазинилхлорид	+	+	—	—	—
10-Фтор-5,10-дигидрофенарсазин	+	+	—	—	—
10,10-бис-(5,10-Дигидрофенарсазинил)сульфат	—	—	—	—	—
трис-5,10-Дигидрофенарсазиниламин	+	+	—	—	—

Примечание. Знак «+» соответствует росту грибов, знак «—» — отсутствию роста грибов.

ватные и древесноволокнистые плиты, применяемые в строительных сооружениях.

Недостаточную при повышенной влажности грибостойкость строительных конструкций из арболита можно увеличить обработкой их гидрофобизирующими растворами кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 и эмульсией стеарата кальция.

Для повышения биостойкости ПВАД и материалов на их основе (клеи, краски, грунты—модификаторы коррозии и т. п.) рекомендуется использовать в качестве стабилизатора ПВС, а в качестве пластификатора ДБФ. В ПВА-полимеры целесообразно также вводить дополнительно фунгицидные вещества, относящиеся к различным классам: четвертичные аммониевые соединения, олово- и ртутьсодержащие органические вещества, производные фенолов, диаминов, бор- и хромсодержащие соли. Наиболее эффективны катапин, бихромат аммония, 3-н-бутилловохлорид, латекстрибутиловометаакрилата АГП-10, этоний, ионол, гексаметилендиамин в концентрациях 0,025 ... 1,3 % по массе. Промышленный выпуск модифицированных ПВА-полимеров с указанными добавками дал экономический эффект [1].

Высокая фунгицидная активность гетероциклических соединений мышьяка (табл. 48.4) позволила рекомендовать их для защиты ПВАД от повреждений грибами [7].

48.2. Силикатные материалы

Микроорганизмы способны повреждать силикатные материалы. Наряду с внедрением мицелия гриба в субстрат происходит образование органических кислот, которые взаимодействуют с ионами щелочных металлов. Степень повреждения строительных материалов зависит от их физико-химической природы и входящих компонентов. Силикатные материалы содержат оксиды химических элементов, достаточно широко представленных в таблице Д. И. Менделеева. При биоповреждениях наблюдается снижение рН водных вытяжек в результате образования органических кислот — молочной, щавелевой, уксусной, винной, яблочной и др. (табл. 48.5).

Анализ табл. 48.5 показывает, что степень поражения оксида зависит от положения в периодической системе элемента, его образующего. Биостойкость оксидов элементов основных подгрупп 2 ... 4-й групп возрастает сверху вниз с увеличением порядкового номера, а биостойкость оксидов *d*-элементов IV периода убывает по мере застройки

Таблица 48.5

Биостойкость оксидов и изменение рН при воздействии микроорганизмов

Оксид	Оценка, баллы	рН		Оксид	Оценка, баллы	рН	
		до повреждения	после повреждения			до повреждения	после повреждения
Магния	1	10,61	10,25	Титана	2	7,60	7,36
Кальция	0	12,15	11,95	Хрома	3	9,36	8,30
Бария	0	13,21	13,05	Железа	5	7,90	6,10
Бора	1	9,20	9,17	Кобальта	3	7,57	6,76
Алюминия	0	9,74	8,06	Никеля	2	8,07	8,06
Кремния	4	7,50	5,30	Цинка	1	7,70	7,10
Олова	1	7,26	6,25	Свинца	1	10,60	10,50

Таблица 48.6

**Повреждаемость грибами гидрофобизированных
силикатных материалов**

Кремнийорганическое покрытие	Оценка, баллы
Негидрофобизированное	5
$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$	3 ... 4
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OH})_2\text{ONa}$	2 ... 4
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{SiHO})_n$	1
$[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$	3 ... 4
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n$	4 ... 5
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	5

d-подуровня до Fe (*d*⁸) и начинает монотонно возрастать по мере дальнейшей застройки до Zn (*d*¹⁰). Таким образом, исходя из химической природы строительного материала, возможно прогнозирование его биостойкости.

Повреждения зависят от содержания в материале Al_2O_3 , устойчивого к действию грибов. Введение кремнийорганических гидрофобизаторов позволяет повысить биостойкость поверхности щелочных алюмосиликатов. По интенсивности защитного действия их можно разделить на три группы.

1. Cu, Zn, Cd, Hg, Va, Cr, Co снижают степень повреждения до 1-го балла; гидрофобные свойства модифицированных материалов ухудшаются незначительно.

2. Ag, Ti, Sn, Pb, Mo, Ni — их защитное действие несколько ниже.

3. Mn, Fe, Al снижают биостойкость [3].

Кремнийорганические защитные покрытия повышают стойкость силикатных материалов к повреждению грибами в разной степени (табл. 48.6).

Основные виды грибов, поражающих алюмосиликатные материалы: *Trichoderma viride*, *Aspergillus niger*, *A. flavus*, *Penicillium cyclopium*.

Один из перспективных способов защиты кремнийорганических соединений от действия микроорганизмов — введение в состав покрытий бицидных веществ. Разработаны способы получения олово- и ртутькремнийорганических соединений, обладающих высокой фунгицидной активностью [6].

48.3. Ситаллы

Ситаллы представляют собой класс неорганических материалов, получаемых кристаллизацией стекла и состоящих из различных композиций ситаллов и других соединений (свинцсиликаты, цинксиликаты, боросиликаты, алюмофосфаты, фосфаты, свинецбораты и др.). Несмотря на присутствие труднодоступных для микробов или токсичных добавок, при длительном хранении или эксплуатации, особенно в условиях тропического климата, они повреждаются грибами *A. niger*, *A. flavus*, *P. Cyclospium*, *Pestalotia pezizoides*. Степень поражения зависит от дефектов, образующихся при обработке материалов (табл. 48.7) [5]. Добавки в состав ситаллов оксидов свинца, олова и ниобия не влияют на стойкость материалов к грибам. Введение оксида ванадия повышает грибостойкость незначительно. Присутствие в составе ситалла оксидов кобальта и меди (до 1 % по массе) полностью защищает образцы от воздействия грибов.

Таблица 48 7

Биостойкость ситаллов по отношению к грибам

Ситалл	Грибостойкость, баллы	Ситалл	Грибостойкость баллы
СА-3	1	С-10	0 ... 1
КУ-37	1 ... 2	Ц-5	3
КП-10	1	С-8	2 ... 3
КП-15	1		2 ... 3

Примечание. Для заражения использовали *A. niger*, *A. terreus*, *Tr. ligninum*.

48.4. Стекло и оптические системы

При воздействии микроорганизмов повреждаются стекла и оптические системы. При росте грибов на поверхности просветляющих покрытий резко снижаются оптические свойства линз. Биостойкость стекол также зависит от их химического состава. Силикатные стекла характеризуются достаточно высокой биостойкостью; потеря их массы в культуральных жидкостях микрогрибов 0,02 ... 0,06 %. Фосфатные стекла обладают меньшей стойкостью;

потеря массы — от 0,4 % до полной деструкции. Биостойкость стекол снижается в зависимости от входящего в их состав окисла металла в ряду окись магния, кальция, бария, стронция, цинка. Цинксодержащие стекла не рекомендуется использовать в изделиях, предназначенных для эксплуатации в зонах теплого, влажного климата. Введение в состав стекол оксидов лития, свинца, олова и молибдена повышает их биостойкость. Аналогичный эффект достигается введением окислов редкоземельных металлов (эрбия, иттербия, гольмия, европия, самария). Количество введенных окислов должно быть более 1 %.

Оптические изделия помимо стекол включают разнообразные материалы (полимеры, металлы, эмали, лакокрасочные покрытия, клеи, смазочные материалы), а перечень упаковочных материалов для хранения и транспортирования оптических приборов включает кожу, нитки, пряжу, бумагу, картон, дерево. Все эти материалы могут подвергаться повреждению грибами. Мицелий грибов не только покрывает поверхность оптических деталей, но и способен разрушать их поверхностный слой. Поражение стекла может быть и косвенным, когда оптическое стекло в приборе становится непригодным вследствие распространения на его поверхности гиф гриба, растущих на других субстратах (клеях, коже, резине и т. п.).

Грибы, вызывающие поражения оптических стекол, составляют особую экологическую группу, характерной особенностью которой является рост на несодержащем влагу субстрате в условиях пониженной влажности воздуха. Эти грибы названы тонофильными. Клетки этих грибов отличаются крайне высоким осмотическим давлением. Они растут на средах, имеющих большую ионную силу, например содержащих 8 ... 20 % NaCl. Среди грибов, вызывающих повреждения оптического стекла, описаны *A. Versicolor*, *A. glaucus*, *A. flavus*, *A. penicilloides*, *A. tonophilus* [4].

Защита оптических систем от биоповреждений предусматривает стерилизацию внутренних полостей радиацией, введение внутрь приборов влагопоглотителей, систематическую очистку поверхностей, а также использование различных фунгицидов.

Эффективны органические соединения ртути, из которых натрийтисалицилат этилртути (мертиолат)

обладает летучестью. Нанесение его из расчета 0,1 ... 0,3 % на внутреннюю поверхность оптических приборов обеспечивает их защиту в условиях тропиков. Недопустим при этом контакт мертиолата с алюминиевыми сплавами из-за его высокой коррозионной активности.

Оловоорганические соединения, параформальдегид, *o*-нитрофенол, *n*-хлорфенилизотиоцианат, роданистый метилен, гексилрезорцин, дифтординитробензол, динитрофтортолуол также достаточно эффективны для защиты оптических систем.

Разработан метод защиты оптических деталей от грибов созданием на поверхности стекла фунгицидного слоя, препятствующего прорастанию спор грибов. Он образуется путем обработки оптических стекол в бензольном растворе винилтрихлорсилана и метанольном растворе уксуснокислой ртути и представляет собой молекулярный слой β -метокси- α -ацетоксимеркуратсилоксана, химически связанный со стеклом и сохраняющий биоцидные свойства до 2 лет. Аналогичное действие оказывает обработка поверхности оптического стекла 2-циклопропил-1-трихлорсилилпропаном и уксуснокислой ртутью.

Другим методом защиты оптических деталей и приборов от воздействия грибов является применение хромата циклогексиламина и бактерицидного волокна — летила. Хромат циклогексиламина наносится на бумагу, которая помещается внутрь оптического прибора в непосредственной близости к оптическому стеклу. Летила помещают в футляры, упаковки и непосредственно на оптические стекла. Обеспечивается защита стекла от повреждения грибами свыше 5 лет. Летила защищает также кожу, лакокрасочные покрытия, полимерные материалы и металлы. Из летила возможно изготовление войлока, фетра, ткани, бумаги, картона, которые применяют в качестве вспомогательных материалов, контактирующих с оптическими деталями.

Список литературы

- 1 **Биоповреждения.** Сб докладов второй Всесоюзной конференции по биоповреждениям Горький: Наука, 1981 Ч. 1. 135 с.
- 2 **Бочаров Б. В.** Защита от биоповреждений с помощью биоцидов//Актуальные вопросы биоповреждений. М.: Наука, 1983. С. 198—201.

3 **Микробная** коррозия и ее возбудители/Е. И. Андреюк, В. И. Билай, Э. З. Коваль, И. А. Козлова Киев: Наукова думка, 1980. 285 с.

4. **Родионова М. С., Березниковская Л. В.** Поражаемость оптических деталей некоторыми плесневыми грибами//Микология и фитопатология 1976 Т. 10. № 4. С 282—287

5 **Рост** плесневых грибов на стеклокристаллических материалах/Т. С. Бобкова, З. Г. Бессмертная, Л. Н. Чекунова, И. В. Злочевская//Микология и фитопатология. 1979. Т. 13. № 2. С. 122—126.

6 **Фунгицидная** активность новых типов кремнийорганических соединений/М. Г. Воронков, А. Т. Платонова, Л. В. Оргильянова//Микроорганизмы и низшие растения — разрушители материалов и изделий М. Наука, 1979. С. 128—130

7. **Химические** средства защиты от биокоррозии. Уфа: Наука, 1980 Ч 1, 2. 308 с.

8 **Чекунова Л. Н., Бобкова Т. С.** О грибоустойкости материалов, используемых в жилищном строительстве, и мерах ее повышения//Биопреждения в строительстве. М.: Стройиздат, 1984. С. 308—316.

Глава 49

Защита радиоэлектронного оборудования

49.1. Электроизоляционные материалы

Развитие микроорганизмов на электроизоляционных материалах ухудшает их диэлектрические свойства. Образование грибов на поверхности материалов из-за высокого содержания влаги в клетках грибов (до 90 %) приводит к замыканиям токоведущих проводов. Продукты метаболизма грибов (ферменты и органические кислоты) снижают сопротивление и напряжение пробоя, увеличивают тангенс угла диэлектрических потерь. Наиболее неустойчивы к воздействию грибов провода типа БПВЛ, широко используемые в радиоэлектронной аппаратуре. Они имеют поливинилхлоридную (ПВХ) изоляцию, покрытую оплеткой из хлопчатобумажной пряжи, пропитанной нитроцеллюлозным лаком [7]

Такая изоляция под действием грибов изменяет внешний вид, появляются пигментные пятна, обесцвечивание, потускнение, изъязвление поверхности, ухудшаются физико-механические, химические и электрические свойства.

Защитить провода типа БПВЛ от воздействия влаги и микроорганизмов можно путем улучшения фунгицидных

3 **Микробная** коррозия и ее возбудители/Е. И. Андреюк, В. И. Билай, Э. З. Коваль, И. А. Козлова Киев: Наукова думка, 1980. 285 с.

4. **Родионова М. С., Березниковская Л. В.** Поражаемость оптических деталей некоторыми плесневыми грибами//Микология и фитопатология 1976 Т. 10. № 4. С 282—287

5 **Рост** плесневых грибов на стеклокристаллических материалах/Т. С. Бобкова, З. Г. Бессмертная, Л. Н. Чекунова, И. В. Злочевская//Микология и фитопатология. 1979. Т. 13. № 2. С. 122—126.

6 **Фунгицидная** активность новых типов кремнийорганических соединений/М. Г. Воронков, А. Т. Платонова, Л. В. Оргильянова//Микроорганизмы и низшие растения — разрушители материалов и изделий М Наука, 1979. С. 128—130

7. **Химические** средства защиты от биокоррозии. Уфа: Наука, 1980 Ч 1, 2. 308 с.

8 **Чекунова Л. Н., Бобкова Т. С.** О грибостойкости материалов, используемых в жилищном строительстве, и мерах ее повышения//Биоповреждения в строительстве. М.: Стройиздат, 1984. С. 308—316.

Глава 49

Защита радиоэлектронного оборудования

49.1. Электроизоляционные материалы

Развитие микроорганизмов на электроизоляционных материалах ухудшает их диэлектрические свойства. Образование грибов на поверхности материалов из-за высокого содержания влаги в клетках грибов (до 90 %) приводит к замыканиям токоведущих проводов. Продукты метаболизма грибов (ферменты и органические кислоты) снижают сопротивление и напряжение пробоя, увеличивают тангенс угла диэлектрических потерь. Наиболее неустойчивы к воздействию грибов провода типа БПВЛ, широко используемые в радиоэлектронной аппаратуре. Они имеют поливинилхлоридную (ПВХ) изоляцию, покрытую оплеткой из хлопчатобумажной пряжи, пропитанной нитроцеллюлозным лаком [7]

Такая изоляция под действием грибов изменяет внешний вид, появляются пигментные пятна, обесцвечивание, потускнение, изъязвление поверхности, ухудшаются физико-механические, химические и электрические свойства.

Защитить провода типа БПВЛ от воздействия влаги и микроорганизмов можно путем улучшения фунгицидных

свойств любого из составляющих изоляции провода, т. е. вводя биоциды в ПВХ-пластикат, пропитывающий состав хлопчатобумажной оплетки, а также в лак покрытия. В качестве биоцидов возможно использование изопрропил-меркурхлорида, трифенилацетата свинца, трибутил-оловохлорида, триэтилоловосульфида [3]. Эти соединения целесообразно вводить в ПВХ-пластикат. Они одновременно являются свето- и термостабилизаторами.

Для повышения фунгицидных свойств хлопчатобумажных тканей применяют 8-оксихинолят меди, трихлорметилтиоамид фталевой и тетрагидрофталевой кислот (каптан и фталан), трилан, метиловый эфир 2-бензиленидазолкарбаминовой кислоты, салициланилид или цинк-салициланилид в сочетании с оксидифенилом.

Во время хранения и перевозок для временной защиты от влаги и загрязнений металлов, покрытий и ПВХ-пластикатов рекомендованы легкосъёмные составы на основе бутадиекарбоксилатного латекса БК-6 «Карболатс», на основе поливинилбутиральной смолы «Плезар» (ТУ 38 УССР 2-01-245—76) [8].

Перспективным средством для защиты проводов, имеющих латексную оплетку, от воздействия влаги и микроорганизмов является применение электроизоляционного лака на основе полиакрилатов, полиуретанов, полисилоксанов, полиамидов вместо этилцеллюлозного лака. Они содержат в своем составе бензотриазол в количестве 0,1 ... 1 % [2]. Хлопчатобумажную оплетку проводов необходимо заменить на комбинированную из стеклянных и капроновых нитей.

У пресс-материалов АГ-4С, К-18-2, АГС, ЛСК значительное уменьшение напряжения пробоя наблюдалось в местах, которые поражены грибами. В отдельных случаях оно уменьшалось в 3 ... 5 раз. Электросопротивление полимеров начинает резко снижаться в момент интенсивного прорастания мицелия [1]. Значительно ухудшались диэлектрические характеристики (снижение сопротивления изоляции и увеличение тангенса угла диэлектрических потерь) под действием грибных метаболитов у тест-плат из стеклотекстолита, используемого в радиоизмерительной аппаратуре. Присутствие грибов на поверхности некоторых радиоэлектронных изделий приводит к преждевременному выходу их из строя. Микросхемы при

этом имеют 30 ... 50 % отказов по стабильности входных и выходных напряжений, а транзисторы до 100 % — по всем электрическим параметрам [4]. При внешнем осмотре приборов наблюдается повреждение грибами поверхности корпусов микросхем, потускнение пластмасс, коррозия контактов. Особенно интенсивно повреждаются транзисторы, коррозия контактов которых приводит к их полному разрушению [6].

Для защиты от биоповреждений печатных плат из стеклотекстолита СФ и СФН применяют лаки УР-231 и ФЛ-582 с добавками фторида натрия, катапина, мертиолата, ТБФА, дибутилмалеината, ластанокса, взятых в количестве 0,25 ... 2 % по массе.

49.2. Штепсельные разъемы, печатные платы и другие узлы

Установлено, что 0,5 % отказов в радиоэлектронной аппаратуре связано с воздействием биологической среды. Наиболее часто поражаются микроорганизмами следующие узлы и детали: оплетки и нитки, в том числе пропитанные электроизоляционным лаком, прокладки из фибры, войлока, фетра, картона, резинотехнические изделия, полимеры, лакокрасочные и металлические (цинковые, кадмиевые) покрытия, олово в местах пайки, детали и узлы из алюминиевых и магниевых сплавов (Д16Т, ДС-16Т, АОМ, МА2-1, АМг, АМц, МА-12, АВМ) и из стали (марки 10, 45, 40, 30ХГСА). В биоценозах большое значение имеют грибы. Их рост приводит к перегреву, резкому снижению сопротивления и пробое изоляции, нарушению герметичности, повышению влажности внутри прибора, нарушению контакта в результате окисления или их замыкания в результате образования электропроводящих мостиков, изменению товарного вида изделия, разрушению покрытий и других неметаллических материалов. Разрастание мицелия гриба внутри приборов может влиять на характеристики электромагнитного поля электронной схемы.

Для защиты металлов, входящих в изделия РЭО, от атмосферной коррозии применяют хромат циклогексил-амина, ингибированную бумагу, пропитанную *метанитробезоатом* гексаметиленмина совместно с пента-

Эффективность защиты РЭО ингибиторами

Ингибитор	Обра- стание, баллы	Корро- зия, %	Ингибитор	Обра- стание, баллы	Корро- зия, %
ИФХАН-1	1	0,5	КЦА	0	0
НДА	0	0	УНИ	0	0
ХЦА	0	0	БН	0	0,5

хлорфенолом. Целесообразно применять гидрофобизирующие жидкости ГКЖ-136-41, «Силтан Д», ЭП-730, в которые вводится паранитрофенол, а также использовать анодирование, оксидирование, эматалирование, хромирование с дополнительной обработкой покрытий ингибиторами-биоцидами. Обнаружена фунгистатическая активность некоторых других ингибиторов атмосферной коррозии металлов, которые можно применять в качестве фунгистатиков для защиты РЭО от воздействия плесневых грибов (табл. 49.1) [5].

Значительной фунгистатичностью, кроме того, отличаются бензальдегид и его производные; галогенидные производные; уротропин, бензотриазол, глицидол пиперидина, диамин, пирокатехин; некоторые соли: натрия, калия, аммония; полиэтиленимин и его производные; поливинилпирролидон и его производные; полимерные соли мертиолата; полимерный комплекс катапина АВ; полиметилenguанидины; продукты полимеризации полиэтиленимина с акриловой, метакриловой и N-акрилмалеамовой кислотами; 2,3,5-производные 1,4-нафтохинона [2].

По защите РЭО от биоповреждений рекомендуются следующие мероприятия.

При изготовлении изделий необходимо осуществлять выбор материалов с учетом их биостойкости; вводить биоциды в малостойкий материал (например, в лакокрасочные покрытия); соблюдать санитарно-гигиенические нормы, предотвращающие загрязнение материалов спорами и мицелием грибов.

При эксплуатации рекомендуются герметизация аппаратуры с сухим воздухом или инертным газом внутри;

работа аппаратуры в помещении с кондиционированным воздухом; регулярная замена осушителя внутри частично герметизированного кожуха; периодическая и тщательная очистка аппаратуры; создание воздушных потоков достаточной скорости; применение биоцидов.

Список литературы

1. Белоконь Н. Ф., Татевосян Е. А., Филатов И. С. Влияние биокоррозии на некоторые свойства пластических масс//Пластические массы. 1972. № 7. С. 69—71.
2. Герасименко А. А. Защита машин от биоповреждений. М.; Машиностроение, 1984. 112 с.
3. Защита ПВХ-материалов от действия плесневых грибов путем введения фунгицидных добавок/В. М. Линовичкая, Л. Н. Курчанова, А. А. Анисимов и др //Первая Всес. конф. по биоповреждениям. М.: Наука, 1978. с 35
4. Ильичев В. Д., Бочаров Б. В., Горленко М. В. Экологические основы защиты от биоповреждений М.: Наука, 1985. 262 с.
5. Каневская И. Г. Биологическое повреждение промышленных материалов. Л.: Наука, 1984 232 с.
6. К вопросу о выделении микрофлоры при исследовании биоповреждений радиоэлектронных изделий/А. А. Анисимов, В. Ф. Смирнов, М. С. Фельдман и др //Методы выделения и идентификации почвенных микромицетов-биодеструкторов. Вильнюс. Изд-во АН Лит ССР, 1982. С. 14—18.
7. Ковалева С. Е., Гришкан И. Б., Иванова А. М. Грибы, заселяющие полимерные материалы//Микология и фитопатология. 1980. Т. 16. № 5 С. 414—419.
8. Лебедева Н. Н., Шипов В. С. Латексный состав «Карболатс» для временных снимающихся покрытий//Лакокрасочные материалы и их применение. 1980. № 4. С 62.

VIII

Часть

ЗАЩИТА ОТ БИОПОВРЕЖДЕНИЙ МАКРООРГАНИЗМАМИ

Глава 50

Защита от повреждений млекопитающими

50.1. Особенности повреждений

Деятельность человека вносит большие изменения в окружающую среду. При этом усиливаются контакты животных с разнообразными машинами, оборудованием и сооружениями. Появляясь в природной среде, эти объекты становятся частью биоценоза, и животные могут их осваивать для своих нужд (рис. 50.1). В частности, млекопитающие могут использовать их при строительстве убежищ или как места гнездования, могут повреждать при поисках пищи, миграциях или в результате роющей деятельности. Наибольший ущерб причиняют грызуны, а также олени и крупный рогатый скот. Эти млекопитающие повреждают кабель и провода, проложенные по поверхности земли. Зайцы обгрызают изоляцию, парнокопытные повреждают кабель копытами при передвижении и пастбые. Известны случаи повреждения трубопроводов

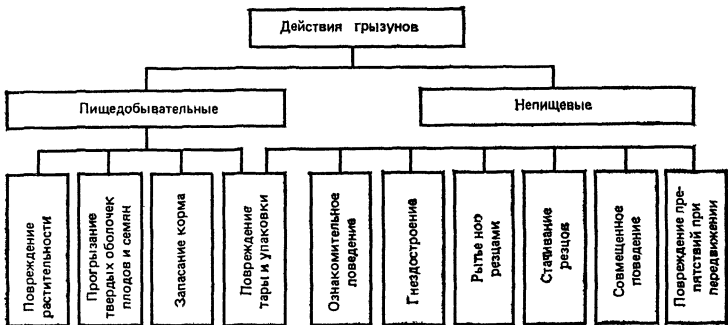


Рис. 50.1. Действия грызунов, приводящие к биоповреждениям

северными оленями на Аляске в местах пересечения их миграционных путей с трассой.

Грызуны наносят большой вред, повреждая различные приборы, тару и упаковку, теплоизоляционные материалы, резинотехнические изделия, пленки, трубки, кабель и многое другое, находящееся в эксплуатации и хранящееся на складах. Они прогрызают отверстия в стенах и полу зданий, разрушают вследствие своей роющей деятельности насыпи оросительных сооружений, дамбы.

Большую опасность представляет проникновение грызунов в здания электростанций, тяговых подстанций метрополитена, в самолеты и другие технические устройства, шахты и тоннели подземных коммуникаций. Здесь повреждение грызунами кабеля, труб, узлов или деталей приводит к авариям, пожарам и человеческим жертвам. Кроме того, аварии на электроподстанциях вызывают нарушение связи, движения транспорта, остановку работы предприятий. Ликвидация последствий этих аварий занимает много времени и требует больших расходов. Повреждение упаковки, нарушение ее герметичности может привести к порче приборов и т. п. Помимо прямого уничтожения сырья, материалов, изделий грызуны загрязняют их экскрементами, шерстью. Таким образом, защита от повреждений является частью проблемы надежности оборудования. Необходимые меры защиты следует применять даже при низкой вероятности биологических повреждений.

Опасность повреждения изделий и материалов неодинакова в разных природных зонах. Она определяется видовым составом млекопитающих данной зоны, их численностью, а также возможностью контакта животных с изделиями и механизмами.

Наименьшая опасность существует в зоне тундры и лесотундры. Здесь встречается северный олень, а из грызунов — лемминги и полевки. В этой зоне возможно повреждение кабеля, проложенного на поверхности, а также на складах, в жилых и производственных постройках.

В лесной зоне обитают разные наземные млекопитающие. Наибольшую опасность здесь могут представлять кабаны, зайцы и грызуны. Повреждения, наносимые ими, аналогичны относящимся к предыдущей зоне.

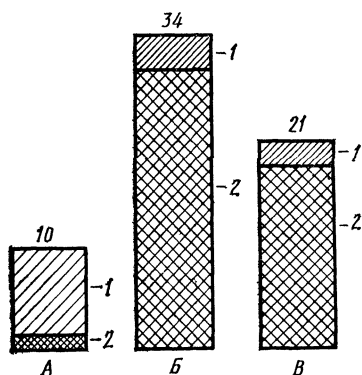


Рис. 50.2. Число видов грызунов — вредителей кабеля в разных ландшафтных зонах:

1 — слабый вред, 2 — сильный вред, А — лесная зона, Б — степь, В — пустыня и полупустыня

Лесостепь и зона степей представляют одну из самых благоприятных территорий для обитания большого числа видов грызунов, ведущих интенсивную деятельность. Здесь обитают суслики, сурки, тушканчики, не-

сколько видов хомяков, полевки, слепушонки, слепцы, цокоры и др. Численность грызунов может быть очень высокой (рис. 50.2). Так, число поселений сусликов достигает 30 ... 40 на 1 га, а число нор слепца—12 ... 16 на 1 км маршрута. Возможны повреждения наземных и подземных линий связи, всех типов складов, жилых и производственных построек.

Зона пустынь и полупустынь по характеру обитания и интенсивности роющей деятельности грызунов сходна с предыдущей, так как на песчаных и глинистых почвах пустынь обитают многие грызуны, роющие норы с разветвленной и сложной системой ходов. Наиболее многочисленны суслики, песчанки, тушканчики, хомяки, пластинчатозубая и туркестанская крысы. Причиняемый вред аналогичен отмечаемому в степной зоне.

Помимо этого во всех природных зонах значительный вред материалам и изделиям могут наносить домовая мышь, серая и черная крысы.

50.2. Повреждение изделий грызунами

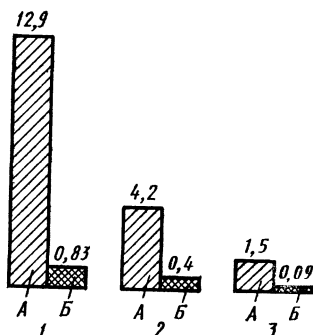
Возможность повреждения грызунами изделий определяется их назначением, конструкцией и эксплуатационными особенностями.

Транспортные средства, возимые и самоходные агрегаты и установки во время эксплуатации повреждаются грызунами редко. При длительных стоянках или хранении

Рис. 50.3. Повреждение грызунами пенопласта ФК-40 (потеря массы за 24 ч, %):

А — без покрытия, Б — с эпоксидным покрытием, 1 — серая крыса, 2 — лесная мышь, 3 — домовая мышь

в местностях, заселенных грызунами, повреждения возможны, если грызуны смогут проникнуть внутрь. В этих случаях повреждаются электропровода, резиновые прокладки, шланги и трубки, обивка сидений и кабин, чехлы и т. п.



Стационарные энергетические, технологические и информационные машины и их коммуникации повреждаются при заселении помещений грызунами. Наиболее подвержены повреждениям коммуникационные системы (кабель, провода, шланги и т. п.). В ЭВМ грызуны повреждают электронные детали (монтажные схемы) полагают, что ЭВМ могут привлекать грызунов ультразвуком определенной частоты (24 кГц), который появляется во время работы. При длительном хранении приборов на складах возникает опасность повреждений грызунами упаковки и нарушения ее герметичности.

Грызуны повреждают строительные и теплоизоляционные материалы, в том числе плиты с прослойкой из пенопласта, в которых выгрызают ходы, составляющие 30 ... 40 % объема пенопласта, что приводит к потере теплоизоляционных свойств (рис. 50.3). Повреждают также отделочные материалы (обои, линолеум, пластик). Отмечены случаи прогрызания крысами цемента, шлакобетона и др.

Кабель в резиновых и пластмассовых оболочках повреждается в зависимости от его диаметра и вида грызунов. Крысы и крупные песчанки повреждают кабель диаметром до 30 мм (перегрызают кабель диаметром до 17 мм). Отмечены повреждения серой крысой кабеля в резиновой оболочке диаметром 60 мм. Мыши и полевки повреждают провода и кабели диаметром до 15 мм. Чаще всего повреждается кабель, проложенный под землей. Отмечены случаи повреждения кабеля и проводов, проложенных на поверхности земли, бобрами, полевками и песчанками.

50.3. Стойкость материалов к воздействию грызунов

Решающими факторами стойкости материалов к воздействию грызунов является их твердость и вязкость. Вязкие материалы (заливки, замазки) грызуны не повреждают. Препятствуют повреждению гладкая поверхность и отсутствие выступов, щелей и отверстий. Пористая, шероховатая поверхность материала способствует повреждениям. Это хорошо иллюстрируют опыты с исследованием стойкости газонаполненных пластмасс. Для этих материалов получены также данные о зависимости интенсивности повреждения от их «кажущейся» плотности: чем меньше плотность, тем больше потеря массы (рис. 50.4). Грызуны повреждают древесину, бумагу и картон, ткани из различных волокон, нетканые материалы, резины, газонаполненные пластмассы, полиэтилен, поливинилхлорид и др.

Стойкость лакокрасочных покрытий (ЛКП) зависит от адгезии самого ЛКП к окрашиваемой поверхности и устойчивости подложки. Неустойчивую подложку (древесину, пенопласт, ткань) грызуны повреждают вместе с ЛКП. При плохой адгезии они повреждают лакокрасочное покрытие, обнажая подложку. Наиболее устойчивы к повреждению материалы на основе эпоксидных смол (стеклотекстолиты, пресс-материалы, компаунды и др.). По данным испытаний методом «принуждения» (ГОСТ 9.057—75) составлена табл. 50.1.

50.4. Защита от повреждений грызунами

Непосредственные способы защиты материалов не разработаны в достаточной степени. Для предупреждения повреждений необходимо принимать меры на всех этапах изготовления, хранения и эксплуатации изделий и сооружений. Защита изделий должна включать конструкцион-

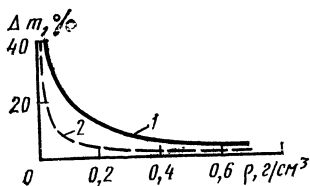


Рис. 50.4. Зависимость интенсивности повреждения грызунами пенопластов от их плотности:

1 — крысы; 2 — мыши и полевки

Таблица 50.1

Стойкость материалов к повреждению грызунами и термитами

Материал	Стойкость		
	Крупные грызуны	Мелкие грызуны	Термиты
<i>Материалы и изделия на основе природных органических продуктов:</i> растительного происхождения	нс нс	нс нс	нс нс
<i>Материалы и изделия на основе природных минеральных продуктов</i> из минеральных расплавов из стеклянного волокна асбестовые	с нс нс	с нс нс	с с нс
<i>Металлоизделия:</i> проволока фольга свинцовые оболочки алюминий и его сплавы (типа АМгб)	с с нс нс	с с нс нс	с с нс с
<i>Материалы синтетические:</i> полиэтилен высокого давления полиэтилен низкого давления винипласт пластикат флоропласт-4 полистирол стекло органическое полиамиды (марки 6, 12, 610) поликарбонаты смолы и компаунды эпоксидные	нс нс нс нс нс нс нс нс с нс/с	нс нс нс нс нс нс с/нс нс с с/нс	с/нс с с с/нс с с с с с с
<i>Пластмассы газонаполненные</i>	нс	нс	нс
<i>Резины и эластомеры:</i> эбонит резины литые резины пористые и губчатые	нс нс нс	нс нс нс	с с/нс нс
<i>Герметики</i> <i>Синтетические волокна</i> <i>Кожки искусственные</i>	нс нс нс	нс нс нс	с/нс нс нс

Продолжение табл. 50.1

Материал	Стойкость		
	Крупные грызуны	Мелкие грызуны	Термиты
<i>Пластики слоистые (бумажно-слоистые, текстолиты, асботекстолиты):</i>			
без покрытия	с/нс	с/нс	с
фольгированные	с	с	с
стеклотекстолиты	с	с	с
<i>Покрывтия лакокрасочные:</i>			
на металле и стеклопластике	с/нс	с/нс	с
на древесине	нс	нс	с/нс
на пенопласте и тканях	нс	нс	нс
<i>Изделия кабельные:</i>			
проводники неизолированные медные и из медных сплавов	нс	с	с
провода и кабели в металлической трубе	с	с	с
кабели, бронированные стальными лентами	с	с	с
кабели и провода в оплетке стальной проволокой	с/нс	с	с
то же, в оплетке медной проволокой	нс	с/нс	с
кабели и провода в неметаллической оболочке из пропитанной пряжи	с	с	с
кабели и провода в пластмассовой и резиновой оболочках	нс	нс	с/нс
провода сопротивления, изолированные эмаль-лаком	нс	нс	нс
провода и шнуры с волокнистой изоляцией или оболочкой	нс	нс	нс
провода с оболочкой или оплеткой волокнистыми материалами с пропиткой или лаковым покрытием	нс	нс	нс
<i>Трубки электроизоляционные.</i>			
из волокнистых материалов лакированные	нс	нс	нс
пластмассовые (полиэтиленовые, винилластовые, из ПВХ-пластиката, фторопластовые)	нс	нс	с

Примечание: с — материал стойкий; нс — нестойкий

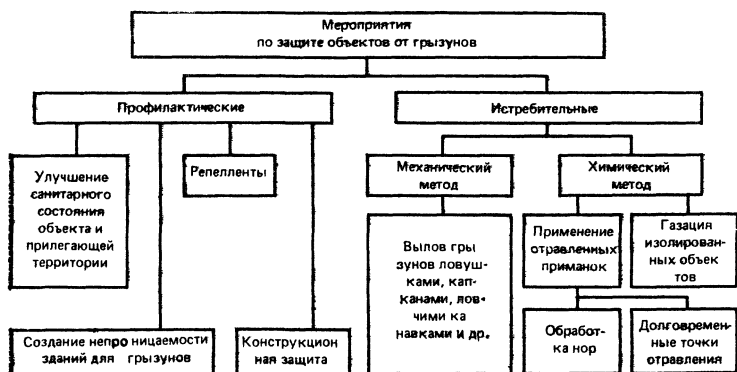


Рис. 50.5. Система мероприятий по защите объекта от грызунов

ную защиту, например бронирование кабеля стальными или медными лентами, использование оплетки типа ПСО, применение гладкой поверхности и закругленных углов, заделка отверстий сеткой, защита материалов более стойкими и т. д. [2].

Защитные мероприятия осуществляют выполнением профилактических и истребительных мер (рис. 50.5). Наилучший эффект достигается правильным сочетанием обоих направлений и систематическим их применением.

Профилактические мероприятия имеют цель лишить грызунов корма, убежищ, затруднить им доступ на объекты или в помещения. Это достигается созданием грызунонепроницаемости зданий и улучшением санитарного состояния прилегающей территории: очистка от зарослей бурьяна, мусора и прочих хозяйственных отходов, засыпка ненужных ям, канав и т. п.

Мероприятия по истреблению включают механический и химический способы борьбы. К механическим способам борьбы относят истребление грызунов с помощью разнообразных ловушек, капканов, ловчих канавок, ям и пр. Химическими методами грызунов истребляют с помощью отравленных приманок, опыливания нор порошкообразными ядами, газации нор и др. [3].

Для борьбы с грызунами в настоящее время используют две группы ядов. К первой группе относятся яды

острого действия, включающие фторсодержащие соединения (монофторин, фторацетамид, фторацетат бария и др.) и фосфоорганические соединения (фосфид цинка, глифтор); ко второй группе — яды кумулятивного действия — антикоагулянты на основе кумарина (зоокумарин, варфарин) и индадиона (ратиндан, фентолацин). Эти яды удобны тем, что грызуны не различают их в приманке и охотно ее поедают, чем достигается высокая эффективность истребления.

Для борьбы с грызунами на морских и речных судах, в изолированных складах, железнодорожных вагонах используют газообразные вещества: сернистый ангидрид, углекислый и угарный газы, хлорпикрин, препараты синильной кислоты, бромистый метил.

Для газации нор сусликов применяют цианплав, хлорпикрин, бромистый метил, выхлопные газы.

Вокруг складских помещений временного типа в теплое время года следует выкашивать растительность на полосе шириной 2 ... 3 м, а зимой прикатывать снег катком.

Такие склады следует окапывать защитными канавками с ловчими ямами. Канавки имеют глубину 70 см, ширину по дну 70 см, по верху 50 см. Через каждые 15 ... 20 м выкапывают ловчие ямы (колодцы) глубиной 60 см от дна канавки. Землю при рытье выбрасывают на внутренний край. Нужно постоянно следить за состоянием канавок и ям, очищать их. Проход и въезд на территорию такого склада осуществляется по съемному мостику. Те же меры следует принять при временном хранении оборудования на открытых площадках. Почва на площадке должна быть обязательно утрамбована или должно быть сделано асфальтовое покрытие. Для постоянных складских помещений капитального типа в качестве меры защиты общего характера необходимо обеспечить непроницаемость помещения. Такой склад должен иметь каменный, кирпичный или бетонированный фундамент, углубленный на 1 м от планировочной отметки грунта. При меньшей глубине фундамента рекомендуется укладывать под пол гудронированную металлическую сетку с ячейей 10 × 10 мм из проволоки диаметром 1 ... 1,5 мм. Вентиляционные отверстия заделывают сеткой с ячейей не более 5 мм. Двери и крышки люков должны быть плотно пригнаны и не иметь щелей.

Оборудование, подлежащее хранению, располагают в штабелях или на стеллажах. Для обеспечения проведения дератизации вдоль стен должен быть проход шириной не менее 70 см. Нижние полки стеллажей располагают на расстоянии 15 ... 20 см от пола. Ножки стеллажа могут быть защищены козырьком из жести или железа, расположенным раструбом вниз; угол наклона раструба — 45°. Зерно с фосфидом цинка или ратинданом закладывают в деревянные ящики размером 20×40×50 см с отверстиями в боковых стенках. Можно также ставить ящики с гнездовым материалом (сено, солома), опыленным 1 %-ным порошком зоокумарина, ратиндана или фосфида цинка. Вместо деревянных ящиков можно использовать обрезки асбоцементных труб, трубки из толя, рубероида диаметром 10 ... 20 см и длиной 1,5 м. Приманку закладывают 1 ... 2 раза в месяц в проходах между стеллажами. Долговременные точки отравления следует использовать также при хранении оборудования или техники на открытых площадках. В этом случае их необходимо укрыть от дождя. Одновременно с применением отравленных приманок следует проводить вылов грызунов ловушками.

На промышленных предприятиях все дератизационные работы проводят санэпидемстанции.

Защита материалов от грызунов с помощью химических репеллентов (отпугивающих средств) осуществляются обработкой готовых изделий или введением их в материалы [1]. Наиболее эффективными для защиты оболочек кабеля являются оловоорганические соединения и соединения на основе карбоматов. Для защиты тары и упаковки предложен препарат ЦИМАТ (цинковая соль диметилдителиокарбаминовой кислоты) Действие препарата временно В качестве физических репеллентов возможно применение генераторов УЗ или ВЧ, однако эффективность их невысока. Крысы привыкают к звуку и перестают на него реагировать.

Список литературы

1. Емельянова И. А., Данилкина Л. Л. Репелленты, предлагаемые для защиты материалов от повреждения грызунами//Насекомые и грызуны — разрушители материалов и технических устройств. М.: Наука, 1983. С. 175—190.

2. Лакерник Р. М., Фомин К. П. Защита подземных кабелей связи//Вестник связи. 1984. № 6. С 32—33.

3. Методические указания по борьбе с грызунами в населенных пунктах. М.. Минздрав СССР. 1981. 27 с.

Глава 51

Защита от повреждений насекомыми и птицами

51.1. Особенности повреждений. Общая характеристика биовредителей

Некоторую опасность для изделий машиностроения представляют массовые виды летающих насекомых, их личинки и пауки, которые могут засорять паутиной, шкурками и экскрементами различные приборы и аппараты. Повреждать материалы и изделия способны насекомые, имеющие ротовой аппарат грызущего типа и питающиеся различными материалами растительного и животного происхождения. Большинство непищевых материалов не привлекает насекомых: они либо нейтральны для них, либо оказывают отрицательное воздействие. Последнее может проявляться в репеллентных свойствах, которые имеют, например, некоторые марки полимеров и эластомеров.

Насекомые избегают контактов с такими материалами. Повреждение непищевых материалов насекомыми определяется соотношением инструментальных свойств их ротового аппарата и физико-механических показателей материала. При некотором критическом соотношении этих параметров материал оказывается полностью устойчивым и не требует дополнительных мер защиты.

Непищевые повреждения изделий и материалов обычно не достигают такого масштаба, как пищевые, однако и они могут быть весьма опасны для сложных радиоэлектронных установок и дорогого оборудования, где даже незначительные нарушения изоляции электрических цепей могут вывести из строя всю систему. Устойчивость к биофактору в таких случаях является частью проблемы надежности оборудования. Среди насекомых сравнительно немного вредителей материалов. На территории СССР зарегистри-

2. **Лакерник Р. М., Фомин К. П.** Защита подземных кабелей связи//Вестник связи. 1984. № 6. С 32—33.

3. **Методические указания** по борьбе с грызунами в населенных пунктах. М., Минздрав СССР. 1981. 27 с.

Глава 51

Защита от повреждений насекомыми и птицами

51.1. Особенности повреждений. Общая характеристика биовредителей

Некоторую опасность для изделий машиностроения представляют массовые виды летающих насекомых, их личинки и пауки, которые могут засорять паутиной, шкурками и экскрементами различные приборы и аппараты. Повреждать материалы и изделия способны насекомые, имеющие ротовой аппарат грызущего типа и питающиеся различными материалами растительного и животного происхождения. Большинство непищевых материалов не привлекает насекомых: они либо нейтральны для них, либо оказывают отрицательное воздействие. Последнее может проявляться в репеллентных свойствах, которые имеют, например, некоторые марки полимеров и эластомеров.

Насекомые избегают контактов с такими материалами. Повреждение непищевых материалов насекомыми определяется соотношением инструментальных свойств их ротового аппарата и физико-механических показателей материала. При некотором критическом соотношении этих параметров материал оказывается полностью устойчивым и не требует дополнительных мер защиты.

Непищевые повреждения изделий и материалов обычно не достигают такого масштаба, как пищевые, однако и они могут быть весьма опасны для сложных радиоэлектронных установок и дорогого оборудования, где даже незначительные нарушения изоляции электрических цепей могут вывести из строя всю систему. Устойчивость к биофактору в таких случаях является частью проблемы надежности оборудования. Среди насекомых сравнительно немного вредителей материалов. На территории СССР зарегистри-

ровано несколько более 200 видов таких насекомых [3]. Наиболее сильно повреждают материалы животного происхождения кератофаги из отрядов Coleoptera и Lepidoptera. Синтетические материалы могут повреждать при случайных контактах щетинохвостки, термиты, личинки жуков и бабочек.

Кожееды повреждают асбест, картон, хлопчатобумажные и синтетические ткани, пластмассы, телефонные кабели и другие изделия. Для существенных повреждений материалов животного происхождения (кожа, клей и др.) им необходимо около двух недель. Повреждения других материалов, которыми кожееды непосредственно не питаются, могут наблюдаться не ранее чем через месяц после контакта этих вредителей с материалом. Кожееды феноменально устойчивы к неблагоприятным факторам среды. Они успешно развиваются на материалах, содержащих всего 8 ... 10 % влаги, а некоторые способны возвращаться к нормальной жизнедеятельности после 4 ... 5-летнего голодания. Покоящиеся личинки кожеедсв чрезвычайно устойчивы к неблагоприятным условиям и не погибают при обычной дезинсекции.

На территории Советского Союза зарегистрировано около 30 видов молей-вредителей, относящихся к родам *Tinea*, *Tineola*, *Moporis*, *Trichophaga*. Пищевым повреждениям молями подвержены мех, шерсть, фетровые и войлочные прокладки в приборах, тепло- и звукоизоляция из войлока. Количество съеденного гусеницей материала за период ее развития зависит от вида моли и качества материала, температуры и относительной влажности воздуха. В тонкой шерстяной ткани гусеница прогрызает сквозное отверстие за сутки. Моли могут причинять повреждения и смешанным тканям, причем иногда едят их более интенсивно, повреждают хлопчатобумажные, льняные и синтетические ткани, картон, бумагу и полимерные пленки. Вредная деятельность молей в отапливаемых помещениях продолжается круглый год, в неотапливаемых — при температуре выше 15 °С.

В древесине, не соприкасающейся с почвой и имеющей постоянную влажность ниже предела гигроскопичности, могут развиваться представители нескольких групп жуков. С постройками связаны отдельные виды усачей, точильщиков, древогрызов и капюшонников. В производ-

ственных условиях наибольший вред наносят точильщики и особенно термиты.

Основные вредители построек в северных областях — северный, домовый, грабовый точильщики [1]. Это влаголюбивые виды, их развитие связано с грибными поражениями древесины. В средней полосе существенный вред причиняют красноногий и особенно ребристый точильщики. Оба вида также влаголюбивы, но не связаны с грибными поражениями древесины. В южных районах значительно вредят бархатистый, средиземноморский и крымский домовый точильщики. Они менее чувствительны к влажности, но для их развития необходима более высокая температура. У всех точильщиков развитие личинки длится не менее двух лет.

Термиты (Isoptera) — отряд насекомых, включающий только общественные формы. Они живут семьями в специальных гнездах, которые устраивают в земле или древесине [4]. Почвенные и суходревесные термиты имеют отличия, весьма существенные с точки зрения биоповреждений. Суходревесные термиты выгрызают камеры и ходы только в древесине, а за ее пределы, как правило, не выходят. Они могут заселять также древесноволокнистые и древесностружечные плиты, фанеру, картон и другие материалы, содержащие клетчатку. Повреждения суходревесными термитами непищевых материалов возможны лишь при непосредственном контакте материалов с зараженной древесиной. Почвенные термиты добывают корм за пределами своего гнезда и в поисках его могут уходить на значительные расстояния. При этом они способны прогрызать многие непищевые материалы, встречающиеся на их пути. Почвенные термиты натаскивают землю в различные полости и могут загрязнять при этом аппараты и приборы.

В фауне термитов СССР сильно вредящими видами следует считать термитов-жнецов и влажностружечных термитов. Значительное повреждение термитами изделий может происходить в результате их массового размножения. Термиты — теплолюбивые насекомые и в нашей стране обитают лишь в южных областях, хотя и там их деятельность ограничена теплым сезоном, но в отапливаемых помещениях они могут быть активны в течение всего года.

Изделия машиностроения в зависимости от особенностей их конструкции и назначения в различной степени подвержены нападению термитов. Транспортные средства, всевозможные прицепные, возимые и самоходные агрегаты и установки практически недоступны термитам в период их эксплуатации. Защита требуется на время их хранения, а также при использовании в тропических странах. Особые требования предъявляются к контейнерам в связи с возможностью завоза в их деревянных конструкциях вредителей, в том числе и суходревесных термитов. Международные нормы требуют пропитывать деревянные детали таких контейнеров мышьяковыми препаратами.

Конструктивные особенности стационарных энергетических, технологических и информационных машин играют важную роль в их стойкости к повреждениям термитами. Полностью изолированные изделия, в которых древесина (или иной пищевой материал) полностью изолирована от контакта с термитами другим, несъедобным и не привлекающим их материалом, если внешняя оболочка непроницаема для термитов, никакой дополнительной защиты не требуют (например, бронированный кабель с бумажной изоляцией токоведущих жил). Резиновые же, поливинилхлоридные и даже свинцовые оболочки не могут защитить кабель от термитов и требуют дополнительной, как правило конструкционной, защиты. Изделия изолированные от почвы, включая деревянные элементы современных каменных строений и деревянные предметы, находящиеся в таких помещениях, куда термиты не могут проникнуть из почвы, не требуют специальной защиты. Изделия, соприкасающиеся с почвой (железнодорожные шпалы, столбы ЛЭП и линий связи, мосты и гидротехнические сооружения), требуют обязательной защиты древесины от гниения пропиткой каменноугольным маслом, или креозотом. Такая пропитка в течение многих лет отпугивает термитов. Практикуется также установка деревянных столбов на железобетонных насыпках и замена деревянных шпал железобетонными.

Стойкость непищевых материалов к воздействию термитов определяется многими факторами. На нее влияют как химические, так и физические свойства материала, причем последние часто являются определяющими. Наиболее стойкими оказываются детали с гладкой поверх-

ностью. Небольшие отверстия, неровные края позволяют термитам легче проникать в материал. Большое значение имеет твердость материала. Непористые пластмассы с гладкой поверхностью и без целлюлозных наполнителей, с твердостью 100 МПа и выше устойчивы к повреждению термитами фауны СССР. К таким материалам относят фенопласты и конструкционные стеклопластики. Для менее твердых материалов заключение об их стойкости делают на основе биологических испытаний (ГОСТ 9.058—75, ГОСТ 9.055—75) (см. табл. 50.1).

51.2. Защита от термитов

Система противотермитной защиты включает обследование местности на заселенность термитами, противотермитное строительство, обработку почвы ядохимикатами, защиту отдельных узлов и деталей, повышение термитостойкости материалов.

Обследование местности на заселенность термитами проводят перед размещением объекта в термитоопасной зоне. Строительству долговременных сооружений предшествует тщательное обследование территории в радиусе 1 ... 2 км вокруг строительной площадки. Гнезда большого закаспийского и туркестанского термитов можно обнаружить весной по характерным округлым участкам голой почвы, окаймленным кольцами сочной зеленой травы. Гнезда с холмиками заметны в любое время года. В летнее время присутствие термитов на территории можно обнаружить по глиняным корочкам, которые они лепят на поверхности почвы, кустарниках и на деталях строений.

Для краткосрочного размещения техники (до 1 месяца) выбирают площадку, незаселенную термитами, очищают ее бульдозером от растительности и устраивают вокруг нее токсичный барьер. На площадке не допускается прокладка деревянных настилов, складывание хвороста и других предметов, съедобных для термитов. Для более длительного хранения техники площадку выкладывают бетонными плитами, пазы между которыми заливают гудроном. Вокруг площадки также делают токсичный барьер. В пределах бетонной площадки размещают все вспомогательное оборудование. Не допускается прокладка кабелей за пределы бетонной площадки без специальных защитных мер.

Проектирование, подготовку строительной площадки и сооружение долговременных зданий осуществляют в соответствии с «Инструкцией» [5].

При строительстве любого здания с целью защиты его на длительный срок от повреждения почвенными термитами принимают меры по уничтожению термитов в почве непосредственно под зданием и предотвращению их доступа в строение из почвы. Первая задача при строительстве крупных зданий с котлованом глубиной 1,5 м и более решается при земляных работах, когда с грунтом удаляются и термиты. Когда грунт снимают на меньшую глубину, необходимо проводить химическую обработку грунта сильно и длительно действующими хлорорганическими ядохимикатами.

Вторую задачу решают применением комплекса конструкционных решений. Здание строят на каменном фундаменте и опорах, с высоким цоколем из обожженного кирпича или камня на растворе с высокомарочным цементом или сплошным железобетонным основанием, уложенным на протравленный инсектицидами грунт. Вокруг здания грунт протравливают на большую глубину и поверх грунта делают около цоколя бетонную или асфальтовую отмостку. Протравленный грунт сохраняет защитное действие многие годы. Периодические осмотры зданий, своевременный ремонт, содержание в чистоте подвалов и окружающей территории способствуют длительному сохранению построек.

Борьбу с термитами приурочивают к капитальному ремонту, применяя те же приемы, что и при строительстве. Изолированные от расположенного в почве гнезда термиты-жнецы в деревянных частях здания размножаться не могут, а поскольку почву они используют для пополнения запасов влаги, то лишённые этой возможности в сухом климате Средней Азии быстро погибают. Поэтому никакой химической обработки самих деревянных конструкций в данном случае не требуется. Учитывая малые размеры термита, следует тщательно заделывать все щели и трещины в нижней части дома

Для создания в почве токсичного для термитов барьера используют 12 %-ный порошок или 16 %-ную минерально-масляную эмульсию гексахлорана. Вокруг защищаемого объекта выкапывают траншею глубиной 1 м, вынутый

Пропиточные составы для защиты древесины

Индекс антисептика	Название	ГОСТ
ХМ 11	Хромомедный препарат	13327—73
МХХЦ	Меднохромхлорцинковый препарат	14649—69
ПХФН	Пентахлорфенолят натрия	
ПХФ	Препараты пентахлорфенола	18395—73
НМ	Нафтенат меди	9549—60
СМ	Сланцевое масло	10835—78
КМ	Каменноугольное масло	2770—74

грунт тщательно перемешивают с порошком в соотношении 1 : 100 по объему или опрыскивают 6 %-ным раствором концентрата эмульсии с расходом жидкости из расчета $1 \cdot 10$ к объему грунта, который после тщательного перемешивания закладывают вновь в траншею

Деревянные детали от повреждения насекомыми защищают глубокой пропиткой в заводских условиях [2]. Обычно используют стандартные антисептики, употребляемые для защиты древесины от грибного поражения, но в более высоких концентрациях (табл 51 1). Хорошие результаты дают препараты, содержащие мышьяк.

Деревянные кабельные барабаны, предназначенные для отправки в страны с тропическим климатом, защищают от термитов пропиткой деревянных деталей составом ХМ-11 и окраской барабанов масляной краской с добавлением в нее 4 % по массе инсектицида (хлордан, гептахлор, пентахлорфенол, гексахлоран) Для деревянной тары, не подверженной периодическому воздействию влаги, возможна защита от термитов с помощью лакокрасочного покрытия (грунт ФЛ-03К — один слой, эмаль ХВ-518 — два слоя)

51.3. Защита от молей и кожедов

Борьба с молями и кожейдами требует комбинированного применения профилактических и истребительных мероприятий. Соблюдение чистоты, проветривание и про-

сушивание помещений, а также поддержание в них температуры ниже 12 °С предотвращает развитие насекомых. Целесообразно использовать механические преграды в виде мелкоячеистых сеток на окнах, герметичные контейнеры, бумажные или полиэтиленовые мешки, в которые помещают репелленты. Эффективна обработка воздействием низких или высоких температур. Промораживание до минус 15 ... 20 °С в течение 5 ... 10 ч приводит к гибели вредителя.

Истребительные мероприятия выбирают в зависимости от вида вредителя. Если кожееды или моли проникают в помещение извне, то защита должна быть направлена на предотвращение залета насекомых в здания и постоянный контроль помещений.

Кожевенное и пушно-меховое сырье при хранении защищают инсектицидами неопинамин и йодфенфос. Высокоэффективны противомольные препараты — ковроль, дермоль, керацид, молемор, супрамид, аэроантимоль. Их выпускают в виде таблеток и в аэрозольных баллончиках [6]. Примером использования специального препарата типа «бесцветного красителя» может служить митин, который благодаря сульфогруппе химически связывается с кератином шерсти, а под воздействием пищеварительных ферментов гусениц моли частично распадается с выделением токсичных продуктов. Обработанная им шерсть практически не отличается от обычной, но гусеницы молей при питании ею гибнут. Многократная стирка и чистка изделий, пропитанных митином, не снижает их токсичности в течение ряда лет.

51.4. Защита от повреждений птицами

В результате жизнедеятельности птиц возникают биоповреждения. Материалы, изделия и сооружения могут разрушаться при прямом воздействии, при гнездовании птиц и загрязнении поверхности конструкций их пометом. Например, обитание голубей в цехах заводов приводит к загрязнению пометом строительных сооружений и продукции. Попадая в стан по переработке полиэтилена, гнездовый материал и помет выводят его из строя. Птицы приносят в гнезда металлическую проволоку и др. В аэропорту Шереметьево выпавший из гнезда галки

металлический электрод пробил обшивку крыла самолета. Ощутимый вред наносят птицы энергетическому хозяйству, вызывая замыкания линий электропередач металлическими предметами, пометом или собственными телами.

Мероприятия по защите должны быть направлены на предотвращение нахождения или гнездования птиц в местах, где опасна их биоповреждающая деятельность. В таких местах устраивают приспособления, препятствующие птице сесть. Ниши зданий и сооружений перекрывают металлической или нитяной сеткой. Уничтожение птиц или их гнезд не приводит к желаемым результатам. Эффективными средствами является биоакустический метод отпугивания, уничтожение крупных сучьев на деревьях (на мелкой и густой поросли птицы не гнездятся), применение качающихся занавесей на открытых проемах помещений, изоляция металлических траверс электроопор ЛЭП.

Большую опасность представляют столкновения летательных аппаратов с птицами.

Аэродромные радиолокационные средства можно использовать для оперативного обнаружения скоплений птиц в зоне аэродрома, для предупреждения столкновений самолетов с птицами, для обнаружения птиц на трассах, а также для изучения закономерностей массовых перелетов птиц с целью прогнозирования возможности их появления в зонах полетов.

Список литературы

1. **Воронцов А. И.** Насекомые — разрушители древесины. М.: Лесная промышленность, 1981. 176 с.
2. **Горшир М. Н.** Консервирование древесины. М.: Лесная промышленность, 1977. 335 с.
3. **Животные — вредители материалов и изделий на территории СССР/Г. Н. Горностаев, И. А. Емельянова, Р. Д. Жантиев и др.** М.: Изд-во МГУ, 1970. 108 с.
4. **Жужиков Д. П.** Термиты СССР. М.: Изд-во МГУ. 1979. 224 с.
5. **Инструкция по противотермитной профилактике и борьбе с термитами.** Ашхабад: Ылым, 1983. 52 с.
6. **Хорикова Е. С., Бочаров Б. В.** Биологические повреждения и защита натуральной кожи и изделий из кожи//Актуальные вопросы биоповреждений. М.: Наука, 1983. С. 218—231.
7. **Якоби В. Э.** Биологические основы предотвращения столкновений самолетов с птицами. М.: Наука, 1974. 165 с.

Глава 52

Защита от обрастания в водных средах**52.1. Защита от водных обрастателей**

Обрастание подводных сооружений в пресных водах происходит за счет поселения на них особой экологической группы гидробионтов-обрастателей, которые живут на твердых субстратах на разделе твердой и жидкой сред. В обрастании кратковременно участвуют на стадии развития и некоторые кладки улиток, ручейников, клещей, пиявок и др.

Для биоценоза пресноводного обрастания средней полосы РСФСР наиболее характерны микробы-первопоселенцы, образующие слизи, которые способствуют коррозии металлов, разрушают пластмассы, нефтепродукты, пестициды; грибы—разрушители материалов, вызывающие коррозию металла и бетона, засоряющие водные системы и способствующие преждевременному износу оборудования; сине-зеленые водоросли (цианобактерии) — возбудители биокоррозии и обрастания. Наиболее распространена асциллятория, оседающая на подводные поверхности и устойчивая к органическим и ядовитым веществам. Наибольшее видовое разнообразие и биомассу фитообрастаний имеют зеленые нитчатые водоросли кладоформа, стигеоклониум, улотрикс, эудонониум, дракарпальдия, спирогира и др.

К животным-обрастателям относят инфузории — сувойки, губки, мшанки, двустворки-дрейссены, личинки насекомых. Мшанки — один из основных компонентов обрастания гидросооружений и плавсредств в пресных водах. Дрейссены, являясь мощными фильтраторами, устойчивые к загрязнению и дефициту кислорода, создают биомассу до 20 кг/м². Личинки комаров-хиропомид — единственные массовые сверлильщики в европейской части СССР — разрушают древесину, сооружения, ткани.

Количество биогенных элементов в морях значительно больше, чем в реках, так как реки приносят в моря весь смыв с поверхности суши.

Для разработки мер защиты материалов и сооружений от обрастателей необходимо знать их видовой состав

и численность, а также условия и интенсивность развития. Для защиты от обрастания или для его удаления в пресных водах применяют физические, химические, физико-химические, термические, механические и биологические методы. Выбор метода зависит от характера водоснабжения и условий эксплуатации сооружений с учетом требований охраны окружающей среды.

Метод ультразвуковой защиты (УЗ) требует большой затраты энергии, способствует разрушению защищаемого материала. Электрический переменный ток снижает содержание O_2 в воде и уничтожает личинки дрейссен и макрофауну обрастателей. Дрейссену уничтожают также нагревом воды до температуры выше $42^\circ C$ (термический метод).

Химический метод (хлорирование и купоросование) в системах замкнутого водоснабжения успешно применяется много лет, а для защиты от обрастания судов и сооружений применяют протекторную или катодную защиту.

Основным наиболее эффективным методом защиты как в пресных, так и в морских водах является применение лакокрасочных покрытий, в которые вводят биоцидные соединения. К ним относятся оловоорганические соединения. Эффективность применения такой защиты, кроме особенностей каждого вида обрастателей, зависит и от интенсивности выщелачивания токсиканта. Интенсивность выщелачивания зависит от температуры, рН, солевого состава и загрязненности воды. Особенно усиливается выщелачивание при росте температуры воды выше $25^\circ C$. Поэтому в водоемах-охладителях применение красок нерентабельно. Загрязнители вод (нефтепродукты, детергенты и растворители) могут образовывать пленки, препятствующие выщелачиванию токсиканта.

Для защиты бетона и цемента от обрастания применяют добавку трибутиланилацетата. Для защиты рыбацких сетей и садков применяют латекс с добавкой оловоорганического карбоксалатного сополимера (АБП-40), который препятствует обрастанию в течение двух сезонов. Для этих же целей применяют композиционные биоцидные соединения (БП-30, БПО-104 и БПО-154), полученные на основе сополимера бутадиена со стиролом, наполненного органическими и неорганическими биоци-

дами. Для защиты от обрастания систем технического водоснабжения возможно применение медноаммиачных соединений. Следует отметить, что применение аммиачной селитры загрязняет воду токсичными компонентами.

Биологические методы защиты являются наиболее перспективными с точки зрения охраны окружающей среды. Для этого в водоемы подсаживают планктофагов, растительноядных рыб, разводят протококковые водоросли для изъятия избытка биогенов из малопроточной или стоячей воды. Во всех случаях борьба с обрастателями в водных средах должна быть локальной, направленной только на уничтожение гидробионтов-обрастателей и не приносящей вреда остальным организмам водоема

52.2. Защита от морских камнеточцев

Деятельность морских организмов, повреждающих каменные материалы, ведет к быстрым и тяжелым разрушениям сооружений. Располагаясь между обрастателями твердых поверхностей и фауной грунта, камнеточцы играют видную роль в динамике морских берегов, преобразовании и переносе веществ в море. К ним относятся сверлильщики раковин, древоточцы, норщики и собственно камнеточцы, сверлящие или растворяющие горные породы и плотные илы.

Основные морские разрушители каменных материалов приведены в табл. 52.1

Естественные поселения камнеточцев в плотных грунтах и осадочных породах создают природные очаги, угрожая гидростроительству и разрушая илы, глины, сланцы, исландский шпат, мергели, мрамор, известняки, мшанковые и коралловые рифы, ракушечники, песчаники, конгломераты и даже многие метаморфизированные породы до гранита включительно, а также кирпич и бетон. Растения-литофилы разрушают каменные материалы и в море. Химическое разрушение быстро идет там, где микробиологические и биохимические процессы локально изменяют местную реакцию среды.

Известковые материалы разрушают микробы-прокариоты, водоросли, грибы. Небольшие повреждения поверхностей камня вызывают высшие водоросли (фукусы, порфиры, конхрцелис). Прокариоты, грибы и водоросли разрушают каменные материалы лишь с поверхности, раз-

Таблица 52.1

Основные морские разрушители каменных материалов

Типы и классы организмов	Основные разрушителя	Способ сверления	Разрушаемые субстраты *
Водоросли (главным образом зеленые, сине-зеленые, отчасти бурые) Бактерии, грибы, простейшие	Хнелла, хорматонема, фукусы, остреобиум	Химический (выделение CO_2 и раз-ных кислот)	Осадочные породы и кальций-содержащие материалы *
Черви многощетинковые	Полидора	Химический	То же
Губки	Клиона	Химический (выделение личинками кислоты); механический	»
Черви-сипункулиды		Химический	»
Мшанки-лейлостомы	Пенетранция	Химический (фосфаты)	»
Плеченогие	Теребратула		»
Раки усонogie (морские желуди)	Литотрия		»
Раки равноногие	Сферама	Механический	»
Моллюски-двустворки	Литодомус (литофага) Фолада	Химический	»
		Механический	Осадочные породы, иногда кирпич и бетон
	Барнея Петрикола Гастрохена	Химико-механический	То же
	Саксикава (хиателла)	То же	
Погонофоры	Ряд родов	Неизвестен	Глины (и дерево)
Иглокожие (морские ежи)	Сводчатозубые (в том числе стронгилоцентротиды)	Механический (в том числе и пассивный)	Любые камни (по Барановой — даже сталь)

* Организмы, сверлящие механически, могут начать сверление на любом материале, покрываемом слоем извести в результате обрастания или катодной защиты, а затем повредить и первичный субстрат.

мягкая и истачивая поверхность и этим облегчая его дальнейшее разрушение. Известковые губки (кляюны) проникают материалы отверстиями глубиной до 5 см. К камнеточцам относятся также многощетинковые черви и черви-сипункулиды, которые сверлят илы, кальцийсодержащие субстраты и глины. Моллюски-двустворки — самые мощные и крупные разрушители природных и искусственных каменных материалов. В водах умеренного климата имеется до 11 родов этих камнеточцев. Большинство сверлит механически. К химическим сверлильщикам относятся «морские финики», в мантийных железах которых обнаружен мукопротеин, способный к ионообменному комплексообразующему связыванию кальция.

Ракообразные повреждают известняки и сланцы, иглокожие — разрушают не только скальные породы, но и стальные портовые сваи.

До начала строительства подводных сооружений необходимо инженерно-геологическое и гидробиологическое обследование не только места строительства, но и выходов аналогичных каменных, ракушечных, глинистых и плотных иловых грунтов в близлежащих участках, откуда господствующие течения или штормовые нагоны вод могут занести личинок. Возможен завоз камнеточцев и судами, подводную часть которых покрывают обрастатели. Защиту от камнеточцев осуществляют такими экологически безопасными методами, как прикрытие галькой (которая перемалывает их), обмывание горячей водой (с температурой выше 40 °C) или промывание пресной водой. К химическим средствам защиты относится выпуск разбавленных токсичных промышленных стоков при постоянном контроле уровня загрязнения и накопления токсикантов.

Для защиты бетонных сооружений применяют добавку биоцидов в бетон; при толщине такого бетона 15 см он не обрастает 10 лет, а затем слабо обрастает в последующие 20 лет. В необрастающий бетон вводят сульфатостойкий цемент 400 и биоциды-триалкилстаннаты марок Ф, Т20, Т15. Применяют также катапины Б-300 или К-1. Для бетонов малой биостойкости используют добавку алкилдиметилбензиламмония хлорида. Эта добавка активна при $\text{pH} = 3 \dots 13$. Морозостойкость бетонов повышают с помощью ПАВ, при этом вначале вводят ПАВ, а затем биоцид.

IX

Часть

МЕТОДЫ И СРЕДСТВА КОМПЛЕКСНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ

Глава 53

Защита ингибиторами комплексного действия

53.1. Ингибиторы атмосферной коррозии

Ингибиторы коррозии изменяют кинетику электрохимических реакций, обуславливающих атмосферную коррозию, в результате физической или химической адсорбции поверхностью металла ионов или молекул ингибиторов.

Разработаны следующие способы применения ингибиторов атмосферной коррозии: нанесение на защищаемую поверхность из водных растворов или органических растворителей; сублимация на поверхности изделий из воздуха, насыщенного парами ингибитора; нанесение на защищаемую поверхность полимерной пленки, содержащей ингибиторы коррозии; упаковка изделия в ингибированную бумагу; внесение в замкнутое пространство пористого носителя с ингибитором.

Ингибиторы атмосферной коррозии делятся на контактные и летучие. Контактные ингибиторы непосредственно наносят на поверхность металла, а вторые обладают хорошей летучестью в нормальных условиях и самопроизвольно адсорбируются на поверхности металлов, в том числе в щелях, зазорах и т. д. Защита изделий летучими ингибиторами позволяет хранить изделия при любой влажности, но в этом случае предъявляются повышенные требования к барьерным материалам. В состав обоих типов ингибиторов входят группы (радикалы), способные воздействовать в нужном направлении на кинетику электродных реакций. Кроме того, в состав летучих входят группы (органические радикалы), придающие веществу необходимую летучесть. Поэтому контактные ингибиторы это в основном неорганические соединения, а летучие — соли аминов (алифатического, термоциклического и циклического рядов) и слабых органических и неорганических

кислот: нитриты, хроматы, фосфаты, бензоаты, нитро-бензоаты, нитрофеноляты, нитрофталаты, а также азолы, гетероалкилизированные амины, фосфорсодержащие соединения и др.

В табл. 53.1 и 53.2 приведен перечень ингибиторов атмосферной коррозии и металлов, которые они защищают (согласно ГОСТ 9.014—78)

Консервацию загущенными растворами нитрита натрия производят двух- и трехкратным погружением изделий в ванну на 5 ... 10 с при температуре 288 ... 303 К (15 ... 30 °С). Составы растворов даны в табл. 53.3.

Консервацию загущенными растворами хроматов внутренних поверхностей систем охлаждения производят заполнением их растворами, с последующим сливом и герметизацией. Применяют следующие растворы: глицерин ГОСТ 6824—76 (или ГОСТ 6823—77) — 77 ... 80 %; калий хромовокислый ГОСТ 4459—75 или двуххромовокислый ГОСТ 4220—75 — 3 ... 5 %; сода кальцинированная (синтетическая) ГОСТ 5100—85 — 0,6 ... 1,0 %; вода ГОСТ 2874—82 до 100 %.

Летучие ингибиторы применяют на носителях или в виде спиртовых и водно-спиртовых растворов, сухого порошка ингибитора и ингибированного воздуха. Выбор носителя зависит от конструктивных особенностей изделия, удобства применения и пр. Спиртовые и другие растворы применяют в изделиях с полостями, через которые можно их прокачивать с последующей герметизацией. Порошки применяют также для изделий с полостями или для изделий со сложной формой. Защиту ингибированным воздухом применяют для изделий с полостями большой протяженности или сложной конфигурации.

При применении летучих ингибиторов на носителях расстояние от носителя до защищаемой поверхности должно превышать для Г-2 — 10 см; НДА, НДАК — 30 см; ИФХАН-1, ИФХАН-1Н, ИФХАН-100, ВНХ-Л-49 — 100 см; ВНХ-Л-20 — 80 см.

Объемная плотность ингибиторов в зависимости от площади защищаемой поверхности должна быть следующая: Г-2, НДА, НДАК — 50 ... 100 г/м³; ИФХАН-1 — 10 ... 50 г/м³; ИФХАН-1Н, ИФХАН-100 — 35 ... 50 г/м³; ВНХ-Л-49 — 5 ... 250 г/м³; ВНХ-Л-20 — 10 ... 100 г/м³ объема упаковки.

Таблица 53.1

Ингибиторы атмосферной коррозии для черных металлов

Ингибитор коррозии	Сталь с покрытиями						Чугун с покрытиями					
	неметаллическими, неорганическими	никелевым, хромовым (без подслоя меди)	никелевым, хромовым (с подслоем меди)	медным	оловянным	цинковым, кадмиевым	неметаллическими, неорганическими	никелевым, хромовым (без подслоя меди)	никелевым, хромовым (с подслоем меди)	медным	оловянным	цинковым, кадмиевым
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Г-2	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+
ИФХАН-1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
НДА	+	+	0	0	—	—	0	+	0	0	—	—
УНИ	+	+	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—
НДАК	+	+	—	—	—	—	0	+	—	—	—	—
Нитрит натрия ГОСТ 19906—74	+	+	—	—	—	—	+	+	—	—	—	—
Калий двуххромо- вокислый ГОСТ 4220—75	+	+	+	+	+	0	+	+	+	+	+	+
Бензоат натрия	+	+	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—
Хромат циклогекс- силамина	+	+	+	+	0	—	0	+	+	+	+	—
ИФХАН-29	+	+	+	+	—	+	0	0	0	0	0	0
ВНХ-Л-20	+	+	+	+	+	—	0	0	0	0	0	—
ВНХ-Л-49	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0	0	0
ИФХАН-1Н	+	+	+	+	+	+	0	0	0	0	0	0
ИФХАН-100	+	+	+	+	0	+	0	0	0	0	0	0

Таблица 53.2

Ингибиторы атмосферной коррозии для цветных металлов

Ингибиторы коррозии	Сплавы алюминиевые, содержащие медь	Цинк и его сплавы	Кадмий и его сплавы	Медь и ее сплавы	Олово и сплавы на основе олова	Припой	Магний и его сплавы (неоксидированные)	Серебро	Молибден	Цирконий
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Г-2	+	+	+	+	+	+	0	+	+	+
ИФХАН-1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
НДА	0	-	-	0	-	-	-	-	-	-
УНИ	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
НДАК	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Нитрит натрия ГОСТ 19906—74	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Бензоат натрия	0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Хромат циклогексил- амина	+	-	-	+	0	0	-	+	0	-
ИФХАН-29	-	+	+	+	0	0	0	0	0	0
ВНХ-Л-20	-	-	+	+	+	0	0	+	-	0
ВНХ-Л-49	+	+	+	+	+	+	0	+	0	0
ИФХАН-1Н	+	+	+	+	+	+	0	+	0	0
ИФХАН-100	+	+	+	+	+	0	0	+	0	0

Примечания 1. Знак «+» означает, что ингибитор защищает металл, знак «-» — вызывает коррозию металла, знак «0» — применение допустимо

2. Ингибиторы, приведенные в табл. 53.1, 53.2, защищают не только отдельные металлы, сплавы, покрытия, но и их сочетания в изделиях

Таблица 53.3

Составы растворов нитрита натрия

Номер раствора	Массовая доля компонента, %					Применение
	Нитрит натрия ГОСТ 19906—74	Глицерин ГОСТ 6824—76, ГОСТ 6823—77	Оксэтилцел- люлоза	Сода ГОСТ 5100—85	Вода ГОСТ 2874—82	
1	20 ... 25	35 ... 50	—	0,5...0,6	До 100	Наружные по- верхности, за ис- ключением изде- лий с подвижны- ми узлами
2	20 ... 30	5 .. 10	4 ... 5	0,5...0,6	» 100	
3	6 ... 8	55 . 60	—	0,5...0,6	» 100	Изделия с подвиж- ными узлами
4	20 . 30	—	—	0,5...1,0	» 100	Изделия малых размеров
5	40 ... 45	—	—	0,5	» 100	То же

Примечания: 1. Консервацию внутренних поверхностей изделий производят растворами № 1, 4, 5

2. Раствор № 4 — применяют для стальных изделий, раствор № 5 — для изделий из чугуна.

3 Изделия, обработанные растворами № 1, 3, 4, заворачивают в бумагу марки ОДП-35 (ГОСТ 16711—84) или бумагу марки А (ГОСТ 8273—75), пропитанную консервирующим раствором.

Необходимую массу ингибитора на пористом адсорбенте вычисляют по формуле $G = (mV/c) 100$, где m — объемная плотность ингибитора, г/м³; V — объем упаковки, м³; c — массовая доля ингибитора в пористом адсорбенте, %.

При выборе летучих ингибиторов для защиты изделий учитывают их влияние на конструкционные неметаллические материалы и эксплуатационные параметры изделия (табл. 53.4).

Некоторые ингибиторы обладают антисептическими свойствами и подавляют развитие микроорганизмов. В табл. 53.5 дана фунгистатическая активность ингибиторов атмосферной коррозии.

Таблица 53.4

Влияние ингибиторов на неметаллические материалы

Ингибитор	Не оказывает вредного влияния на вещества	Оказывает вредное влияние на вещества
Г-2, ИФХАН-1, ИФХАН-1Н, ИФХАН-100	Лаки и эмали (К-47, МЛ-92, ВЛ-931, ЭП-91, ОЭП-417-3-1), пластмассы (АГ-4, волокнит), гетинакс, В24-70, ФКП-1, К-211-2, К-114-35, стиролит, ткани и пленочные материалы (полиамид-68, капрон, фторопласт, брезент и др.), резины (НО-68-1, 14Р-15, ИРП-1078, ИРП-1225), компаунды (Д-2, ПКГ-10, ЭКГ-10, Д-1П, Д-1Т, состав 1, состав 2) клеи (состав 98, состав 73А), оптическое стекло, керамику, бумагу, кожу, дерево, провода (ПЭТВ-ТЛ, МГТФ, МГШВ)	ЭП-968, ЭП-921, ЭП-922, УР-231, полиамид (ПА-610-1), герметики («Виксинт», У-2-28, У-4-21), органосиликатный материал резину (ИРП-1354)
НДА	Каучук, синтетическую резину, текстиль, пробку, кожу, пластмассы, пентафталевые и глифталевые эмали	—
ВНХЛ-20	Оптическое стекло, гетинакс, текстолит, стеклотекстолит, полиэтилен, кожу, кожзаменители, фетр, текстиль, шерсть, клеи (БФ-2, БФ-4, Д-9, Д-10)	ЛКП и эмали (МЛ-12, МЛ-279, ИЛ-165, МЛ-158, ЭФ-1118, МС-278, М4-240, ЭП-968, ЭП-922, ЭП-921, ЭП-255, УР-231, ЭП-730, АК-113, М4), пресс-материалы (АГ-4В, АГ-4С, ДСВ-2Р-2М), полиамид (ПА610-1), герметики («Виксинт», У-2-28, У-4-21), органосиликатный материал, резины (ИРП-1266, НО-68-1, ИРП-1354)

Таблица 53.5

Фунгистатическая активность ингибиторов атмосферной коррозии

Ингибитор	Фунгистатический титр в отношении тест-культуры		
	<i>Penicillium monover- ticilata</i> , штамм 2	<i>Aspergillus glaucaus</i> , штамм 2	<i>Mucor species</i> , штамм 50
ХЦА	5 000	5 000	5 000
КЦА	800	800	800
НДА	400	400	400
4,4'-Диаминодницлогексил- метан (диамин)	10 000	10 000	10 000
Метанитробензоат гексаме- тиленимина	40	20	20
Нитробензоат метадизтил- амина (ДЭА-2)	<100	<100	<100
Метанитробензоат диэтанол- амина (ДЭТА-2)	<100	<100	<100
Бензойно-хроматный (БХИ— смесь хромата аммония и бензойнокислого натрия)	40 000	40 000	10 000
1-Диэтиламино-2-метилбута- нон-3 (ИФХАН-1)	500	500	500
1-Диэтиламинопентанон-4 (ИФХАН-6)	500	500	100

Примечание. Титры даны в виде обратных величин.

Таблица 53.6

Чувствительность некоторых грибов к ингибиторам коррозии

Тест-культура	Номер штамма	Титр ингибиторов		
		ХЦА	КЦА	НДА
<i>Penicillium monover- ticilata</i>	2	1 : 2000	1 : 400	1 : 4000
	3	1 : 1000	1 : 200	1 : 4000
<i>Aspergillus glaucus</i>	12	1 : 1000	1 : 400	1 : 2000
	22	1 : 1000	1 : 400	1 : 4000
<i>Mucor species</i>	26	1 : 2000	1 : 400	1 : 4000
	50	1 : 1000	1 : 400	1 : 2000

В табл. 53.6 дана чувствительность некоторых грибов к ингибиторам коррозии.

По ГОСТ 9.014—78 ингибиторы Г-2, ВНХЛ-20, ВНХЛ-49, ИФХАН-1Н, ИФХАН-100 подавляют рост микроорганизмов.

В табл. 53.7 даны перечень ингибиторов атмосферной коррозии, методы и область их применения.

53.2. Ингибированная бумага и области ее применения

Ингибитор атмосферной коррозии является основным функциональным веществом противокоррозионной упаковочной бумаги. В табл. 53.8 даны ингибиторы атмосферной коррозии металлов, используемые для производства противокоррозионных упаковочных бумаг. Срок их службы зависит от тщательности подготовки поверхности металлоизделий и соответствия упаковочного материала нормативно-технической документации; количества ингибитора в бумаге, физико-механических показателей материала, его влагопрочности и паропроницаемости; наличия барьерного материала и его вида; условий хранения и транспортировки.

Исходя из функционального назначения ингибированной бумаги, необходимо учитывать способность упаковочного материала сохранять у поверхности защищаемого изделия необходимую концентрацию паров ингибитора, долговечность упаковочного материала в условиях теплового и светового старения, а также устойчивость к биоповреждениям в процессе эксплуатации. Наиболее совершенным методом получения высококачественных ингибированных бумаг является метод пропитки. В качестве основы для изготовления ингибированных бумаг следует применять бумагу, в которой не должно быть коррозионно-активных примесей хлоридов и сульфатов. Бумага, изготовленная из сульфатной целлюлозы, содержит наименьшее количество сульфатов и хлоридов. Механические свойства ингибированных бумаг улучшаются креплением. Для повышения грибостойкости таких бумаг необходимо вводить ингибиторы, обладающие биоцидными свойствами.

Кроме бумаг, для защиты крупногабаритных и протяженных конструкций используют ингибиторы, нанесен-

Ингибиторы для черных и цветных металлов

Ингибитор	Метод применения	Защищаемый металл	Примерный срок защиты	Область применения
м-Нитробензоат гексаметиленмина (Г-2) МРТУ 6-02-367—66	Упаковка в ингибированную бумагу, содержащую 1,5—15 /м ² ингибитора. Нанесение из спиртового раствора (5 .. 10 мас %). Напыление порошка (3 ... 8 г/м ²)	Черные и цветные металлы, за исключением магния	Свыше 10 лет	Изделия станко- и машиностроительной промышленности, запасные части, изделия радиотехнической, приборостроительной и других отраслей промышленности
3,5-Динитробензоат гексаметиленмина (Г-4)	Введение в водные, водно-спиртовые растворы, являющиеся хладагентами (5 .. 10 г/л)	То же	Свыше 10 лет	То же
3,5-Динитробензоат пиперидина ТУ ТСР-1449Р—63	То же	»	Свыше 10 лет	»
Бензотриазол	Нанесение из растворов в водных или органических растворителях (0,15 .. 1 мас. %) Упаковка в ингибированную бумагу, содержащую 2 % бензотриазола от массы бумаги	Медь и медные сплавы То же	Свыше 5 лет Свыше 5 лет	Узлы из указанного металла
Хромат циклогексил-амин (ХЦА)	Упаковка в ингибированную бумагу, содержащую 18.	Сталь, медь и медные сплавы	2 .. 5 лет	Изделия и узлы станко- и машино-

МРТУ 6-04У44—63	20 г/м ² ингибитора. Напыление порошка (10 ... 12 г/м ²)			строительной промышленности
Бензоат натрия	Упаковка в ингибированную бумагу, содержащую 25 ... 30 г/м ² ингибитора	Сталь, цинк, алюминий, никель, хром, олово	До 2 лет	Изделия станко- и машиностроительной промышленности, запасные части
ИФХАН-1 ГОСТ 6-09-13-702—78	Упаковка в ингибированную бумагу	Черные и цветные металлы, в том числе магниевый	Свыше 10 лет	Изделия станко- и машиностроительной промышленности, запасные части, изделия радиотехнической, приборостроительной и других отраслей промышленности
Линасиль ИФХАН-1 ТУ 6-02-7-30—76 Линасиль ИФХАН-1Н	Закладка патронов с линасилем в наиболее удобные места изделия Просасывание воздуха через линасиль и подача его в защищаемое изделие	То же		То же
Водный раствор нитрита натрия нитрит натрия 10 ... 20 г, вода 90 ... 80 г	Нанесение (окунанием) из растворов Упаковка в бумагу, пропитанную ингибитором Омывка внутренней поверхности изделий с последующей сушкой	Стали различных марок То же	До 1 года До 1 года	Изделия станко- и машиностроительной промышленности, запасные части, трубы, емкости То же

Ингибитор	Метод применения	Защищаемый металл	Примерный срок защиты	Область применения
<p>Вязкие растворы нитрита натрия, %: нитрит натрия 20 ... 30; сода 0,5 ... 0,8; глицерин 5 ... 50 (50 % глицерина добавляется при консервации прецизионных деталей с трущимися поверхностями, концентрация NaNO_2 в этом случае снижается). Вместо глицерина: оксиэтилцеллюлоза 4 ... 5 %, крахмал 2 ... 3 %, ксилит 40 ... 50 %, ксилитан 50 %, натрийкарбомэтилцеллюлоза 1 % Нитрит дициклогексил-амина (НДА) МРТУ 6-02-333—65</p>	<p>Нанесение (окунанием) из растворов, упаковка в бумагу, пропитанную этим же раствором Распыление раствора Нанесение (омывкой) на внутреннюю или внешнюю поверхность изделий</p> <p>Упаковка в ингибированную бумагу, содержащую 11 22 г/м² ингибитора Напыление порошка. Омывка изделий из спиртового раствора (0,5 ... 6 %) Нанесение суспензии (1 % НДА + 3 ч. этилового спирта) Вывешивание мешочков с ингибитором из расчета 100 .. 150 г на 1 м³ замкнутого объема.</p>	<p>Стали различных марок, чугун</p> <p>То же</p> <p>»</p>	<p>Свыше 10 лет</p> <p>Свыше 10 лет</p> <p>Свыше 10 лет</p>	<p>То же</p> <p>»</p> <p>Изделия станковой машиностроительной промышленности, запасные части, трубопроводы, емкости, инструменты</p>

Нитрит-уротропиновая смесь (УНИ)	<p>Просасывание через изделие воздуха, насыщенного ингибитором</p> <p>Упаковка в бумагу, пропитанную водным раствором смеси из 15 % нитрита натрия и 15 % уротропина</p> <p>Нанесение порошка из смеси уротропина нитрита натрия (1 : 1) (25 ... 30 г/м²)</p>	Стали различных марок, чугуны	До 5 лет	Изделия станко- и машиностроительной промышленности, запасные части
Нитрит-бензоатная смесь	<p>Упаковка в ингибированную бумагу, пропитанную водным раствором из 15 % бензоата аммония и 8 % нитрита натрия</p>	Стали различных марок	До 2 лет	Изделия машиностроительной промышленности
Нитрит-мочевинная смесь	<p>Упаковка в ингибированную бумагу, пропитанную 30%-ным раствором смеси 2 · 1, 1 : 1</p> <p>Нанесение порошка смеси нитрита натрия и мочевины в соотношении 2 : 1, 1 : 1</p>	То же	До 2 лет	То же
Нитрит-аммониевая смесь	<p>Нанесение из 1,5 %-ного спиртового раствора</p> <p>Упаковка в ингибированную бумагу пропитанную 30%-ным водным раствором смеси: нитрит натрия — 57 ... 62, двухзамещенный фосфат аммония — 32 ... 37, кальцинированная сода — 5 ... 6 %</p> <p>Нанесение порошка, содержащего нитрита натрия — 54 г, двухзамещенного фосфата натрия — 35 г, кальцинированной соды — 2,7 г</p>	Стали различных марок, чугуны	Межоперационная защита	Изделия машиностроительной промышленности, запасные части
		То же	То же	То же

Ингибитор	Метод применения	Защищаемый металл	Примерный срок защиты	Область применения
Нитрит-мочевино-бензоатная смесь	Упаковка в ингибированную бумагу, пропитанную 25..30 %-ным водным раствором, содержащим равные количества компонентов	Черные металлы	До 2 лет	Емкости, трубопроводы, изделия машиностроительной промышленности, запасные части
	Нанесение на поверхность изделий сухой смеси 40 г/м ² Помещение сухой смеси в защищаемое пространство (максимальное расстояние ингибитора от поверхности металла 30 см)	То же	До 2 лет	
Карбонат циклогексил-амина (КЦА)	Упаковка в ингибированную бумагу, содержащую 10 30 г/м ² ингибитора	»	До 2 лет	»
	Нанесение (омывка) из 20 %-ного спиртового раствора	»	До 2 лет	»
	Помещение внутрь изделий сухого порошка (на 1 м ² поверхности 10 ... 20 г ингибитора)	»	До 2 лет	»
	Введение внутрь изделий исходных компонентов (циклогексил-амина и уголекислоты) Просасывание через изделия	»	До 2 лет	»

Карбонат моноэтаноламина (МЭАК)	воздуха, насыщенного ингибитором	Стали различных марок	До 6 мес	Изделия машиностроительной промышленности, запасные части
Бензоат моноэтанолами на	Упаковка в ингибированную бумагу, содержащую 20 .. 30 г/м ² ингибитора	Черные металлы	До 1 года	Изделия машиностроительной и металлургической промышленности, запасные части
	Нанесение из 15 ... 20 %-ных водных растворов	То же	До 1 года	То же
	Нанесение ингибитора на поверхность металла из нагретого воздуха, насыщенного ингибитором (аэрозольное) (применяется в Чехословакии для защиты стальных листов, прошедших дробеструйную обработку)	»	До 1 года	»
Бензоат аммония	Нанесение ингибитора на поверхность металла из нагретого воздуха, насыщенного ингибитором (аэрозольное) (применяется в Чехословакии для защиты стальных листов, прошедших дробеструйную обработку)	Сталь	До 1 года	Изделия металлургической промышленности

Ингибитор	Метод применения	Защищаемый металл	Примерный срок защиты	Область применения
Бензоат аммония	То же	Черные и цветные металлы	Более 2 лет	Изделия машиностроительной, приборостроительной и других отраслей промышленности
Смешанный ингибитор солей бензойной кислоты — 1 ... 53, бензотриазола — 1 ... 53, алифатических аминов — 2 ... 35 (например октадециламина), часть амина может быть заменена на нитриты М-1	Упаковка в ингибированную бумагу, пропитанную 0,7... 110 г/м ² ингибитора, например (45±1,5) г/м ² смеси, мас. ч.: бензоата аммония — 7, бензотриазола — 3, октадециламина — 3, нитрита дициклогексилламина — 2 Нанесение ингибитора из растворов (водных, этилового спирта, бензина, масла) 1 ... 10 %	То же Сталь, чугун, медь и ее сплавы, баббит, цинк, алюминий и его сплавы	Более 2 лет До 5 лет	То же Изделия машиностроительной, приборостроительной и других отраслей промышленности
М-2	Нанесение из растворов (5 % в этиловом спирте; 0,5 % в масле)	То же	До 5 лет	То же
МСДА-1, МСДА-2	Нанесение ингибитора из рас-	Сталь, чугун,	До 1 года	»

	творов (этилового спирта, бензина, масла)	медь и ее сплавы, кадмий, серебро, баббит, олово, цинк, алюминий и его сплавы		
ВНХ-1	Нанесение ингибитора из 1—3 %-ного раствора масла	Сталь, чугун, цинк и его сплавы, медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы	До 10 лет	Изделия машиностроительной, приборостроительной и других отраслей промышленности
ВНХ-5	Нанесение ингибитора из 1 ... 2 %-ного раствора масла	Сталь, чугун, цинк и его сплавы, медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы, свинец	До 10 лет	То же
ВНХ-101	Нанесение ингибитора из 0,5 %-ных растворов (ароматических углеводородов, этилового спирта, керосина, масла)	Сталь, чугун, цинк и его сплавы, медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы	От 1 до 10 лет	»

Таблица 53.8

Ингибиторы атмосферной коррозии металлов, используемые для производства упаковочных материалов

Ингибитор	Характеристика и область использования
Ингибитор УНИ: смесь уротропина и нитрига натрия в соотношении 1 : 1	Белый кристаллический порошок, образующий при растворении в воде прозрачные растворы (рН 30 %-ного водного раствора равно 8 ... 8,5). Хорошо растворим в воде, слабо — в спирте, нерастворим в углеводородах. Малотоксичен. Летуч. Защищает от атмосферной коррозии изделия из черных металлов, хромированные, оксидированные и фосфатированные стальные изделия. Стимулирует в жестких условиях хранения коррозию цветных металлов. На упаковочные материалы, деревянную тару, краски, органические покрытия, текстиль, кожу отрицательного действия не оказывает
Ингибитор БН: натриевая соль бензойной кислоты	Белый кристаллический порошок (рН 30 %-ного водного раствора равно 8 ... 9). Растворим в воде (0,62 г/мл при 0 °С), этиловом спирте (2,3 г/мл при 25 °С), нерастворим в углеводородах. Нелетуч. Нетоксичен. Ингибитор контактного действия. Защищает изделия из черных металлов. На цветные металлы отрицательного воздействия не оказывает. В легких условиях хранения может оказывать защитные действия на сплавы алюминия, олово, бронзу. На упаковочные материалы, деревянную тару, краски, органические покрытия, текстиль, кожу отрицательного воздействия не оказывает
Ингибитор БМЭА: соль моноэтанол-амин и бензойной кислоты	Вязкая желтоватая жидкость с запахом амина (рН 10 %-ного водного раствора равно 8 ... 9). Растворим в воде (460 г/л при 25 °С), спирте (40 г/л при 20 °С), нерастворим в углеводородах. Летуч. Нетоксичен. Защищает изделия из черных металлов. На цветные металлы отрицательного воздействия не оказывает
Бензотриазол БТА (ТУ 6-09-1291—75)	Защищает от атмосферной коррозии изделия из меди и ее сплавов. На упаковочные материалы, деревянную тару, краски, органические покрытия, текстиль, кожу отрицательного действия не оказывает. Нетоксичен

Ингибитор	Характеристика и область использования
<p>Дициклогексил- амин динитробен- зоилокислый</p>	<p>Кристаллический порошок светло-желтого цвета, нерастворим в воде. Малотоксичен. Относится к летучим ингибиторам атмосферной коррозии. Температура плавления 230 ... 240 °С. Защищает от атмосферной коррозии серебро, никель, олово, оксидированный магний, медь. Не полностью защищает алюминий, кадмий, железо. На упаковочные материалы, деревянную тару, краски, органические покрытия, текстиль, кожу отрицательного действия не оказывает</p>
<p>Циклогексиламин нитробензойнокис- лый, включающий циклогексиламин <i>n</i>-нитробензойно- кислый (ТУ 6-09-207—70) и циклогексиламин <i>o</i>-нитробензойно- кислый (ТУ 6-09-567—70)</p>	<p>Кристаллический порошок белого цвета с желтоватым оттенком, ограниченно растворим в воде. Малотоксичен. Относится к летучим ингибиторам атмосферной коррозии. Температура плавления 125 ... 135 °С. Защищает от атмосферной коррозии серебро, никель, олово, алюминий, медь. Не полностью защищает оксидированный магний, кадмий, цинк и железо. На упаковочные материалы, деревянную тару, краски, органические покрытия, текстиль, кожу отрицательного действия не оказывает</p>
<p>Ингибитор Г-2: <i>ме- та</i>-нитробензоат гексаметиленмина</p>	<p>Кристаллический порошок белого цвета с желтоватым оттенком, растворимый в воде (4 ... 5 %). Малотоксичен. Относится к летучим ингибиторам атмосферной коррозии металлов. Температура плавления 129 ... 134 °С. Защищает от атмосферной коррозии серебро, никель, олово, алюминий. Не полностью защищает оксидированный магний, кадмий, цинк, медь, железо. На упаковочные материалы, деревянную тару, краски, органические покрытия, текстиль, кожу отрицательного действия не оказывает</p>
<p>Ингибитор М-1: соль циклогексил- амина и синтетиче- ских жирных кис- лот (ТУ 6-01-1132—78)</p>	<p>Пастообразное вещество светло-коричневого цвета. Температура застывания —12 °С, рН 1 %-ного водного раствора равно 8,5 ... 9. Растворим до 20 % в воде, спирте, маслах, бензине, ацетоне. Летучесть — 100 мг/м³. Защищает от коррозии изделия из стали, чугуна, цинка, алюминия, баббита. Не защищает медь и ее сплавы</p>

Ингибитор	Характеристика и область использования																		
Циклогексиламмоний хромовокислый (ТУ 6-02-683—72)	<p>Кристаллическое вещество ярко-желтого цвета. Температура плавления 127 °С. Содержание основного вещества — не менее 98 %, рН 1 %-ного водного раствора равно 7,5 ... 8,5. Растворимость ингибитора при 25 °С: в воде — 4,0 г/100 г, этаноле — 1,0 г/100 г. Защищает от коррозии изделия из стали, чугуна, никеля, алюминия и его сплавов, серебра. Не защищает цинк, кадмий, магний и его сплавы. Воздействует на текстиль, дерево, пластик, бумагу, вызывает изменения окраски</p>																		
Циклогексиламмоний углекислый (ТУ 38-2-27—68)	<p>Кристаллическое вещество белого цвета. Температура плавления — 108 °С. Содержание основного вещества — не менее 98 %, рН 1 %-ного водного раствора равно 9,9 ... 10,4. Растворимость ингибитора при 25 °С: в воде — 55,6, этаноле — 27,8; ацетоне — 13,6; четыреххлористом углероде — 3,5 г/100 г. Упругость паров ингибитора при различных температурах, Па:</p> <table data-bbox="383 795 919 950"> <tr><td>15 °С</td><td>11,97</td></tr> <tr><td>25</td><td>53,2</td></tr> <tr><td>35</td><td>183,54</td></tr> <tr><td>45</td><td>436,24</td></tr> <tr><td>55</td><td>998,14</td></tr> <tr><td>60</td><td>1744,96</td></tr> </table>	15 °С	11,97	25	53,2	35	183,54	45	436,24	55	998,14	60	1744,96						
15 °С	11,97																		
25	53,2																		
35	183,54																		
45	436,24																		
55	998,14																		
60	1744,96																		
<p>Дициклогексиламмоний синтетический жирных кислот МСДА-11, МСДА-16, МСДА-18, МСДА-20, МСДА-1, МСДА-2 (ТУ 6-02-834—78)</p>	<p>Малорастворимые соли дициклогексилamina и технических фракций синтетических жирных кислот с числом углеродных атомов в цепи от 10 до 20. Пастообразное вещество от светло-коричневого до темно-коричневого цвета. Температура застывания 10 ... 25 °С. Содержание дициклогексилamina — 35 ... 50 % по массе. Растворимость при 25 °С, г/100 г:</p> <table data-bbox="383 1144 919 1299"> <thead> <tr> <th></th> <th>МСДА-11</th> <th>МСДА-18</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>этанол</td><td>80</td><td>3</td></tr> <tr><td>ацетон</td><td>65</td><td>3</td></tr> <tr><td>бензол</td><td>80</td><td>50</td></tr> <tr><td>керосин</td><td>60</td><td>4</td></tr> <tr><td>масло трансформаторное</td><td>50</td><td>10</td></tr> </tbody> </table> <p>Ингибитор контактного действия. Защищает от атмосферной коррозии изделия из стали, чугуна, алюминия. Цветные металлы не защищает, но и не вызывает коррозии. На текстиль, дерево, пластик и бумагу отрицательного влияния не оказывает</p>		МСДА-11	МСДА-18	этанол	80	3	ацетон	65	3	бензол	80	50	керосин	60	4	масло трансформаторное	50	10
	МСДА-11	МСДА-18																	
этанол	80	3																	
ацетон	65	3																	
бензол	80	50																	
керосин	60	4																	
масло трансформаторное	50	10																	

Ингибитор	Характеристика и область использования																				
<p>Дициклогексилам- моний азотисто- кислый НДА (ТУ 6-02-684—72)</p>	<p>Кристаллическое вещество белого цвета с жел- товатым оттенком. Температура плавления 165 ... 180 °С. Содержание основного вещества — не менее 95,0 % по массе, рН 1 %-ного водного рас- твора равно 7 ... 8. Растворимость НДА при 25 °С, г/100 г:</p> <table data-bbox="393 479 927 609"> <tr><td>вода</td><td>3,9</td></tr> <tr><td>метилловый спирт</td><td>23,6</td></tr> <tr><td>этиловый »</td><td>9,2</td></tr> <tr><td>ацетон</td><td>0,2</td></tr> <tr><td>четырёххлористый углерод</td><td>0,006</td></tr> </table> <p>Упругость паров ингибитора при различных температурах, Па:</p> <table data-bbox="393 665 927 803"> <tr><td>10 °С</td><td>0,00399</td></tr> <tr><td>20</td><td>0,0133</td></tr> <tr><td>30</td><td>0,0532</td></tr> <tr><td>45</td><td>0,1862</td></tr> <tr><td>55</td><td>0,5054</td></tr> </table> <p>Летучесть — 0,76 мг/м³. Защищает от коррозии изделия из стали, алюминия, его сплавов, ни- келя, хрома, кобальта, а также из стали фосфа- тированной и оксидированной. На меди и ее сплавах образует окисную пленку. Не защищает и в ряде случаев вызывает коррозию изделий из цинка, кадмия, серебра, магниевых сплавов. Чугун требует дополнительной консервации маслами или смазками. Срок действия ингибито- ра — более 10 лет</p>	вода	3,9	метилловый спирт	23,6	этиловый »	9,2	ацетон	0,2	четырёххлористый углерод	0,006	10 °С	0,00399	20	0,0133	30	0,0532	45	0,1862	55	0,5054
вода	3,9																				
метилловый спирт	23,6																				
этиловый »	9,2																				
ацетон	0,2																				
четырёххлористый углерод	0,006																				
10 °С	0,00399																				
20	0,0133																				
30	0,0532																				
45	0,1862																				
55	0,5054																				

ные на пористые органические и неорганические мате-
риалы, которые могут быть одновременно консервирую-
щим, амортизационным и теплоизоляционным материа-
лом (например, поропласт полиуретановый, эластичный,
пропитанный смесью уротропина и нитрита натрия).

53.3. Ингибиторы для смазочных материалов

С целью повышения защитных свойств масел и смазоч-
ных материалов в них вводят ингибиторы: водораствори-
мые, водомаслорастворимые и маслорастворимые. Клас-

сификация ингибиторов по растворимости, поверхностной активности (как ПАВ), функциональным свойствам активных групп, механизму действия и областям применения дана в табл. 53.9 [9].

Водорастворимые ингибиторы коррозии вводят в смазочно-охлаждающие жидкости, пластичные смазки, тонкопленочные покрытия и специальные составы, используемые в качестве охлаждающих, тормозных и гидравлических жидкостей, а также для ингибирования систем «нефть—вода» и «нефтепродукт—вода».

Водорастворимые ингибиторы коррозии делятся на неорганические (нитрит натрия, хроматы и бихроматы, фосфаты, смеси неорганических солей) и органические (нитриты и хроматы органических аминов; бензоаты аммония, натрия, моноэтаноламина, триэтаноламина; уротропин, морфин, бикарбонаты органических аминов; продукты оксиэтилирования или оксипропилирования фенола или алкилфенолов; бензотриазол и его производные; меркаптобензотриазол и его производные). Они имеют ограниченное применение вследствие недостаточной стабильности, избирательности защиты (при защите черных металлов усиливают коррозию цветных) и из-за ограничений концентраций (при концентрациях ниже критической усиливают коррозию металла).

Водомаслорастворимые ингибиторы коррозии обладают хорошими водовытесняющим и водоудерживающим свойствами, быстрое действие и способностью тормозить коррозию на ранних стадиях, но смываются водой и не могут использоваться для наружной консервации техники при хранении ее на открытых площадках. Их недостаток — низкая термостабильность и коррозионная агрессивность к цветным металлам. К таким ингибиторам относятся имидазолины и их производные (ИКБ-2), продукты взаимодействия непредельных и предельных жирных кислот, нафтеновых кислот, альдегидов, кетонов, эфиров и различных аминов; продукты оксиэтилирования или оксипропилирования жирных кислот, аминов, амидов и их смеси; соли борной, хромовой, азотистой, фосфорной, фосфиновой, алифатических или ароматических аминов и амидов; соли нефтяных или синтетических сульфокислот аммония, калия, натрия и некоторых аминов: четвертичные аммониевые соединения (ДПХ, КПИ-1, АПБ, ката-

Таблица 53.9

Классификация ингибиторов по растворимости

Принцип классификации	Ингибиторы коррозии						
	Водорастворимые ПАВ групп			Водомасло-растворимые ПАВ группы IV	Маслорастворимые ПАВ групп		
	I	II	III		V	VI	VII
По объемным свойствам Способность к мицеллообразованию	Неорганические —	О р г а н и ч е с к и е					
		Неполноценные, образующие в воде истинные растворы	Полноценные, образующие в воде мицеллы	Полноценные, образующие в воде или маслах мицеллы или эмульсии в/м или м/в	Полноценные, образующие мицеллы с низким числом агрегации или вторичные мицеллы	Полноценные, образующие мицеллы со средним или большим числом агрегации	Неполноценные, образующие истинные растворы
Гидрофильно-липофильный баланс ГЛБ, г/л	—	>15	10 ... 15	8 ... 10	<8	—	—
Олеофильно-гидрофильный баланс ККМ, г/л	—	<0,5	0,5 ... 3,0	30	—	—	—
		>7	0,1 ... 7	<0,2	0,001 ... 0,2 % (мас.) на масло	0,1 ... 0,8 % (мас.) на масло	—
Поверхностная активность: на границе с воздухом	H	H	B	B	C	C	H

Принцип классификации	Ингибиторы коррозии						
	Водорастворимые ПАВ групп			Водомасло растворимые ПАВ группы IV	Маслорастворимые ПАВ групп		
	I	II	III		V	VI	VII
на границе с водой	Н	Н	С	В	В	В	С
Водовытесняющие свойства	Гидрофилизация поверхности		Гидрофилизация поверхности при концентрациях выше ККМ Гидрофобизация при концентрациях ниже ККМ		Гидрофобизация поверхности, вытеснение воды с поверхности металла		
По функциональным свойствам активных групп и механизму действия	Анодно-катодные и смешанные		Анионоактивные, катионоактивные, неионогенные		Анодные, катодные — хемосорбционного действия; экранирующие — адсорбционного действия		
По областям применения	Летучие и контактные ингибиторы электрохимической и химической коррозии черных и цветных металлов				Ингибиторы электрохимической коррозии, добавляемые к нефтепродуктам		

Примечание. Н — низкая, В — высокая, С — средняя.

Таблица 53.10

Защитные свойства маслорастворимых ингибиторов

Продукт	Защитные свойства (ст 10), % пораженной поверхности		
	Вытеснение НВг, 4 ч	Камера Г-4, 200 ч	Морская вода, 20 ч

Ингибиторы коррозии донорного типа (5 % в масле АС-6)

КСК	1	0	0,4
Алкилбензолсульфонат:			
лития	0,1	0	0
натрия	0	0,3	0,5
калия	0	1	2
кальция	1,5	0	0,4
бария	2	0	0,5
цинка	1	0,6	1
свинца	20	0,6	0,3
Сулин	0	0	0

Ингибиторы коррозии акцепторного типа (5 % в масле АС-6)

БМП	5	0,3	2
СИМ	0,4	0	1
БМП-А	0,5	1,0	1
Карбин-1	0	0,8	2
Соль олеиновой кислоты и триэтанол-амина	0	30	2
Основание Манниха (алкилфенол, формальдегид, диэтилентриамин, олеиновая кислота)	0,8	15	4
Соль сульфолкилянтарной кислоты и мочевины	3	6	4
Алкилбензолсульфонат:			
магния	0,5	0	0
алюминия	0	0,5	0,5

Ингибиторы коррозии экранирующего типа (5 % в масле АС-6)

Окисленный петролатум	8	0	40
Эфир:			
дибутилфталата	2	40	80
диокилсебаццината	2	60	90
пентаэритрита и жирных кислот	2	60	60

Продолжение табл. 53.10

Продукт	Защитные свойства, % пораженной поверхности		
	Вытеснение НВг 4 ч	Камера Г-4, 200 ч	Морская вода, 20 ч
дидециловый бензилянтарной кислоты	0	60	100
м-метилциклогексанола и адипиновой кислоты	2	15	80
монодециловый дифеновой кислоты	1	3	30
диэтиловый адипиновой кислоты	1	70	60
ди-2-этилгексилловый 1,10-деканди-карбоновой кислоты	0,5	40	30

Ингибиторы комбинированные (5 % в масле АС-6)

АКОР-1	2	0,01	2
КП	0,3	1	0,05
НГ-108	1	0,5	2
ИНГА-2	1	0	0
НГ-107	1	0	0

пин А, К и др.); аммониевые, калиевые, натриевые, кальциевые соли жирных кислот и др.

Маслорастворимые ингибиторы коррозии вытесняют воду с поверхности металла, образуют хемосорбционные и адсорбционные пленки и формируют защитный слой под влиянием сил адгезии и когезии. Авторы [9] условно делят эти ингибиторы на анодные (донорного типа), катодные (акцепторного типа) и экранирующие. Защитные свойства этих ингибиторов для стали Ст1 приведены в табл. 53.10.

В табл. 53.11 приведены основные свойства маслорастворимых ингибиторов.

В табл. 53.12 дана сравнительная оценка биостойкости стальных образцов, защищенных комбинированными методами с применением химических покрытий, обработанных консервационными составами, ингибиторами комплексного действия или защищенных упаковочными средствами.

Таблица 53.11

Маслорастворимые ингибиторы

Наименование	Химический состав	Назначение	Токсичность
Присадка АКОР-1 ГОСТ 15171—78	Нитрованное минеральное масло АС-9,5, нейтрализованное гидроксидом кальция в присутствии стеариновой кислоты	Присадку вводят в моторные, трансмиссионные и редукторные масла в концентрации 5...20% Технология применения по ГОСТ В-90014—73 Для защиты черных и цветных металлов в течение 2...10 лет	Данные отсутствуют
Присадка АКОР-10 ТУ 38-401241—78	Не приводится	Присадку вводят в концентрации 10...25% в смазочные масла и тонкопленочные покрытия для улучшения их защитных свойств или применяют как самостоятельный продукт для консервации. Защищает внутренние поверхности изделий из черных и цветных металлов в течение 2,5...12 лет	То же
Концентрат присадки БМП в дизельном топливе ТУ 38-101503—77	50%-ный раствор сульфоната мочевины в дизельном топливе марок ДС и ДЛ	Для защиты в течение 3...10 лет черных и цветных металлов в топливах (без ухудшения их основных эксплуатационных свойств) и для получения консервационных масел. Самостоятельно не применяется. Вводится в виде присадок к дизельным топливам ДС и ДЛ в концентрации 0,2% и маслам — 5...10%	Малоопасен

Наименование	Химический состав	Назначение	Токсичность
Ингибитор ВНХ-1 ТУ 6-02-7-110—78	Не приводится	Для защиты от атмосферной коррозии при хранении, транспортировании и консервации изделий в нормальных условиях, повышенной влажности (до 100 %) и температуре (до 50 °С) внутренних полостей механизмов, работающих в углеводородных средах. Может быть использован в виде присадок к минеральным маслам в концентрации 1 ... 3 %; в виде присадки к бензинам в концентрации не более 0,05 %. Защищает сталь, чугун, цинк и его сплавы, медь и ее сплавы, алюминий и его сплавы. Срок защиты — от 1 года до 10 лет	Малоопасен. Обладает раздражающими свойствами. Индикация колориметрическим методом, чувствительность 25 мкг в анализируемом объеме раствора
Ингибитор ВНХ-5 ТУ 6-02-7-128—79	Не приводится	Для защиты от атмосферной коррозии при хранении, транспортировке и консервации. Срок защиты — от 1 года до 5 лет. Может быть использован в виде присадок к минеральным маслам в концентрации 1 ... 2 %	Малоопасен. Обладает раздражающими и слабоаллергенными свойствами. Индикация хроматографическим методом, чувствительность 8 мкг в растворе
Ингибитор ИП-1 ТУ 38/0724—72	Продукт нейтрализации высших жирных кислот кубового остатка, получаемого при ректификации окисленного парафина оксидом кальция на 40 %	Для защиты от коррозии внутренних поверхностей, а также для консервации готовых изделий. Совместим с нефтепродуктами. Срок хранения под навесами более 10 лет	Малоопасен

Наименование	Химический состав	Назначение	Токсичность
Присадка КП ТУ 38-101608—76	Смесь присадок: ВНИИ 380, ПМС Б, ДФ11, ПМС-200 А, СЖК С ₁₈ —С ₂₃ или С ₂₀ и выше (фракциониро- ванные)	Защищает от коррозии черные и цвет- ные металлы в течение 3 ... 10 лет. Присадка к моторным и трансмис- сионным маслам в концентрации 5 ... 20 %	ПДК масляного тумана 5 мг/м ³
Концентрат при- садки КП-2 ТУ 38-1019—75	Состоит из присадок, обеспечивающих мо- ющие, противоокисли- тельные, противоизнос- ные и защитные свой- ства	Для улучшения защитной способно- сти индустриальных масел, а также для защиты черных и цветных метал- лов в течение 3 ... 10 лет. Вводится в индустриальные масла в concentra- ции 5 ... 10 %. Совместим с дру- гими нефтепродуктами	То же
Ингибитор МСДА-1, МСДА-2 ТУ 6-02-834—78	Соли дициклогексил- амина и технических фракций синтетических жирных кислот С ₉ + + С ₁₂ (МСДА-1) и С ₁₆ + С ₂₀ (МСДА-2)	Для защиты от атмосферной и микро- биологической коррозии при экс- плуатации, хранении, консервации, транспортировке в различных клима- тических условиях. Присадка в виде 5 ... 10 %-ного раствора в бензине и этиловом спирте к минеральным мас- лам, дизельным топливам и керо- синам в количестве 1 ... 4 %.	Комплексного действия. Кумулятивные свойства выражены слабо. По- ступление в организм через кожу и дыхатель- ные пути, обладает раз- дражающим свойством, ПДК—1 мг/м ³ в возду- хе рабочей зоны.

Наименование	Химический состав	Назначение	Токсичность
Ингибитор СИМ ТУ 38-401111—78	Алкенилсукцинимид мочевины	Срок защиты для изделий из стали, алюминия и бронзы — до 6 лет, из латуни до 4 лет, из серебра до 3 лет, из кадмия до 2 лет. Подавляет наиболее распространенные плесневые грибы. Имеет фунгистатическую активность при разведении 1 : 500. Поверхность и свойства металлов после обработки ингибиторами остаются без изменения	Индикация ингибитора в воздухе колориметрическим методом, чувствительность 100 мкг; метод хроматографии, чувствительность 2 мкг в анализируемом объеме раствора
Маслорастворимый ингибитор ВНХ-101 ТУ 6-02-7-152—82	Не приводится	Компонент комбинированных ингибиторов коррозии, а также для получения консервационных масел и смазок, работающих при высоких температурах. Защита от атмосферной коррозии черных и цветных металлов в течение 3 ... 5 лет Срок защиты от атмосферной коррозии черных и цветных металлов от 1 года до 10 лет. Присадка к минеральным маслам в концентрации 1 % к бензинам и другим углеводородным средам в концентрации не более 0,05 %	Малоопасен »

Таблица 53.12

Сравнительная оценка грибоустойчивости шлифованных (I), оксидированных и фосфатированных (II) стальных образцов в зависимости от средств консервации после 6 мес испытаний

Средства консервации	Поверхность стали	Рост грибов, баллы	Поражение поверхности стали коррозией, %	Грибоустойчивость	Фунгицидность средств консервации
Контроль, без засева грибами	I	0	50	—	—
	II	0	15	—	—
Контроль, с засевом грибами	I	2	75	—	—
	II	1	36	—	—
Технический вазелин, пушсмазка без засева грибами	I	0	52	—	—
	II	0	15	—	—
Технический вазелин, пушсмазка с засевом грибами	I	3	98	Пониженно стойкие	Нефунгицидные
	II	2	52		
Веретенное и индустриальные масла	I	2	97	Слабо стойкие	То же
	II	1	56		
M-1 **	I	1	16	Удовлетворительно стойкие	Слабофунгицидные
	II	1	5		
M-2 **	I	1	15	То же	То же
	II	0	5		
ВНХ-35 **	I	1	15	»	»
	II	0	4		
НГ-216 **	I	1	5	»	»
	II	0	2		
НГ-204 **	I	1	7	»	»
	II	0	3		
НГ-203	I	1	10	»	»
	II	0	5		
Ионол *	I	2	28	»	»
	II	1	10		
Основание Манниха *	I	2	30	»	»
	II	1	10		
АО-2246 *	I	2	29	»	»
	II	1	10		
АО-20 *	I	2	38	»	»
	II	1	16		
АО-40 *	I	2	35	Удовлетворительно стойкие	Слабофунгицидные
	II	1	16		
АО-42 *	I	2	34	То же	То же
	II	1	15		

Продолжение табл. 53.12

Средства консервации	Поверхность стали	Рост грибов, баллы	Поражение поверхности стали коррозией, %	Грибоустойчивость	Фунгицидность средств консервации
ИФХАН-1	I	0	0	Совершенно стойкие	Фунгицидные
НДА	II	0	0		
ХЦА	I	0	0	То же	То же
	II	0	0		
КЦА	I	0	0	»	»
	II	0	0		
УНИ	I	0	0	Совершенно стойкие	»
	II	0	0		
БН	I	1	0,5	Стойкие	Слабофунгицидные
	II	0	0		
ИСМ	I	1	5	»	То же
	II	0	2		
ГКЖ-94 + М-2	I	1	5	»	»
	II	0	2		
ГКЖ-94 + НДА	I	0	4	»	Фунгицидные
	II	0	1		
Чехлы из полиэтилена и поливинилхлорида	I	0	10	Совершенно стойкие	
	II	0	4		
Бумага упаковочная		5	—	Нестойкая	Нефунгицидные

* — антиокислители; ** — малорастворимые ингибиторы.

53.4. Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы

Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНС) — новый класс консервационных и смазочных материалов. Их относят к средствам временной противокоррозионной защиты. Они включают высокомолекулярные пленкообразующие нефтепродукты, добавки ингибиторов коррозии и растворители (ГОСТ 9.103—78). ПИНС относятся к смываемым покрытиям, которые удаляются растворителями.

ПИНС классифицируют по областям применения и по способам нанесения [1]. По областям применения ПИНС делятся на группы: Д-1, Д-2, МЛ-1, МЛ-2, 3. По способу

нанесения различают нанесение с помощью горючих органических и негорючих хлор- или фторорганических растворителей; в виде коллоидных водных растворов или эмульсий (водоэмульсионные ПИНС), а также в виде аэрозолей.

Классификация и основные марки отечественных ПИНС даны в табл. 53.13.

ПИНС группы Д-1 предназначаются для длительной наружной консервации изделий, обладают высокими защитными свойствами, хорошей абразивной стойкостью. ПИНС этой группы образуют твердые блестящие или полутвердые пленки толщиной до 500 мкм и используются для консервации автомобильной, автотракторной, строительной и авиационной техники, железнодорожного транспорта, газонефтедобывающего оборудования, оборудования химических и нефтеперерабатывающих заводов, стационарных металлоконструкций.

ПИНС группы Д-2 применяют более широко, чем ПИНС группы Д-1; они различаются по содержанию растворителей. Применяются как консервационные и смазочные для сложных узлов трения, редукторов, тросов, гусениц тракторов и т. д.

ПИНС группы МЛ-1 применяют для периодически возобновляемой защиты скрытых поверхностей автомобилей путем распыления, а также для консервации труднодоступных мест различной техники и стационарных конструкций. Продукты группы МЛ-1 имеют высокие водо-вытесняющие, проникающие и пропитывающие свойства,

Таблица 53.13

Классификация ПИНС

Группа и марка ПИНС	Обозначение продукта	Основные характеристики		
		Толщина пленки, мкм	Вязкость по ВЗ-4, с	Содержание активных веществ по массе, %
Группа Д-1, Д-1-С Д-1-шасси	НГ-216А,	100 ... 250	100 ... 300	50 .. 60
	НГ-222А Шасси-универсал, НГМ-шасси	200 ... 500	100 ... 300	55 ... 80

Продолжение табл. 53.13

Группа и марка ПИНС	Обозначение продукта	Основные характеристики		
		Толщина пленки, мкм	Вязкость по ВЗ-4, с	Содержание активных веществ по массе, %
Группа Д-2, Д-2-С	НГ-216Б, НГ-222Б	20 ... 100	30 ... 70	40 ... 70
Д-2-С-РК	ПМ-РК	20 ... 100	30 ... 70	40 ... 70
Группа МЛ-1, МЛ-1-С	НГ-22Б, Мовиль	10 ... 50	15 ... 50	30 ... 60
Группа МЛ-2, МЛ-2-С	НГМ-МЛ, Мольвин	30 ... 80	—	30 ... 60
Группа 3	НГ-224, ЗВВД-13, НГ-216В, ПП-РК	50 ... 40	10 .. 20	20 ... 25

Примечание. Продукт с шифром «шасси» предназначен для дополнительной (временной) защиты подкузовной части легковых и грузовых автомобилей, строительных и дорожных машин и др.

образуют мягкие и эластичные воско- или мазеобразные пленки.

ПИНС группы МЛ-2 аналогичны группе МЛ-1, но имеют более высокую температуру каплепадения и повышенную тиксотропность. Применяют для тех же целей, что и ПИНС группы МЛ-1.

ПИНС группы 3 применяют для консервации точных и особо точных приборов и аппаратуры, прецизионных пар трения, для межоперационной защиты металлического листа, проката и т. д. Они образуют мягкие консистентные, полужидкие или жидкие масляные пленки.

Некоторые виды ПИНС используют для присадки к гидравлическим, трансмиссионным и моторным маслам, а также для консервации двигателей и механизмов.

В табл. 53.14 приведены основные функциональные свойства ПИНС и гарантийные сроки защиты ими металлоизделий [1].

В составы ПИНС в качестве добавок вводят широко известные ингибиторы (Г-2, ИФХАН-1, ИФХАН-2, ИФХАН-12, ИФХАН ГАЗ, НДА, МСДА, ВНХ-1, ВНХ-10,

Таблица 53.14

Основные функциональные свойства ПИНС и сроки защиты

Показатели	ПИНС (группы)						
	Д-1	Д-2		МЛ		З	
		К	РК	МЛ-1	МЛ-2	К	РК
Вязкость по ВЗ-4	100 . 300	30 ... 70	30 ... 100	15 ... 50	—	10 ... 60	—
Толщина пленки, мкм:							
один слой	100 ... 250	25 ... 60	30 ... 100	20 ... 40	30 ... 150	10 ... 50	5 ... 20
два слоя	200 .. 600	50 ... 100	50 ... 200	35 ... 80	50 ... 250	20 ... 90	10 ... 80
Температура каплепадения активного вещества, °С	90 ... 160	90 ... 140	110 ... 220	50 ... 90	120 ... 240	40 ... 90	30 ... 90
Время схватывания на металле, мин	16	15 ... 25	10	5	2	10 ... 15	1 ... 5
Время полного высыхания, ч	24	20 ... 30	12	24	24	24	Не высыхает
Защитные свойства:							
высокая влажность и температура	В	В	В	В	В	В	С
наличие диоксида серы и морской воды	В	В	В	С	С	В	С
соляной туман	В	В	В	С	С	В	С
атмосферостойкость	В	В	С	С	С	Н	Н
абразивостойкость	В	С	Н	Н	Н	Н	Н
смазывающие свойства	С	С	В	С	С	С	В
противоизносные и противовадирные свойства	С	С	В	Н	Н	С	В
свойства уменьшать коррозионно-механический износ	С	С	В	С	С	С	В

Показатели	ПИНС (группы)						
	Д-1	Д-2		МЛ		3	
		К	РК	МЛ-1	МЛ 2	К	РК
Срок защиты (один слой), годы, в условиях:							
легких	19,0	18,0	20,0	15,5	16,5	16,0	18,5
средних	11,5	11,0	12,0	9,3	10,0	9,5	11,0
жестких	7,5	7,2	8,0	6,2	6,7	6,5	7,4
очень жестких	3,8	3,6	4,0	3,1	3,3	3,2	3,7
особо жестких	0,8	0,7	0,8	0,6	0,7	0,6	0,7
Два слоя							
очень жестких	6,0	5,7	6,3	5,0	5,4	5,2	5,9
особо жестких	1,5	1,4	1,6	1,2	1,3	1,3	1,5

Примечание. В, С, Н — высокие, средние и низкие показатели свойств

М-1, М-11, М-2); комплексы нафтеновых кислот с аминами (КИНК-1, КИНК-3, КИНК-5, ИКБ-2, МНИ-5, МНИ-7, КСК, БМП, ХТ, АКОР-1, КП и КП-2 и др.). Специально разработаны для ПИНС маслорастворимые ингибиторы коррозии, которые обеспечивают длительную защиту как черных, так и цветных металлов. К ним относятся алкилбензолсульфат кальция (АБС-Са), экстракт нефтяного сульфоната кальция карбонатированный (Консулит-1); алкилбензолсульфат кальция (Консулит-75); смешанный нефтяной и синтетический сульфонат (Сулин); ингибитор на основе нитрованного масла (АКОР-10); ингибиторы МОПЛ-1 и НГ-110Н. Моноалкилбензолсульфонаты с неразветвленными радикалами обладают наилучшими защитными свойствами и обеспечивают наивысшую степень заполнения поверхности металла.

В комбинированные ингибиторы для ПИНС вводят различные компоненты с низкими защитными свойствами, но обладающими хорошими быстродействующими, водо-вытесняющими свойствами. К таким компонентам относятся дибутилфталат, диоктилсебацат, эфир пентаэритрита и жирных кислот, моноэтаноламин, диэтаноламин, оксиэтилированный алкилфенол, присадки МОП-5 и ВНИИНП-380.

В качестве загустителей в ингибированных нефтяных составах применяют твердые окисленные углеводороды, полимерные и пленкообразующие вещества, жидкие высыхающие масла, мыла органических кислот, латексы, каучуки, битумы и силикагели. Наиболее широко используют окисленные петролатум, церезин, воск буроугольный, а также выделенные из этих продуктов фракции отдельных углеводородов. Загущающая способность их ниже, чем у твердых углеводородов, но защитные и адгезионно-когезионные и смазывающие свойства значительно выше. Особенно высокими функциональными свойствами обладают твердые высокомолекулярные кислоты, эфиры, и гетероатомные соединения, выделенные из воска буроугольного и используемые в качестве ингибитора коррозии в смазке ВНИИНП-267.

Полимерные загустители (полимеризованные пленкообразователи) — полиолефины и полиметакрилаты, а также поликонденсационные пленкообразователи — полиамиды, эпоксидные и кремнийорганические смолы, полиэфиры и другие широко используют в ПИНС несмотря на их низкую загущающую способность, тиксотропность и защитную эффективность. Вводимые в ПИНС битумы обеспечивают прочные, эластичные, абразивостойкие, водонепроницаемые пленки.

Почти во всех ПИНС используют литиевые мыла стеариновой и 12-оксистеариновой кислот как тиксотропные и термостойкие загустители, а также кальциевые, бариевые, цинковые и алюминиевые мыла окисленного петролатума, синтетических жирных кислот, стеариновой или 12-оксистеариновой кислоты как гидрофобные добавки и тиксотропные загустители.

Модифицированные силикагели обладают наивысшей загущающей способностью, хорошей защитной способностью, термической и термоокислительной стабильностью, не теряют своих свойств при высоких нагрузках и длительной эксплуатации (не подвергаются трибо- и термодеструкции).

Наполнители как важнейшие компоненты ПИНС образуют со структурой ПИНС фазовые границы раздела, стабилизируясь в ней в виде коллоидной дисперсии по верхушно-активными компонентами. Чаще других в ПИНС вводят частицы CaO и CaCO_3 . В ПИНС РК в ка-

честве наполнителя используют дисульфид молибдена и графит.

Для придания ПИНС способности образовывать сплошные однородные пленки (после испарения растворителя) в них вводят пластификаторы: диметил-, диэтил-, дибутил-, диоктил-, динонил- и диалкилфталаты, трикрезил- и триселенилфосфаты; дибутил- и диоктилсебацинаты, эфиры бензойной и алкилсульфоновой кислот, хлорированный дифенил (совол) и др. [3, 7].

В качестве растворителей в ПИНС наибольшее распространение получили уайт-спирит, его смесь с бензином, ксилолом или сольвентом, а также сложные растворители. Применяют также хлор- и фторсодержащие растворители, но, учитывая их пожаро- и взрывоопасность, наиболее перспективными являются водоэмульсионные ПИНС, где растворителем является вода [4]. Такие ПИНС (с содержанием воды до 50 %) применяют для долговременной защиты наружных и внутренних поверхностей металлоизделий со сроком защиты 2 ... 15 лет, в виде концентрированных дисперсий и эмульсий с содержанием воды 50 ... 90 %, а также в виде разбавленных эмульсий (5—10 %-ные водные дисперсии и эмульсии) со сроком защиты от 10 лет при хранении в закрытых помещениях. При концентрации 0,001 ... 0,5 % ПИНС используют как присадки-ингибиторы для смазочно-охлаждающих и моюще-консервационных жидкостей или как ингибиторы коррозии в системах нефть — электролит, нефтепродукт — вода.

Примерами таких ПИНС являются антифризы ТОСОЛ-А, ТОСОЛ-А-40, ТОСОЛ-А-65, гидравлическая жидкость ТОСОЛ-НГЖ, моюще-консервационная жидкость — ОЛИНОЛ, смазочно-охлаждающие — жидкости на базе эмульсолов Укринол-1, Укринол-11, МГЛ-205, ЭМУС, СДМУ, АКВОЛ-2 и др. [2].

ПИНС в отличие от традиционных защитных масел, смазок и эмульсолов может применяться для консервации влажных и мокрых поверхностей, обладает большой проникающей способностью в микротрещины, микрозазоры, микродефекты металла. При нанесении пленки толщиной до 50 мкм они эффективнее ингибированных масел и смазок, а при толщине пленки 100 ... 200 мкм — пластичных смазок с толщиной до 5 мм.

По защитной способности ПИНС уступает только двухслойным покрытиям (лакокрасочные материалы или битумные мастики + ПИНС) и трехслойным покрытиям (то же + грунтовка или преобразователи ржавчины).

При легкости нанесения (распыление, окунание, кисть) ПИНС защищает металл от коррозии при нанесении в один слой, что объясняется более высокой энергией адгезионно-когезионных взаимодействий в пленке. Для консервации труднодоступных полостей обычно применяют различные методы распыления [5, 7, 8]. Распыление в электростатическом поле высокого напряжения является особенно перспективным.

53.5. Ингибированные лакокрасочные покрытия

Введение ингибиторов в лакокрасочные покрытия позволяет в широких пределах регулировать концентрацию пассивирующего агента. Ингибиторы активно взаимодействуют с пленкообразующим ЛКП, изменяя физико-механические свойства пленок. С помощью ингибитора происходит адсорбция полимера на инертных наполнителях, при этом наполнители приобретают пассивирующие свойства.

Для ЛКП применяют водо- и маслорастворимые ингибиторы коррозии. Введение водорастворимых ингибиторов повышает защитные свойства масляных, алкидных, алкидно-стирольных и алкидно-нитроцеллюлозных покрытий. В табл. 53.15 показано, как увеличивается защитная способность ингибированных покрытий по сравнению с неингибированными при испытаниях в условиях 100 %-ной влажности и температуре 40 °С [6].

Кроме того, ингибиторы повышают прочность (особенно после светостарения) масляных и алкидных пленок при сохранении их гибкости, а также увеличивают паропроницаемость ингибированных покрытий. Благотворное влияние незначительных концентраций органических хроматов на защитные свойства органических фосфатов объясняется тем, что фосфаты образуют нерастворимые соединения с железом, покрывающие основную часть поверхности, а роль хроматов заключается в пассивации пор в фосфатном покрытии.

В качестве водорастворимых ингибиторов для ЛКП используют: хромовокислый гуанидин, фосфат гуанидина,

Сравнительная оценка защитных свойств ингибированных и неингибированных покрытий

Покрытие	Продолжительность испытания, ч	Баллы
Олифа натуральная	60	1
То же, с ингибитором	700	10 *
Лак алкидный	150	2
То же, с ингибитором	1100	10
Лак алкидно-стирольный	20	1
То же, с ингибитором	1000	10
Лак алкидно-нитроцеллюлозный	40	1
То же, с ингибитором	1000	10
Лак алкидный водоразбавляемый	30	1
То же, с ингибитором	1000	10

* Балл 10 означает высшие защитные свойства.

хромовокислый циклогексиламин, бензотриазол, нитробензоат гексаметиленмина, соли циклогексиламина и синтетических жирных кислот и др.

Маслорастворимые ингибиторы также повышают защитные свойства ЛКП, что обусловливается повышением рН и смещением потенциала стали в положительную сторону. При взаимодействии маслорастворимого ингибитора с алкидной смолой образуется новое водорастворимое соединение, отличающееся высокими пассивирующими свойствами. Так, ингибированные составы ИСМ-2 и ИСМ-3 на основе алкидно-стирольных лаков с добавкой ингибитора АКОР сочетают свойства смазок и лакокрасочных пленок, образуя полутвердую пленку с высокими защитными свойствами.

В качестве маслорастворимых ингибиторов для ЛКП применяют соль дициклогексиламина и синтетических жирных кислот, амиды жирных кислот, производные морфолина и др. Например, при введении 3 % ингибитора СД-1 (М) в лакокрасочные материалы на основе масляных, масляно-смоляных, алкидных и битумных пленкообразующих атмосферостойкость ЛКП заметно повышается.

Аналогичное воздействие на покрытия из этих лакокрасочных материалов оказывает и ингибитор И-1Д. Ингибитор ТАЛ-3 в 1,5-2 раза повышает защитные свойства битумного праймера под изоляционными покрытиями трубопроводов. Ингибиторы коррозии АКОР-1 или НГ-203А, вводимые в количествах от 3 до 5 % в битумные мастики БПМ-1 и 579, заметно повышают противокоррозионные свойства этих материалов.

Ингибиторы АКОР-1, АКОР-10, концентрат сульфата кальция, алкилбензолсульфонат кальция МСДА-1, МСДА-2, ВНХ-1, ВНХ-1М, ВНХ-5, ВНХ-40М, ВНХ-101, введенные в количестве 2 ... 5 % в строительные битумы марок БН-90/10, БН-70/30, БН-50/50 и в битумно-полимерные композиции, увеличивают защитные свойства мастик на основе этих битумов для днища автомобилей. На основе битумно-полимерной композиции и ингибитора ВНХ-1 разработан пленкообразующий состав НГМ-шасси, предназначенный для защиты днищ автомобилей и для других аналогичных целей.

Установлено, что ингибиторы увеличивают защитную способность эпоксидных покрытий. Разработаны ингибированные эпоксидные лакокрасочные материалы марок ИП-374, ИП-674, ИП-774, предназначенные для защиты от атмосферной коррозии изделий из стали, цинка, алюминия, меди, свинца и серебра. Ингибиторы ИКБ-2, ИКБ-4Н, сульфат бария, хлорид АБДМ-аммония повышают защитные свойства покрытий на основе эпоксидно-пековой эмали ЭП-5116.

Ингибиторы МСДА, ХЦА и НДА повышают стойкость к атмосферной коррозии покрытий из эмалей ПФ-218ГС, МС-226, ХВ-124, КО-935, лака НЦ-134, органосиликатного состава ОС-12.01. Срок службы покрытий из грунтовок ХС-068 и ГФ-020, эмалей ХВ-785 и ПФ-133 под воздействием хлорида АБДМ-аммония увеличивается в 2 раза и более.

Ингибитор ИП-1 рекомендовано вводить: в грунт ХС-068 — 1,2 %; ФЛ-03к — 0,8 ... 1 %; грунт ФЛ-03к — 1 %; эмали этиленовые ЭКСЖС и ЭКА-15 — 1,2 %; эмали пентафталевые — 0,8 ... 1; краски масляные — 0,9 ... 1; шпатлевку ЭП-0010 — 0,8 ... 1. Ингибитор ИП-1 вводят в лакокрасочный материал в виде 25 %-ного раствора в сольвенте. Рекомендованы также ингибиторы ДАДО,

Таблица 53.16

Ингибированные ЛКП на основе ХВ

Лакокрасочный материал	Количество вводимого ингибитора, г/кг			
	СК + ДАДО	СК + АБДМ	СК + Г-2	ДАДО
Грунт ХС-968	0,468 + + 0,468	0,78 + + 0,312	0,468 + + 0,468	0,78
Лак ХВ-784	0,09 + 0,09	0,15 + 0,06	0,09 + 0,09	0,15
Эмаль ХВ-1100	0,327 + + 0,327	0,545 + + 0,218	0,327 + + 0,327	0,545

СК АБДМ, Г-2 и их смеси. В табл. 53.16 указаны лакокрасочные материалы и необходимые количества ингибитора.

Благодаря ингибиторам оказалось возможным использовать в качестве основы противокоррозионных лакокрасочных материалов водные дисперсии и водные растворы полимеров. Эти вещества, используемые взамен растворов полимеров в органических растворителях (именно эти растворы являются дисперсионной средой для традиционных красок), позволяют резко повысить безопасность применения лакокрасочных материалов, предотвратить загрязнение атмосферы парами растворителей, снизить трудоемкость окрасочных работ.

Обычные вододисперсионные лакокрасочные материалы из-за коррозионной активности воды непригодны для окрашивания черного металла. Совмещение их с ингибиторами, подавляющими коррозионное воздействие воды, позволило и этими материалами окрашивать черные металлы, причем покрытия, сформированные из них, проявляют высокую защитную способность. Более того, ингибированные водные полимерные дисперсии оказалось возможным использовать и для окрашивания изделий с прокорродировавшей поверхностью (в качестве модификаторов ржавчины — пенетрантов).

Проведены исследования по ингибированию водных дисперсий поливинилацетата с целью создания на этой основе противокоррозионных материалов. Рекомендованы композиция ПВАЭ, состоящая из поливинилацетатной дисперсии и эпоксидной смолы; композиция СВАЭД, со-

стоящая из дисперсии сополимера винилацетата с этиленом и эпоксидной смолы, и композиция ПВАДФ, состоящая из поливинилацетатной дисперсии и фенолформальдегидной смолы резольного типа. ПВАЭД и СВАЭД, ингибированные неорганическими и органическими фосфатами, а также ПВАДФ, совмещенная с ингибитором М-1, образуют покрытия, хорошо защищающие черные металлы.

Созданы противокоррозионные грунтовки АК-0153 и АК-0159 на основе латексов карбоксилсодержащих акриловых сополимеров. Грунты из них эффективно защищают стальные поверхности в слабоагрессивных средах, а в сочетании с вододисперсионной краской Э-АК-216 обеспечивают защиту в течение не менее шести лет таких объектов, как наружная поверхность выпарных аппаратов в цехах содового производства. Покрытия из этих грунтовок служат уже более двух лет на металлоконструкциях цеха при относительной влажности воздуха 90 % и наличии сернистого газа.

На основе латекса ВХВД-65Д (ТУ 6-01-1170—78) и таннина (ОСТ 1-8-208—76), выполняющего функцию ингибитора, разработан материал, который образует покрытие, защищающее сталь от коррозии в течение 6 мес. По такому покрытию, даже по прошествии этого времени, можно нанести эпоксидные, эпоксиполиэфирные, пентафталевые, алкидно-стирольные, фенилформальдегидные грунтовки и эмали без ухудшения защитного свойства

Таблица 53.17

Особенности при применении ингибированных покрытий

Покрытия	Особенности при применении
Состав ЛСП (смесь эмали ХВ-114 и маслорастворимого ингибитора АКОР-1, ГОСТ 15171—70) ЗИП ХП-1 ФП-6 ИС-1	Вызывает потемнение меди Не защищает медь Не защищает чугун, цинк, латунь Не защищает латунь, цинк Не защищает медь и ее сплавы

Таблица 53.18

Технология нанесения ингибированных полимерных покрытий

Ингибированные полимерные покрытия	Внешний вид покрытия	Рабочая вязкость состава по ВЗ-4 при температуре 293 К, с	Растворитель для доведения до рабочей вязкости	Способ нанесения покрытия	Толщина слоя покрытия, мкм	Число слоев	Температура сушки, К	Продолжительность сушки каждого слоя	Примечание
ЛСП	Твердая глянцевая непрозрачная пленка темно-коричневого цвета	80 ... 150	Ацетон по ГОСТ 2603—79, Р-4 по ГОСТ 7827—74, Р-5	Окунание или кистью	Не менее 100	2 ... 3	291 ... 296	15 мин, 30 мин последний слой	ЛСП готовят перед его нанесением; срок хранения готового состава 6 мес
		30	Р-5	Распыление	Не менее 60	До 3	291 ... 296		
ЗИП	Твердая матовая непрозрачная пленка от желтого до коричневого цвета	—	—	Окунание в расплав при температуре 433 ... 463 К	1500 ... 2000	1	291 ... 296	15 мин	Упаковывание в транспортную тару производят не ранее чем через 1 сут после нанесения покрытия

ВАП-2	Полупрозрачная пленка от светло- до темно-коричневого цвета	—	—	Окувание в расплав при температуре 393 ... 404 К	1300 ... 2300	1	291 ... 296	0,5 ... 2	Пленка обратимая, ее можно использовать трехкратно
ХП-1	Пленка белого цвета	18 ... 20	Ксилол по ГОСТ 9949—76, по ГОСТ 9410—78	Распыление	Не менее 70	4—5	291 ... 296	5 ... 7 мин	
		45 ... 60		Кистью					
ФП-6	Пленка салатого цвета	15 ... 17	Бутилацетат по ГОСТ 8981—78	Распыление	Не менее 60	3	291 ... 296	7 ... 10 мин	
		45 ... 50		Кистью					
Мовиль	Эластичная тонкая пленка темно-коричневого цвета	15 ... 40	Уайт-спирит по ГОСТ 3134—78	Распыление	50 ... 100	1	291 ... 296	1 сут	После двухлетнего хранения наносится вторично. Расконсервация не требуется

Ингибированные полимерные покрытия	Внешний вид покрытия	Рабочая вязкость состава по ВЗ-4 при температуре 293 К с	Растворитель для доведения до рабочей вязкости	Способ нанесения покрытия	Толщина слоя покрытия, мкм	Число слоев	Температура сушки, К	Продолжительность сушки каждого слоя	Примечание
ИС-1	Пленка	Исходная вязкость	—	Кистью при температуре не ниже 288 К	50 .. 100	1	291 ... 296	2 ... 3 ч	После выдержки на участках консервации в течение 2 ... 3 ч изделия упаковывают в транспортную тару
		55 ... 65	Уайт-спирит по ГОСТ 3134—78	Распыление. При наличии комков перед разбавлением подогреть (паром или на водяной бане) до температуры 313 ... 323 К					
НГ-216 марки А	Мягкое матовое полувысыха-	100 .. 300	Уайт-спирит по ГОСТ 3134—78	Окунание или кистью	100 ... 150	1	291 ... 296	1 ч	Покрытие можно не удалять, если оно
НГ-216 марки Б		15 ... 40		Распыление или	10 ... 20				

Ингибирующие полимерные покрытия	Внешний вид покрытия	Рабочая вязкость состава по ВЗ-4 при температуре 293 К, с	Растворитель для доведения до рабочей вязкости	Способ нанесения покрытия	Толщина слоя покрытия, мкм	Число слоев	Температура сушки, К	Продолжительность сушки каждого слоя	Примечание
МОПЛ-3	Эластичная пленка черного цвета	—	Уайт-спирит по ГОСТ 3134—78, бензин-растворитель по ГОСТ 443—76	Распыление, кистью	100 ... 150	1	291 ... 296	1 ч	Пенетрация по ГОСТ 5346—78 и техническим условиям на данное средство в пределах 180 ... 350 единиц при 25 °С. Расконсервация не требуется

комплексного покрытия. Данной композицией может быть окрашен металл с ржавчиной толщиной до 100 мкм. Грунт не мешает сварке, не оказывает отрицательного влияния на качество сварных соединений, а газовыделения находятся в пределах, допустимых санитарными нормами.

Некоторые особенности при применении ингибированных пскрытий указаны в табл. 53.17.

Технология нанесения ингибированных покрытий приведена в табл. 53.18 (ГОСТ 9.014—78).

Список литературы

1. Богданова Т. И., Шехтер Ю. Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. М.: Химия, 1984. 215 с.

2. Иванов Б. И. Очистка металлических поверхностей пожаробезопасными составами М.: Машиностроение, 1979. 183 с.

3. Охрименко И. С., Верхованцев В. В. Химия и технология пленкообразующих веществ. Л.: Химия, 1978. 392 с.

4. Разработка автомобильных смазочных материалов, консервационных продуктов и нефтяных пластификаторов/Под ред. А. А. Гуреева//Тр. МИНХ и ГП им. Губкина. 1979. Вып. 148. С. 130.

5. Рейбман А. И. Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия, 1978. 296 с.

6. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 166 с.

7. Толмачев И. А., Верхованцев В. В. Воднодисперсионные краски. Л.: Химия, 1979. 200 с.

8. Чеботаревский В. В., Кондрашов Э. К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. 295 с.

9. Шехтер Ю. Н., Школьников В. М., Богданова Т. И. Рабоче-консервационные смазочные материалы. 1979. М.: Химия, 130 с.

Глава 54

Защита преобразователями продуктов коррозии

54.1. Особенности применения

К преобразователям продуктов коррозии (ПК) относят экспериментально разработанные составы (растворы, суспензии, эмульсии), которые преобразуют продукты коррозии в достаточно прочные и плотные пленки на поверхности металлов, обладающие адгезией и защитной

комплексного покрытия. Данной композицией может быть окрашен металл с ржавчиной толщиной до 100 мкм. Грунт не мешает сварке, не оказывает отрицательного влияния на качество сварных соединений, а газовыделения находятся в пределах, допустимых санитарными нормами.

Некоторые особенности при применении ингибированных пскрытий указаны в табл. 53.17.

Технология нанесения ингибированных покрытий приведена в табл. 53.18 (ГОСТ 9.014—78).

Список литературы

1. Богданова Т. И., Шехтер Ю. Н. Ингибированные нефтяные составы для защиты от коррозии. М.: Химия, 1984. 215 с.

2. Иванов Б. И. Очистка металлических поверхностей пожаробезопасными составами М.: Машиностроение, 1979. 183 с.

3. Охрименко И. С., Верхованцев В. В. Химия и технология пленкообразующих веществ. Л.: Химия, 1978. 392 с.

4. Разработка автомобильных смазочных материалов, консервационных продуктов и нефтяных пластификаторов/Под ред. А. А. Гуреева//Тр. МИНХ и ГП им. Губкина. 1979. Вып. 148. С. 130.

5. Рейбман А. И. Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия, 1978. 296 с.

6. Розенфельд И. Л., Рубинштейн Ф. И. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия. М.: Химия, 1980. 166 с.

7. Толмачев И. А., Верхованцев В. В. Воднодисперсионные краски. Л.: Химия, 1979. 200 с.

8. Чеботаревский В. В., Кондрашов Э. К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. 295 с.

9. Шехтер Ю. Н., Школьников В. М., Богданова Т. И. Рабоче-консервационные смазочные материалы. 1979. М.: Химия, 130 с.

Глава 54

Защита преобразователями продуктов коррозии

54.1. Особенности применения

К преобразователям продуктов коррозии (ПК) относят экспериментально разработанные составы (растворы, суспензии, эмульсии), которые преобразуют продукты коррозии в достаточно прочные и плотные пленки на поверхности металлов, обладающие адгезией и защитной

способностью или служащие промежуточным слоем для последующего нанесения лакокрасочных покрытий (ЛКП). В основном ПК применяют для защиты металлоконструкций, изготовленных из углеродистых и малолегированных сталей, и поэтому часто стал употребляться термин «преобразователь ржавчины» или «модификатор ржавчины».

Большинство современных ПК представляют собой композиции, основным компонентом которых является фосфорная кислота. Есть модификаторы, где основным компонентом являются оксикарбоновые многоосновные кислоты, таннин и т. п. Разрабатываются модификаторы, в которых основным действующим началом является цемент.

Если в некоторые составы входят пленкообразующие вещества, то составы являются грунтовками — преобразователями коррозии (ГПК). В зависимости от характера взаимодействия с продуктами коррозии составы можно разделить на следующие группы:

преобразователи продуктов коррозии, взаимодействующие с металлами и химически воздействующие на продукты коррозии, превращая их в малорастворимые соли (фосфаты железа, цинка, марганца, бария и т. п.);

стабилизаторы продуктов коррозии, превращающие малостабильные фазы гидратов окиси железа в более устойчивые (магнетит и др.);

пенетрационные составы, обладающие большой проникающей способностью в пористых пленках и уплотняющие их (растительные масла, алкидные смолы и др.);

грунтовки-модификаторы, образующие на поверхности металла пленку грунта под ЛКП.

В ПК вводят пигменты, ингибиторы, гидрофобизаторы, биоциды и другие вещества, повышающие защитную способность покрытий. Вязкость ПК различна: есть подвижные водные растворы (П-1П) и очень вязкие (АПРЛ-2 и др.). Это свойство обычно определяет способ нанесения ПК: распылением, струйным обливом, окунанием, кистью. Перед нанесением ПК с обрабатываемой поверхности удаляют сыпучие, рыхлые и пластовые продукты коррозии.

ПК не рекомендуется применять при защите изделий, эксплуатируемых во влажных тропиках, независимо от используемых покровных ЛКП; в ЛКП с высокими требо-

ваниями к декоративному виду; для обработки продуктов коррозии, образовавшихся в высокоагрессивной атмосфере, содержащей значительные количества аммиака, сернистого газа, сероводорода.

ПК рекомендуется применять при защите металлоконструкций в полевых условиях (опоры линий электропередач, мосты, наружные поверхности трубопроводов, оборудование гидроэлектростанций, речные и морские суда, резервуары для хранения жидкого топлива и т. д.). Допускается применять модификаторы для обработки продуктов коррозии и плотно сцепленной окалины, если они занимают не более 30 % площади поверхности

54.2. Основные свойства преобразователей продуктов коррозии и грунтовок

Известно более 50 отечественных составов ПК, из них более десяти выпускаются промышленностью и широко используются для защиты машин, оборудования и сооружений от атмосферной и других видов коррозии. Рассмотрим наиболее перспективные, нашедшие межотраслевое применение составы, рекомендации по применению которых приведены в табл. 54.1—54.4.

1 ГПК ЭВА-0112 (ТУ 6-10-1234—79) — грунтовка-модификатор ржавчины, представляет собой двухупаковочную систему, состоящую из основы и 85 %-ной ортофосфорной кислоты, смешиваемых непосредственно перед применением в соотношении 100 : 3. Нанесение состава должно быть осуществлено в течение 24 ч. Срок хранения основы — 6 мес при температуре не ниже 0 °С. В состав ЭВА-0112 рекомендуется вводить карбонат бария, 4,4-диаминдифенил, бензидин по 0,05 ... 0,5 % ГПК эффективен в сочетании с эпоксидными ЛКП.

2. ГПК ЭВА-01-ГИСИ (ТУ 81-05-121—79) — грунтовка — модификатор ржавчины, представляет собой двухупаковочную систему, состоящую из основы и 70 %-ного раствора ортофосфорной кислоты (ОФК), смешиваемых в соотношении 100 : (5 ... 7). Основу составляет поливинилацетатная дисперсия (ПВАД) с добавками желтой и красной кровяной солей (ЖКС и ККС) и ПАВ ОП-7 (ОП-10). Известны следующие модификации ГПК ЭВА-01-ГИСИ:

Особенности нанесения модификаторов ржавчины

Модификатор	Метод нанесения	Рабочая вязкость по ВЗ-4 при 18 .. 20 °С, с	Разбавитель	Число слоев	Расход на один слой, г/м ²	Режим сушки каждого слоя		Контроль качества обработки поверхности после высыхания модификатора	Наличие влаги на обрабатываемой поверхности
						Температура, °С	Время ч		
ЭВА-0112	Пневматическое распыление, кисть, валик	28 ... 30	Вода	1 ... 2	100 .. 150	18 ... 23	24	Коричневый цвет, допускается разнотонность	Допускается
		50 ... 60				80	0,5		
ЭВА-01-ГИСИ	Пневматическое или безвоздушное распыление, кисть, валик	20 ... 40	»	1 .. 2	100 ... 180	18 ... 23	24	Темно-синий цвет, допускается пятнистость	То же
		30 ... 40				80	20 .. 40 мин		
		60 ... 80				120	15 .. 20 мин		
ЭП-0180 *	Пневматическое распыление, кисть	18 ... 22 30 ... 60	Смесь ксилола, ацетона, этилцеллозольва Р-4, 646	1 ... 2	120 .. 150	18 ... 23	24 *	Красно-коричневый	Не допускается

Э-КЧ-0184	Пневматическое распыление, кисть, валик	15 ... 30 Не более 150	Вода	1 . 2	90 ... 100	18 ... 23 8 ... 10	1 . 2 4 ... 6	Черный или темно-зеленый цвет, оттенок не нормируется	Допускается
МС-0152	Кисть, валик, пневматическое распыление	70 ... 80	Ацетон, циклогексанон, не более 10 %	1	80 ... 100	10 ... 30 —20	1,5 ... 2 24	Желто-зеленый цвет, матовая поверхность	Не допускается
П-1ТФ	Пневматическое распыление, кисть	В состоянии поставки	—	1	100	12 ... 30	24	Синий цвет, допускается пятнистость	Допускается
№ 444	Пневматическое распыление, кисть, валик	То же	—	1 . . 2	100	12 ... 23	24	Капля индикаторного раствора приобретает синий цвет	То же
№ 3 **	То же	»	—	1	120 ... 150	15 ... 23	4 ... 6	См. примечание ***	»

Продолжение табл. 54 I

Модификатор	Метод нанесения	Рабочая вязкость по ВЗ-4 при 18 ± 20 °С, с	Разбавитель	Число слоев	Расход на один слой, г/м ²	Режим сушки каждого слоя		Контроль качества обработки поверхности после высыхания модификатора	Наличие влаги на обрабатываемой поверхности
						Температура, °С	Время, ч		
ПРЛ-СХ	Пневматическое распыление, кисть, валик	В состоянии поставки	В случае необходимости спирт гидролизный или ацетон, не более 10 %	1	120 ... 150	15 ... 23	16 ... 20	Серый цвет, возможно изменение до темно-коричневого, без вздутий и шелушения	Допускается
82-43—81	Пневматическое распыление, кисть, валик	То же	—	1 ... 2	150 ... 180	18 ... 23	24	Голубой цвет	То же

* Если применяются покровные материалы на основе перхлорвинила и сополимеров винилхлорида, то наносить их следует по недосушенному слою грунта через 6 ... 10 ч после его нанесения.

** Все модификаторы можно наносить на ржавчину, толщина слоя которой не более 100 мкм. Модификатор № 3 можно наносить на ржавчину, толщина слоя которой до 130 мкм.

*** Окрашивание можно производить лишь в том случае, если рН поверхности более 4,5, если рН ниже, то поверхность нужно промыть водой.

Области применения модификаторов ржавчины

Область применения	Обозначение условий эксплуатации по ГОСТ		Название модификатора										
	9 104—79	9.032—74	ЭВА-0112	ЭВА-01-ГИСИ	ЭП-0180	МС-0152	П-1ТФ	№ 444	№ 3	ПРЛ-СХ	Э-КЧ-0184	82-43-81	ППР-1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Металлоконструкции и оборудование в атмосфере умеренного климата	У1, У2		Р	Р	Р	Р	Р	Р	Д *	Д	Р (для У2, УХЛ4)	Р (для У2, УХЛ4)	Р
Металлоконструкции и оборудование в холодном климате	ХЛ1, ХЛ2		Д	Д	Д	—	Д	Д	—	—	НР	НР	—
Сельхозтехника (ремонт) Ж.-д. транспорт (ремонт вагонов)	У1, У2 У1, У2		Р Д	Р Д	Д —	Д —	Д Д	Д Д	НР НР	— Р	— НР	— НР	Д Д

Область применения	Обозначение условий эксплуатации по ГОСТ		Название модификатора										
	9.104—79	9 032—74	ЭВА-0112	ЭВА-01-ГИСИ	ЭП-0180	МС-0152	П-1ТФ	№ 444	№ 3	ПРЛ-СХ	Э-КЧ-0184	82-43-81	ППР-1
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Автотранспорт (днище автомобиля) под битумные покрытия	У1, У2		Д	Д	Д	Д	Д	—	Р *	Д	НР	НР	—
Межоперационное хранение (самостоятельная защита без дополнительного перекрытия)	У1, У2, УХЛ4		Р	Р	Р	НР	Р	НР	НР	НР	—	—	НР
Подземные условия (повышенная влажность + + агрессивные ионы)	В5		НР	НР	Р	Р	—	—	Р *	НР	НР	НР	НР
Специальные условия (животноводческие помещения и птичники)		Б	Д	Д	Р	—	Д	Р	Д *	Д	НР	НР	Д

Область применения	Обозначение условий эксплуатации по ГОСТ		Название модификатора										
	9 104—79	9 032—74	ЭВА-0112	ЭВА-01-ГИСИ	ЭП-0180	МС-0152	П-1ТФ	№ 444	№ 3	ПРЛ-СХ	Э-К4-0184	82-43-81	ППР-1
	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Воздействие паров воды пресной		4/1	Д	Д	Р	Р	Д	НР	Р *	—	НР	НР	НР
морской		4/2	Д	Д	Р	Р	Д	НР	Р *	—	НР	НР	НР
Воздействие топлив и горюче-смазочных материалов	**	6/2	Р	Р	Р	—	Д	Д	—	—	НР	НР	НР
Воздействие агрессивных газов, паров и жидкостей (периодический облив)		7/1, 7/2, 7/3	НР	НР	Р	Д	НР	НР	НР	НР	НР	НР	НР

* Требуется промывание водой до исчезновения кислой реакции, определяемой с помощью универсальной индикаторной бумаги

** По ГОСТ 25112—82

Примечание Р — применение рекомендуется, Д — применение допускается, НР — применение не рекомендуется, знак «—» — нет сведений

Таблица 54.3

Рекомендуемые системы покрытий с модификаторами ржавчины для атмосферных условий

Характеристика условий эксплуатации, их обозначение по ГОСТ 9 104—79	Модификатор ржавчины	Грунтовка (1 слой)	Покрывной ЛКМ (эмаль)	Число слоев покровного ЛКМ (эмали)	Срок службы, годы, не менее
1	2	3	4	5	6
Умеренный климат, открытая атмосфера; У1 *	ЭВА-0112, ЭВА-01-ГИСИ	ЭП-00-10, ХС-010, ХС-068, ХС-059, ХВ-050, ВЛ-08	ХВ-1120, ХВ-1100, ХС-119, ХВ-16, ХВ-124, ХВ-110, ХВ-113	3 ... 4	2 ... 4
		—	То же	3 ... 4	2 ... 3
		ФЛ-03к	ПФ-133, ПФ-115	2	1 ... 1,5
	ЭП-0180, МС-0152	—	ХВ-1120, ХВ-1100, ХС-119	3 ... 4	3 ... 4
			ХВ-16, ХВ-124, ХВ-110, ХВ-125, ХВ-113	3 ... 4	2 ... 4
		ЭП-00-10, ХС-010, ХС-068, ХС-059, ХВ-050	ХВ-1120, ХВ-1100, ХС-119	3 ... 4	4 ... 5
ХВ-16, ХВ-124, ХВ-125, ХВ-110			3 ... 4	3 ... 5	

Продолжение табл. 54.3

Характеристика условий эксплуатации; их обозначение по ГОСТ 9.104—79	Модификатор ржавчины	Грунтовка (1 слой)	Покрывной ЛКМ (эмали)	Число слоев покровного ЛКМ (эмаль)	Срок службы, годы, не менее
1	2	3	4	5	6
	П-1ТФ, № 444	АК-070, ХС-010, ХС-068, ХС-059, ХВ-050, ВЛ-02, ВЛ-023, ФЛ-03к	ХВ-1120, ХВ-1100, ХС-119, ХВ-124, ХС-16, ХВ-110, ХВ-113, ХС-1168, ХС-1169	3 ... 4	2 ... 3
	№ 3	ХС-010 (2 слоя)	ХВ-1100	3	3 ... 4
	ППР-1 **	—	БТ-577	2	1,0 ... 1,5
ПФ-133			2	1,0 ... 1,5	
ПФ-115			2	1,5 ... 2,0	
	ППР-1 **, ЭВА-01-ГИСИ	ХС-059, ХС-068, ХВ-050,	ХС-119, ХВ-16, ХВ-1100	2	2 ... 4
		ГФ-0119 ГФ-021 ПФ-020	ХВ-124, ХВ-110, ХВ-125	3 ... 4	2 ... 4
Холодный климат; ХЛ1 *	ЭВА-0112, ЭВА-01-ГИСИ	ЭП-00-10, ХС-010, ХС-068, ФЛ-03к	ХВ-16, ХВ-124, ХВ-113	3	3 ... 4
	ЭП-0180	То же	То же	3	3 ... 5
	П-1ТФ, № 444	ЭП-00-10	ХВ-16	3	3 ... 4

* В связи с отсутствием в ГОСТ 9.104—79 деления на сельскую и промышленную атмосферу сроки службы представлены для наиболее жестких условий эксплуатации (соответствующих условиям Ж2 по ранее действовавшему ГОСТ 9.009—73).

** Окрашивание вагонов по ГОСТ 7409—73.

Таблица 54 4

 Рекомендуемые системы покрытий с модификаторами ржавчины
 в специфических условиях

Характеристика условий эксплуатации, их обозначение по ГОСТ 9 104—79 и ГОСТ 9 032—74	Модификатор (1 слой)	Грунтовка	Число слоев грунтовок	Покровные ЛКМ (эмаль лак)	Число слоев	Срок службы, не менее годы
Воздействие ГСМ и нефти, 6/1, 6/2	ЭП-0180, ЭВА-0112, ЭВА-01-ГИСИ	ЭП-00-10	3	—	—	4 ... 5
	ЭП-0180, ЭВА-0112, № 444, ЭВА-01-ГИСИ	—	—	ХС-717	3 ... 4	4 ... 5
Воздействие пресной воды, паров; 4/1	ЭП-0180, МС-0152, ЭВА-0112, П-1Т, № 3, ЭВА-01-ГИСИ	ЭП-00-10	3	—	—	2 .. 4
	№ 3	ХС-010, ФЛ-03к	2	ХВ-1100	5	3
	ЭВА-01-ГИСИ	—	—	ЭП-5116 *	3	3
		ФЛ-03к	2	ХВ-1100 *	3	2
Воздействие морской воды, паров; 4/2	МС-0152	—	—	ХС-416	3	Более 1
				ЭП-046	3	2
				ХС-526	2	
				КФ-751	1	
	ХС-413 п/о эмаль	2	2			
	ХС-416 п/о эмаль	2	2			
ЭВА-01-ГИСИ	ВЛ-02, ВЛ-08, ВЛ-023	1	ХС-720 *	3	2	
	ХС-1160, ЭФ-094Т	2	ХС-1168 *	2	2	

Продолжение табл 54.4

Характеристика условий эксплуатации, их обозначение по ГОСТ 9 104—79 и ГОСТ 9 032—74	Модификатор (I слой)	Грунтовка	Число слоев грунтовки	Покровные ЛКМ (эмаль лак)	Число слоев	Срок службы, не менее годы
Воздействие агрессивных газов, паров, жидкостей (периодический облив), 7/1	ЭП-0180	ХС-068	1	ХВ-1120	4 5	3 . 4
			ХВ-774	4	2 . 4	
			ХВ-785 ХВ-784 (лак)	4 1	2 .. 4	
		ХС-059	1	ХС-759 ХС-724 (лак)	4 1	2 . 4
	—	—	ЭП-773	3	2 ... 4	
	МС-0152	—	—	ЭП-773, ЭП-0010	2 . 3	1,5
				ХВ-785	4	1,5
Воздействие растворов кислот (периодический облив); 7/2	ЭП-0180	ХС-068	1	ХВ-1120, ХВ-774	4	2 ... 3
				ХВ-785 ХВ-784 (лак)	4 1	2 ... 3
Воздействие растворов щелочей (периодический облив), 7/3	ЭП-0180	—	—	ЭП-773	3	2 ... 4
		ЭП-00-10	3	—	—	2 ... 4
	ЭП-00-10	1	ЭП-773	2	2 ... 4	
	ЭП-0180 (2 слоя)	—	—	ЭП-773	2	2 ... 4

Продолжение табл. 54.4

Характеристика условий эксплуатации их обозначение по ГОСТ 9 104—79 и ГОСТ 9 032—74	Модификатор (1 слой)	Грунтовка	Число слоев грунтовок	Покровные ЛКМ (эмаль лак)	Число слоев	Срок службы, годы не менее
Межоперационное хранение (самостоятельная защита без дополнительного покрытия) в условиях УХЛ4	ЭП-0180	-	-	-	-	2 ... 4
	ЭВА-01-ГИСИ, Э-КЧ-0184, 82-43-81		-	-	-	1 ... 2
У2	ЭП-0180 (2 слоя)	-	-	-	-	2 ... 3
	ЭВА-0112, ЭВА-01-ГИСИ	ГФ-021, ФЛ-03к, ГФ-0119	1 ... 2	-	-	1 ... 2
У1	ЭП-0180 (2 слоя)	-	-	-	-	2
	ЭВА-0112	ГФ-021, ФЛ-03к, ГФ-0119	2 ... 3	-	-	1 ... 2
	Э-КЧ-0184 (2 слоя), 82-43-81 (2 слоя)	-	-	-	-	1
Подземные условия (повышенная влажность + агрессивные ионы), В5	МС-0152	-	-	ЭП-43	3	2
	ЭП-0180	ЭП-00-10	1	ЭП-525	3	3 ... 5
		ЭП-00-10	3	-	-	3 ... 4

* Покрытие рекомендуется для защиты от воздействия паров воды

ЭВА-03-ГИСИ — введен фуриловый спирт и катапин (хлорид алкилбензилпиридиния), повышающие ингибирующие, биоцидные и гидрофобизирующие свойства покрытия; понижение нежелательного эффекта водопоглощения ПАД достигнуто введением в ГПК олигомеров формальдегида;

ЭВА-07-ГИСИ с 1 % параформа обладает повышенной биостойкостью и водостойкостью;

ЭВА-012-ГИСИ с 1 % глиоксаля также имеет повышенную водостойкость,

ЭВА 016-ГИСИ содержит 0,5 ... 1 % бихромата аммония (БХА), более технологичен и имеет повышенные защитные свойства. Рекомендуется в сочетании с эмалями КО-198 и ВН-30.

Имеется опыт эксплуатации покрытий, представляющих системы ЭВА-016-ГИСИ + ВН-30ДТ или ВН-30ЭД ЭВА-016-ГИСИ + ЭП-0010.

В химической промышленности применяют ПК для защиты наружных и внутренних металлоповерхностей градирен. Система покрытий: ЭВА-016-ГИСИ (два слоя) + + эпоксидно-каменноугольная эмаль ЭП-5116 (три слоя)

ЭВА-013-ЖТ (ТУ 32-ЦТВР-426—75) — грунт-модификатор ржавчины, представляет собой двухупаковочную систему, состоящую из основы и 70 % ОФК, смешиваемых перед применением в соотношении 100 : (4 ... 7) по массе

ЭВА-013-ЖТ отличается от ЭВА-016-ГИСИ тем, что в ее состав вместо биологически жесткого вещества ОП-7 введено ПАВ ДС-10, легко разрушаемое микроорганизмами почвы и поэтому не образующее стойких загрязнений; по технологическим свойствам они идентичны.

3. ГПК ЭП-0180 (ТУ 6-10-1658—82) — грунтовка-модификатор ржавчины, представляет собой двухупаковочную систему, состоящую из основы и отвердителя № 1 (ТУ 6-10-1263—77), смешиваемых за 30 мин перед применением в соотношении 100 : 7,5. Жизнеспособность смеси — 8 ч. После введения отвердителя грунтовку разбавляют до рабочей вязкости растворителем, представляющим собою смесь ксилола, ацетона, этилцеллозольва в соотношении 40 : 30 : 30, и фильтруют. Допускается использование растворителей Р-4 и 646.

ЭП-0180 можно применять и на неравномерно прокорродировавших поверхностях, имеющих участки чистого

металла Грунт, образованный этой системой, может быть использован и как самостоятельное защитное покрытие. С ним хорошо сочетаются лакокрасочные материалы типа ХВ и ЭП. Эпоксидные лакокрасочные материалы наносят не позднее чем через 24 ч после обработки поверхности грунтовкой, а перхлорвиниловые — после 6 ... 10 ч по неотвержденному слою грунта.

4. ГПК Э-КЧ-0184 (ТУ 6-10-1916—83) — грунтовка-модификатор, представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в карбоксилированном стирол-бутадиеновом латексе БСК-65/3М, в водной фазе которого находится несколько растворенных компонентов. Предназначена для защиты от коррозии стальных и чугунных изделий, на поверхности которых есть остатки ржавчины и окалины.

Грунт, образующийся из этой системы, в качестве самостоятельного покрытия способен защищать изделие в атмосферных условиях в течение года.

Грунтовка поставляется готовой к употреблению (вязкостью по вискозиметру ВЗ-4 15 ... 30 с). Доля нелетучих веществ в ней 52 ... 56 %. Грунтовку наносят кистью, валиком или краскораспылителем. В качестве самостоятельного покрытия грунтовку наносят в два слоя общей толщиной 50 ... 60 мкм. Под защитное покрытие наносят один слой толщиной 25 ... 30 мкм. С грунтом сочетаются масляные, алкидные, перхлорвиниловые и другие лакокрасочные материалы. Грунтовку можно использовать при температуре воздуха (и подложки) не ниже +8 °С. Время высыхания грунтовки при температурах, близких к комнатной, от 30 мин до 2 ч в зависимости от влажности воздуха. При температуре 8 ... 10 °С время высыхания возрастает до 4 ... 6 ч.

5. ГПК МС-0152 (ТУ 6-10-1729—79) — грунт-модификатор ржавчины, представляет собой суспензию пигментов и наполнителей в растворе карбоксилсодержащего полимера — стиромала в смеси органических растворителей с добавкой ОФК. Поставляется потребителю в виде однокомпонентной системы.

Стиромаль — сополимер стирола с малеиновой кислотой, содержащей примерно 50 % карбоксильных групп. Отличительной особенностью МС-0152 является возможность его применения при отрицательной температуре (до —15 °С).

6. ПК П-1Т (МРТУ 6-15-987—76) — модифицирующий раствор, наряду с фосфорной кислотой содержащий таннин, который в присутствии фосфорной кислоты образует комплексные соли с ионами железа, обладающие пассивирующими свойствами. Окрашивание преобразованной поверхности можно проводить не ранее, чем через 1 ... 2 сут после обработки.

С модификатором сочетаются лакокрасочные материалы типа ХВ, ХС, БТ, НЦ. Глифталевые, пентафталевые, а также масляные материалы использовать не рекомендуется. Минимальная толщина лакокрасочных покрытий при эксплуатации изделия в атмосферных условиях должна быть не менее 10 мкм.

Модификатор поставляется готовым для употребления. Внешний вид — подвижная темного цвета жидкость с запахом спирта. Хранение и транспортирование допускается производить при температурах до -10°C .

П-1Т-Ф (ТУ 88 ЛатвССР 016—80) является развитием модификатора П-1Т, но превосходит последний по противокоррозионным свойствам. В частности, П-1Т-Ф можно применять при толщине ржавчины до 100 мкм (П-1Т до 60 мкм) в атмосферных условиях низкой и средней агрессивности умеренной климатической зоны СССР и для конструкций агропромышленных комплексов.

7. ПК № 444 (ТУ 6-02-7-19—73) — ингибированный модификатор ржавчины, в состав которого входят ортофосфорная кислота, окись цинка, метасиликат натрия, гипофосфит кальция, гексаметафосфат натрия, таннин и бура.

Химикаты смешивают в сухом виде, кроме ОФК и таннина, и растворяют в дистиллированной воде. Для ускорения растворения солей в раствор добавляют ОФК; таннин растворяют тоже в воде и добавляют к первому раствору. Разработаны рекомендации по применению этого ПК для защиты технологического оборудования и строительных сооружений в сельском хозяйстве. Раствором пропитывают продукты коррозии углеродистых сталей, устраняя коррозионный процесс на границе раздела металл — оксид (достигается эффект холодного фосфатирования).

Толщина слоя ржавчины не должна превышать 100 мкм. ПК № 444 наносят в два слоя. Второй слой наносят через 15 ... 30 мин и выдерживают 24 ч, затем наносят грунт

или эмаль. Модификатор обладает обезжиривающей способностью. Он не содержит легколетучих веществ, поэтому возможно применение его в нагретом состоянии. Время преобразования продуктов коррозии значительно сокращается.

Разработана технология применения ПК № 444 в поточных линиях. На конвейере в специальных камерах осуществляют нанесение модификатора методом струйного облива. Продолжительность процесса 1 ... 2 мин, давление струи 0,15 ... 0,20 МПа. После сушки осуществляется окрашивание поверхности также струйным методом. В качестве грунта целесообразно применять ГФ-021 или ФЛ-03к, а затем любые сочетающиеся с ними эмали.

8. ПК № 3 (ТУ 6-15-648—75) — модификатор, известный под названием «автосредство против ржавчины», представляет собой продукт реакции ОФК (40 %-ной) с цинком (цинковая пыль и т. п.), взятых в соотношении 9 : 1. Модификатор наносят кистью или методом двойной растушевки. Продолжительность выдержки обработанных поверхностей зависит от климатических условий. При средне-суточной температуре 15 ... 18 °С и относительной влажности 75 ... 80 % продолжительность сушки составляет 4 ... 6 сут. Окончание преобразования продуктов коррозии устанавливают по величине рН раствора на поверхности металлоконструкции. Нанесение ПК можно прекратить при достижении рН = 4,5 ... 5. Избыточную кислоту удаляют промыванием водой.

Используется также ПК №1, представляющий состав из ОФК и ЖКС. Его наносят втиранием. ПК рыхлит старое покрытие, после чего следует механическая очистка и повторное его нанесение.

9. ГПК АПРЛ-2 (ТУ 6-15-913—75) — автопреобразователь ржавчины лигниновый, представляет собой однокомпонентную маслянистую систему мазеобразной консистенции, хорошо удерживается на вертикальных и потолочных поверхностях, нетоксичен и негорюч. Наносится кистью, валиком, пневматическим распылением. В случае загустения его разбавляют гидролизным спиртом, вводимым до 10 % по массе. Возможно нанесение его как при положительных, так и при отрицательных температурах (до —15 °С), а также на влажные поверхности. Расход преобразователя составляет 120 ... 150 г/м². Про-

цесс преобразования продуктов коррозии при температуре 15 ... 30 °С длится 16 ... 20 ч, при минусовой температуре — до 2 сут, при 100 ... 110 °С — 15 ... 20 мин. На поверхности металлов, обработанные АПРЛ-2, можно наносить любые ЛКП. Известны различные модификации преобразователя: ПРЛ и ПРЛ-2 на основе сернокислого аммолигнина и ПРЛ-6, предназначенный для нанесения при низких температурах (—25 °С).

ПРЛ-2 (ТУ 6-15-07-6—73) применялся для защиты конструкций от атмосферной коррозии, при этом использовались системы: ПРЛ-2 + три слоя ХС-717 или ЭП-755, для защиты от воднокислых сред — ПРЛ-2 + три слоя ЭКЖС-40. Удовлетворительную адгезию имеют кремнийорганические лаки КО-08 и К-55, нанесенные на обработанную ПРЛ-2 поверхность. Лигниновый преобразователь можно использовать в качестве самостоятельного временного покрытия. Защита от атмосферной коррозии — до 10 мес. Пластифицирование ПРЛ-2 предусматривает введение пластифицированной дибутилфталатом гомополимерной поливинилацетатной дисперсии (ПВАД). Это повышает защитные свойства ПК. В последнее время состав получил новое название — ПРЛ-СХ (ТУ 04-96-744—83).

10. ГПК 82-43—81 (ТУ 6-10-100-134—81) и 85-514—80 (ТУ 6-10-100-112—81) — грунтовки-модификаторы, представляющие собой суспензии пигментов, наполнителей в стирол-бутадиеновом латексе СКС-65-ГП (82-43—81), и этом же латексе, окисленном хромовым ангидридом в присутствии фосфорной кислоты (85-514—80). Применение аналогично применению грунтовки ГФ-021 (например, для защиты воздуховодов).

11. ПК ППР-1 — модификатор в виде мелкодисперсного порошка коричневого цвета, предназначен для введения в грунтовочные лакокрасочные материалы. Диспергируясь в этих материалах, он придает им свойства модификаторов ржавчины.

54.3. Модификаторы с повышенными защитными свойствами

Грунтовка-модификатор П-3Б представляет собой фосфатирующую грунтовку ВЛ-08, в кислотный разбавитель которой добавлен танин. Предназначена для обработки

металлоизделий, покрытых слоем ржавчины толщиной до 50 мкм.

Грунтовку готовят, смешивая основу и кислотный разбавитель (с таннином) в соотношении 1 : 1,5 и выдерживая в течение 2 ... 3 ч для получения однородной системы. Жизнеспособность грунтовки — трое суток. Защитное действие грунта обусловлено преобразующим действием фосфорной кислоты, таннина, пассивирующим действием пигментов, а также барьерным эффектом поливинилбутираля. Дополнительно можно наносить на грунт эмали ВЛ-515, ЭП-755, грунтовки ФЛ-03к, шпатлевку ЭП-0010, фосфатирующие грунтовки.

Грунтовка-модификатор ФПР-1 представляет собой водную дисперсию, образованную 2-метилвинилпиридиновым латексом ДМВП-10Х, фосфорной кислотой, эмульгатором ОП-7 и оксидом трехвалентного хрома. Предназначена для окрашивания изделий, покрытых слоем ржавчины, толщиной до 100 мкм.

Модификатор под органосиликатные покрытия (состав 1) разработчик рекомендует применять при слабых коррозионных повреждениях с последующим нанесением органосиликатных композиций. Состав включает фосфорную кислоту (85 % -ную), ацетон, ОП-7 или ОП-10, воду.

Модификатор на основе фосфорной кислоты и канифоли рекомендован для обработки металлоконструкций угольных шахт, с последующим нанесением грунтовки ХС-068, ГФ-021, эмалей ФАЭД-8 и ХВ-794. Эмаль ХВ-794 представляет собой систему, пленкообразователями в которой являются полиуретан и перхлорвинил. Защитная способность ее выше, чем эмалей ХВ-216, ПФ-115, ХВ-785, ЭП-773.

Разработаны ЛКП для нанесения на мокрые поверхности. Они содержат ПАВ гидрофобизаторы, например хлорид алкилбензилдиэтиламмония (ХАБДМА), фракции $C_{17}-C_{20}$ (ТУ 38-40773—76). ПАВ может быть использовано для модифицирования фенольно-масляных, глифталевых, виниловых, этинолевых, эпоксидных грунтовок и эмалей. Для модифицирования эпоксидных эмалей применяют также сульфонаты БМП (ТУ 38-101503—74), КСК (ТУ 38-40124—71) и СБ-3 (ГОСТ 10534—63) выпускаемые в качестве присадок к защитным смазкам и мо-

торным или консервационным маслам, а также алкамон ОС-20 (ГОСТ 10106—73).

Модифицированные эпоксидные эмали ЭП-419 и ЭП-420 применяют при защите опор морских нефтепромысловых сооружений. На мокрую поверхность наносят грунтовочный слой эмали с добавкой ПАВ, затем два слоя эмали без ПАВ. Покрытие усиливается пластичной смазкой ПВК (ГОСТ 19537—74). Срок службы покрытий — 7 ... 8 лет.

Разработаны эффективные эмали для конструкций, находящихся в эксплуатации во влажном воздухе и при контакте с водными средами ПС-1184, ПС-1186 (ТУ 39-01-33-361—78), в состав которых входят кубовые остатки ректификации стирола (КОРС). Для ускорения процесса отверждения в смеси ЛКП вводят также смолу продуктов пиролиза (СПП) (ТУ 38-20221—73), а в качестве растворителя используют сольвент нефтяной (ГОСТ 10214—62) или ксилол нефтяной (ГОСТ 9410—71). Эмаль ПС-1184 — красно-коричневого цвета с железным суриком, ПС-1186 — серая с алюминиевым порошком. Эмали обладают биостойкостью. Нанесение эмалей ПС осуществляется напылением или кистью независимо от влажности воздуха при температуре не ниже -15°C .

С упомянутыми ПАВ рекомендуются для мокрых поверхностей: эмаль ЭП-755 зел. (ТУ 10-717—75), шпатлевка ЭП-00-10 (ГОСТ 10277—76) и эпоксидно-дегтевый состав ЭДС (ВТУ ЭДГ-68). В ЭП-755 вводят стеариновую кислоту или алкамон ОС-20, в ЭП-00-10 — ХАБДМА, в ЭДС — ОС-20.

При обработке влажных поверхностей не следует применять ПК повышенной кислотности (ОФК должно быть $<15\%$), вводить ОФК в грунт ВЛ-02, наносить ПК на окалину и на остатки грунта, занимающего более 20 % поверхности конструкции.

Предложены для промышленного использования четыре водных и водоземulsionных модификатора коррозии: № 1 включает ОФК, каолин, графит; № 2 и № 3, кроме перечисленных, — стабилизаторы А и Б соответственно; № 4 — ОФК, ПВАД, ЖКС, ККС, дибутилфталат и бензин.

Разработаны модификаторы продуктов коррозии 39, 48, 50 и 70, а также ПВС-1, ПВС-2, ПД-1, ПЭ-1, ПЭ-2,

а также «Кормутан» на основе сланцевых таннидов, который проявляет явно выраженные ингибиторные свойства к атмосферной и биологической коррозии. Применяются на морских судах.

В качестве ПК для металлоконструкций рекомендуют использовать холодные растворы фосфатирования. Кроме приведенного состава 444, известны 331, 336, 339, 611 и др. Раствор 331 рекомендуют для нанесения временных покрытий при консервации изделий. В его состав входят СФК, оксид цинка, гексаметафосфат натрия, гидрофосфат кальция, таннин, окись бария, бура, фосфат аммония.

Из других ПК и ГПК заслуживает внимания грунтовка-модификатор ГМР-2 (ТУ 6-10-16-50—83), представляющая собой одноупаковочную систему. Может быть применена при защите металлоконструкций и оборудования, эксплуатируемых в агрессивных условиях; обеспечивает при нанесении двух-трех слоев самостоятельную защиту. Возможно использование для неравномерно прокорродировавших поверхностей, имеющих участки чистого металла.

АПК № 3 (ТУ 6-15-648—75) — автопреобразователь ржавчины, изготавливаемый для защиты кузова автомашины. Поставляется в мелкой таре.

АПК № 1 (ТУ 6-15-572—73) — автопреобразователь ржавчины — продукт взаимодействия фосфорной кислоты с оксидом цинка и хроматом натрия. Внешний вид — прозрачная жидкость от оранжевого до оранжево-зеленого цвета. Расфасован в полимерные флаконы массой 0,3 ... 1,2 кг. Предназначен для защиты кузова автомашин, но может быть использован для других целей. Преобразователь наносят жесткой кистью, тщательно растушевывая. Расход — 100 ... 130 г/м². Через 3 ... 5 сут наносят противокоррозионное покрытие.

ГПК Э-1 (ТУ 400-7-587—75) — грунтовка-модификатор, представляет собой двухупаковочную систему, состоящую из основы и пигментной пасты, смешиваемых непосредственно перед применением в массовом соотношении 7 : 3. Основой грунтовки является лак этиноль; пигментная паста состоит из пигментов пассивирующего и ингибирующего действия. Грунтовка предназначена для обработки металлоизделий, покрытых слоем ржав-

чины толщиной до 100 мкм, обеспечивает получение водостойкого покрытия.

Недостатками применяемых ПК и ГПК являются необходимость длительной, не менее 16 ... 20 ч, выдержки для осуществления реакции преобразования продуктов коррозии в устойчивые соединения; ограниченность применения, определяемая защищаемыми металлами и температурно-влажностным режимом; недостаточная механическая прочность, а у некоторых и коррозионная и биологическая стойкость, требующие дополнительного нанесения ЛКП; возможность возникновения коррозии под пленками при недостаточной гидрофобности и плотности ЛКП («вторичная» коррозия).

Критериями эффективности применения модификаторов коррозии являются технологичность, адгезия, защитные свойства, экономичность и доступность ингредиентов долговечность композиций с ЛКП. Целесообразно в ПК и ГПК вводить водорастворимые полимеры для улучшения технологичности, адгезии и защитных свойств модификаторов. Например, пиридинсодержащие сополимеры обладают способностью сорбировать избыток ОФК, ингибируют «вторичную» коррозию, повышают адгезию, образуя координационные связи между фосфатами железа и пиридиновыми кольцами. Используется ПК в сочетании с полимерными композициями, содержащими амино- и нитрогруппы.

Для усиления биоцидных свойств в ПК и ЛКП рекомендовано вводить оксиды титана, бария, кальция, никеля, алюминия, кобальта, хрома и природные силикаты (тальк, слюду, мусковит, хризолит, асбест). Получаются системы комбинированных композиционных и послойных покрытий. В ГПК на основе ПВАД вводят химические соединения с фунгистатическими свойствами (ластанокс, проксенл ЦРЛ, Zn-бутилоловохлорид, мертиолат) 0,1 ... 0,4 %.

Для повышения эксплуатационных свойств модификаторов ржавчины целесообразно вводить в смеси пластификаторы, не уступающие по эффективности дибутилфталату, но менее летучие; биологические мягкие ПАВ (синтанол ДС-10, алкамон М, этамон ДС, катапин, эмульгатор ФМ и др.); более эффективные ингибиторы коррозии и наводороживания металла; биостатические вещества, не-

токсичные для человека и теплокровных; гидрофобизирующие соединения из группы КО и ОС; вещества, повышающие стойкость ПК к низким температурам.

54.4. Специфическое использование преобразователей продуктов коррозии

Резервуары, предназначенные для хранения светлых нефтепродуктов (бензина, топлива для дизельных и реактивных двигателей), изготавливают из стали марки Ст³, которая подвержена коррозионному разрушению. Ремонт необходим через 4 ... 5 лет. Всего резервуар служит 20 ... 25 лет при расчетном сроке службы 80 ... 100 лет. Кроме этого, нефтепродукты засоряются ржавчиной и другими загрязнениями. Приходится тщательно очищать нефтепродукты перед употреблением. В резервуарах интенсивно корродируют днище и придонная часть (высотой до 50 см) нижнего пояса. Коррозия происходит главным образом за счет воды, выделяющейся из нефти и скапливающейся на дне резервуара, а также за счет растворенных в ней солей. Корродируют также кровля, фермы и верхние пояса резервуара. В этом случае причиной коррозии является газовая фаза над нефтепродуктом, содержащая пары воды и углеводорода, а также кислород, сероводород и углекислый газ. Для защиты рекомендуют ПК, например грунтовку-модификатор ЭВА-01-ГИСИ, для защиты этой грунтовкой кровли, ферм и верхних поясов всех наземных резервуаров под светлое топливо.

СНиП II-28—73 предусматривает защиту резервуаров с нефтью и нефтепродуктами металлизационными или бензостойкими лакокрасочными покрытиями. В качестве последних применяют эмаль ЭП-515 (по грунтам ВЛ-02 или ВЛ-08), эмаль ЭП-773, шпатлевку ЭП-0010. Используются следующие системы лакокрасочных покрытий: для резервуаров первый слой — грунтовка ЭВА-01-ГИСИ, второй — четвертый — эпоксидно-каменноугольная эмаль ЭП-5116; для отстойников первый слой такой же, второй — протекторная грунтовка ЭП-057, третий и четвертый — ЭП-5116.

Применяют защиту резервуаров покрытием, сформированным из шести слоев шпатлевки ЭП-0010 по грунту ЭВА-01-ГИСИ, которая сокращает время подготовки ре-

зервуаров к эксплуатации и дает значительный экономический эффект.

ПК и ГПК рекомендованы для защиты стальных металлоконструкций, эксплуатируемых в различных воздушных средах, в том числе для защиты армировки стволов шахт и другого горнотехнического оборудования, а также для защиты механического оборудования и металлоконструкций гидротехнических сооружений.

Грунтовки-модификаторы ржавчины ЭВА-01-ГИСИ и ЭВА-0112 применяют для обработки ржавых стальных конструкций, не имеющих прямого контакта с водой, топливом и пищевыми грузами, на строящихся и ремонтируемых морских и речных судах. Рекомендовано грунтовками-модификаторами обрабатывать судовые конструкции, трюмы, машино-котельные отделения, надводные борта, надстройки, дымовые трубы, поверхности в районе второго дна и другие труднодоступные места, эксплуатируемые в условиях высокой влажности и контактирующие с топливом и водой, за исключением цистерн для питьевой воды (см. табл. 54.3, 54.4).

Глава 55

Защита герметизацией и дополнительной обработкой поверхностей

55.1. Применение пленочных материалов

Защита от коррозии с помощью полимерных пленок основана на изоляции изделий от внешней среды посредством специальных укупок (чехлов), в которые помещают изделия.

Однако полимерные пленки толщиной 0,1 ... 0,2 мм влагонепроницаемы (табл. 55.1) и малоэффективны. Они способны пропускать также агрессивные газы и ионы. С увеличением температуры паропроницаемость P полимерных пленок возрастает (рис. 55.1). Большое значение при этом имеет структура полимера, степень разветвления молекул и их подвижность. Так, например, у целлюлозы адсорбированные молекулы воды способны расширить зазоры между молекулами, не имеющими химических

зервуаров к эксплуатации и дает значительный экономический эффект.

ПК и ГПК рекомендованы для защиты стальных металлоконструкций, эксплуатируемых в различных воздушных средах, в том числе для защиты армировки стволов шахт и другого горнотехнического оборудования, а также для защиты механического оборудования и металлоконструкций гидротехнических сооружений.

Грунтовки-модификаторы ржавчины ЭВА-01-ГИСИ и ЭВА-0112 применяют для обработки ржавых стальных конструкций, не имеющих прямого контакта с водой, топливом и пищевыми грузами, на строящихся и ремонтируемых морских и речных судах. Рекомендовано грунтовками-модификаторами обрабатывать судовые конструкции, трюмы, машино-котельные отделения, надводные борта, надстройки, дымовые трубы, поверхности в районе второго дна и другие труднодоступные места, эксплуатируемые в условиях высокой влажности и контактирующие с топливом и водой, за исключением цистерн для питьевой воды (см. табл. 54.3, 54.4).

Глава 55

Защита герметизацией и дополнительной обработкой поверхностей

55.1. Применение пленочных материалов

Защита от коррозии с помощью полимерных пленок основана на изоляции изделий от внешней среды посредством специальных укупок (чехлов), в которые помещают изделия.

Однако полимерные пленки толщиной 0,1 ... 0,2 мм влагопроницаемы (табл. 55.1) и малоэффективны. Они способны пропускать также агрессивные газы и ионы. С увеличением температуры паропроницаемость P полимерных пленок возрастает (рис. 55.1) Большое значение при этом имеет структура полимера, степень разветвления молекул и их подвижность. Так, например, у целлюлозы адсорбированные молекулы воды способны расширить зазоры между молекулами, не имеющими химических

Таблица 55.1

Характеристики полимерных материалов

Полимер	Влагопроницаемость г/(см ² ч)	Коэффициент диффузии см ² /ч	Полимер	Влагопроницаемость, г/(см ² ч)	Коэффициент диффузии, см ² /ч
Полидиметил- силоксан	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	ПВХ 10 % ДОФ	$4,0 \cdot 10^{-8}$	—
Резина силиконовая	$2 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	ПВХ 75 % ДОФ	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$
Этил- целлюлоза	$6,1 \cdot 10^{-7}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$	Сополимер СЭП	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$
Триацетат целлюлоза	$3,5 \cdot 10^{-7}$	—			
Нитро- целлюлоза	$1,2 \cdot 10^{-7}$	—	Хлорирован- ный ПВХ	$6,0 \cdot 10^{-9}$	—
Бензил- целлюлоза	$1,1 \cdot 10^{-7}$	—	Поливинили- денфторид	$1,2 \cdot 10^{-8}$	—
Поли- бутадиен	$1,5 \cdot 10^{-7}$	—	СКЭП	$1,3 \cdot 10^{-8}$	—
Полиизо- прен	$6,2 \cdot 10^{-8}$	—	СКС-20	$4,9 \cdot 10^{-8}$	—
Полиметил- метакрил	$6,0 \cdot 10^{-8}$	—	СКС-40	$3,0 \cdot 10^{-8}$	—
Полиметил- метакрилат	$8,2 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	Эпоксидная смола ЭД-5	$7,6 \cdot 10^{-9}$	$8,2 \cdot 10^{-5}$
Поливинил- ацетат	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$4,3 \cdot 10^{-6}$	Полиизобути- лен	$3,2 \cdot 10^{-9}$	—
Лавсан	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$3 \cdot 10^{-6}$	Полиэтилен	(1 ... 6) 10^{-9}	$8,2 \cdot 10^{-4}$
СКН-26	$4,0 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Полиуретан	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Бакелит	$3,8 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Поливинило- вый спирт	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$
Поливинил- бутираль	$5,4 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-4}$	Гидрохлорид каучука	$4,0 \cdot 10^{-10}$	—
Найлон 6	$1,2 \cdot 10^{-8}$	—	Фторопласт-4	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Поликапро- лактам	$2,6 \cdot 10^{-8}$	—	Фторопласт-3	$6,0 \cdot 10^{-11}$	$6,0 \cdot 10^{-6}$
Полиамид 68	$2,0 \cdot 10^{-8}$	—	Поливинили- денхлорид	$4,0 \cdot 10^{-11}$	—
Поливинил- хлорид	$1,3 \cdot 10^{-8}$	—	Политрифтор- хлорэтилен	$8,0 \cdot 10^{-12}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
Полистирол	$2,8 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	Полипропилен	$1,5 \cdot 10^{-9}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
Поли- n-ксилилен	$7,6 \cdot 10^{-11}$	—			

Таблица 55.2

**Ингибированные полимерные покрытия
для временной и межоперационной защиты изделий
в различных условиях**

Средство защиты	Защищаемые металлы и сплавы	Метод нанесения покрытия	Толщина покрытия, мкм	Условия и сроки защиты
Неснимаемые покрытия ГФ-570-РК	Черные металлы	Пневматическое распыление	34 ... 45	На открытом воздухе — до 1 года, в неотапливаемом складе 5 ... 6 лет
Эмаль МС-1181	То же	То же	30 ... 40	То же
Смываемые покрытия: ИС-1	Черные и цветные металлы	»	30 ... 40	В неотапливаемых складах 2 ... 3 года
ИСМ-3	То же	»	20 ... 30	В неотапливаемых складах 3 ... 5 лет
Снимаемые покрытия: ФП-5	Оксидированные магнитные сплавы	»	35 ... 40	В неотапливаемых складах 5 ... 7 лет
ФП-6	Черные и цветные металлы (кроме цинка и латуни)	»	60 ... 70	На открытом воздухе — до 2 лет, в неотапливаемых складах 8 ... 10 лет
ХП-1	Сталь и цветные металлы (кроме цинка, латуни и магниевых сплавов)	»	60 ... 70	На открытом воздухе — до 3 лет в неотапливаемых складах 10 лет
Лак ХС-596	Черные и цветные металлы	»	80 ... 100	В неотапливаемых складах 2 ... 3 года
ХВ-036	То же	»	120 ... 150	То же
ХС-567-6	»	Пневматическое распыление, окунание, кистью	200 ... 300	Межоперационная защита

Средство защиты	Защищаемые металлы и сплавы	Метод нанесения покрытия	Толщина покрытия мкм	Условия и сроки защиты
ЛСП	Черные металлы	Пневматическое распыление или покрытие кистью	200 ... 300	На открытом воздухе — до 2 лет, в неотапливаемых складах 8 лет
АК-535	То же	Пневматическое распыление или покрытие кистью	100 ... 120	Межоперационная защита
ЗИП	»	Окувание в расплав	1000	На открытом воздухе — до 1 года, в неотапливаемых складах 10 лет

связей, и это способствует набуханию. Фенолформальдегидные смолы, наоборот, адсорбируют воду глохо и набухают слабо. Полярные полимеры (ПВХ, полиакрилаты, поливинилацетаты, полиамиды, ПВС, производные целлюлозы, ПВП) отличаются большими влагопоглощением и влагопроницаемостью. Неполярные и слабополярные линейные полимеры (ПЭ, политетрафторэтилен, полистирол, полиизобутилен) характеризуются малой влагопроницаемостью.

Скорость диффузии воды через различные полимерные пленки колеблется в пределах $0,19 \dots 1,12$ г/(см²·год), а кислорода $0,004 \dots 0,050$ г/(см²·год). Такого количества воды и кислорода достаточно, чтобы коррозия могла развиваться под полимерами с такой же скоростью, как и без защиты, однако из-за малой ионной проводимости полимеров отвод продуктов анодной реакции затруднен. Все же скорости коррозии могут быть значительны, поэтому сами по себе без дополнительных средств защиты полимерные пленки не эффективны

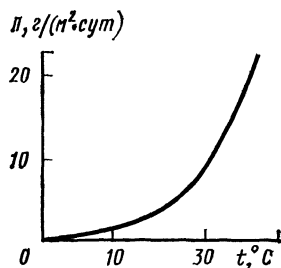


Рис. 55.1. Зависимость паропрооницаемости Π от температуры, $\delta = 25$ мкм

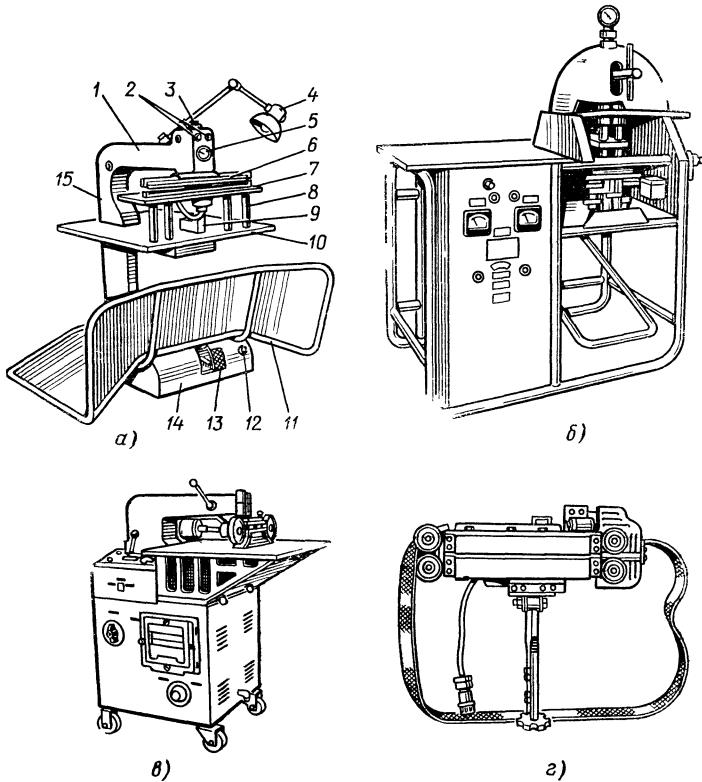


Рис. 55.2. Установки для сваривания пленочных материалов

а — МСП-15 1 — головка верхней консоли 2 — сигнальные лампы, 3 — ручка загрузки верхнего нагревателя, 4 — лампа освещения, 5 — шкала и стрелка механизма нагружения 6 — верхний нагреватель 7 — нижний нагреватель, 8 — столик 9 — стойка с призмой 10 — стол, 11 — ограждение 12 — пусковая кнопка 13 — педаль 14 — основание 15 — хобот,
б — ВЧС 04А; *в* — МСП 5У *г* — МСМ 1

для целей длительного торможения процессов коррозии

Представляет интерес дополнительная защита поверхности конструкций тонкими ингибированными полимерными покрытиями для временной и межоперационной защиты, эффективность которых в некоторых условиях достаточно высока (табл. 55.2). Они могут быть несъемные, смываемые, съемные [6].

Таблица 55.3

Пленки полимерные [3]

Материал	Марка	ГОСТ, ТУ	Назначение	Стоимость 1 кг (м ²), р	
1. Пленка полиэтиленовая окрашенная стабилизированная скользящая антистатическая модифицированная термоусадочная армированная специального назначения То же » ингибированная липкая рулонная	М/Т	ГОСТ 10354—82	М-транспортнорочные пленки высокой прочности Т-пленки технического назначения, защитного покрытия, упаковки, материал для комбинированных покрытий	0,02 ... 0,36	
	Мп/Тп Мс/Тс Мт/Тт Мл/Тл Мф/Тф				
		У/Т	ТУ 6-05-051-79—74	Термоусадочная упаковка, пакетирование грузов	0,55 ... 1,09
		А, тип 1, 2, Б, тип 1	ТУ 6-05-1760—76	Покрытия временных сопряжений, защитные укрытия	0,6
		—	ТУ 6-19-061-40—79	Защитные покрытия металлов	
		С, Ст	ТУ 6-05-1324—76	Упаковка автомобильных деталей	0,52 . 0,84
		—	ТУ 6-05-5011—73	Защита техники	0,80 ... 1,30
		Л, С, Ж, ОЖ	ТУ 6-05-1856—78	Для противокоррозионной защиты в различных условиях	0,54 ... 1,08
		—	ОСТ 6-05-416—74	В технике и быту для склеивания упаковки, защитной изоляции	0,26
	2. Пленка полипропиленовая: двухосноориентированная армированная упаковочная рукавная	—	ТУ 38-10264—78	Покрытия сооружений, временная защита, укрытия	2,65
—		ТУ 38-1022—75	Для упаковки	2,65 ... 3,00	
А, Б		ТУ 38-102105—78	Для изоляции	1,50 ... 1,75	

3. Пленка поливинилхлоридная: пластифицированная, техническая то же » » » винилпластовая пластифицированная поливинилиденхлоридная	В	ГОСТ 16272—79	Упаковка, консервация машин, авиационных деталей	0,22 ... 0,30
	Ф		Технические изделия	0,22 ... 0,30
	М-40		Морозостойкая упаковка промышленных изделий	0,22 ... 0,30
	Г		Гидроизоляция на судах	2,45
	К	ГОСТ 16398—70	Защита кабельных оболочек	1,00
	КПО		Изоляционный, противокоррозионный материал	0,73 ... 0,78
	ПО, ПД, ПП, ПН, ПХ	ТУ 6-19-142—79	Для противокоррозионных покрытий металлов	1,25
	Повиден ВУ, 9-1, У-2	ТУ 6-01-1086—76	Для упаковки	2,85 ... 3,3
	ПП	ГОСТ 9439—84	Для склеивания стекла	4,10
	4. Поливинилбутироль пленочный	ППС-А, ППС-6	ГОСТ 12998—73	Электроизоляционный материал
5. Пленка полистиральная	—	ГОСТ 24222—80	Электроизоляция проводов и кабелей	12,50 ... 14,30
6. Пленка фторопластовая (ориентированная) лента ФУМ	Тип 1, 2, 3	ТУ 6-05-1388—76	Для уплотнения резьбовых соединений трубопроводов в агрессивных средах	13,50 ... 15,00
из фторопласта-4МБ	А, Б, М, Н, П	ТУ 6-05-1873—79	Для эластичных емкостей, мембран, защиты от УФ-излучения	71,50 ... 89,30
из фторопласта-40Б	—	ТУ 6-05-071-599—78	Для диафрагм, работающих при $-70^{\circ} \dots +120^{\circ} \text{C}$	
из фторопласта-26	А, Б, О	ОСТ 6-05-5020—80	Для эластичных емкостей, покрытий химически стойких	

Оборудование для сваривания пленочных материалов

Наименование установки, устройства	Обозначение	ТУ ГОСТ	Область применения
Термоимпульсная сварочная установка	МСП-15	ТУ 70650-027—64	Сваривание пленок толщиной до 500 мкм
Экранированная стационарная установка	ВНС-04А (02)	—	Сваривание ПВХ-пленок
Полуавтоматическая машина непрерывной сварки	МСП-5У	ТУ 50650-004-00—64	Сваривание пленок толщиной 25 ... 300 мкм
Облегченная сварочная машина	МСМ-1	—	То же
Термоимпульсные клещи со сменными нагревателями или с кольцевым электродом	—	—	Ремонт укупорок
Термоимпульсный утюг	—	—	То же
Электропаяльник с кольцевым наконечником	ЭТ-К	—	»
Электроутюг с терморегулятором	—	ГОСТ 307—69	Ремонт укупорок
Резиновый валик	—	—	Уплотнение мест склейки

Другими требованиями к пленочным материалам являются непроницаемость для воды и пыли, стойкость к солнечной радиации, биостойкость к воздействию микро- и макроорганизмов, механическая прочность. Материалы должны быть многократно используемы, быть удобными в применении, иметь невысокую стоимость.

Наиболее широко используют полиэтиленовые и поливинилхлоридные пленки. Также нашли применение полипропиленовые, полиформальдегидные и другие пленки (табл. 55.3).

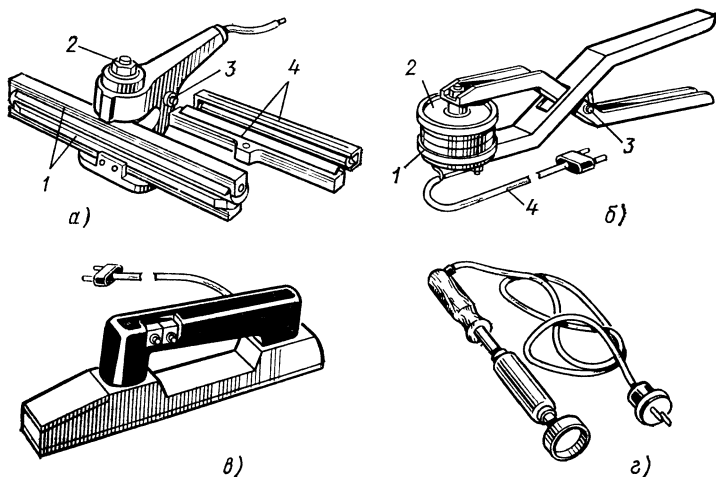


Рис. 55.3. Устройства и приспособления для сваривания полимерных материалов:

а — термомпульсные клещи со сменными нагревателями; *1* — нагреватели 370 мм; *2* — винт; *3* — кнопка; *4* — нагреватели 270 мм; *б* — термомпульсные клещи с кольцевым электродом; *1* — прижимная плитка с кольцевым электродом; *2* — прижимная плитка; *3* — пружина; *4* — электропровод; *в* — термомпульсный утюг; *г* — электропаяльник с кольцевым наконечником

Оборудование, включающее установки, устройства и приспособления для сваривания пленочных материалов при изготовлении укупок (чехлов), представлено в табл. 55.4.

Внешний вид установок для сваривания пленочных материалов показан на рис. 55.2, вид устройств для тех же работ приведен на рис. 55.3 [1].

55.2. Применение герметиков

Герметики находят широкое применение в качестве средств дополнительной защиты конструкций техники и сооружений от воздействующих факторов среды. Особенно эффективным может оказаться их использование для защиты участков поверхностей конструкций, имеющих зазоры и микронесплошности (стыки, заклепочные швы, контактирующие элементы конструкций из разнородных металлов), а также металлов с полимерами для заполне-

ния щелевых зазоров, исключения таким образом негерметичности и возникновения локальных процессов коррозии.

Для указанных целей используют компаунды холодного отверждения на основе эпоксидных смол общего и электроизоляционного назначения (табл. 55.5), герметики и клеи-герметики на основе кремнийорганических полимеров (табл. 55.6). Последние применяют для герметизации металлических соединений в воздушной среде при $-60 \dots +250^\circ\text{C}$ в условиях воздействия механических нагрузок [3].

Известно применение герметизирующих материалов на основе поливинилхлорида, полиэфирных смол, полиуретанов, полистиролов. Назначение и стоимость их приведены в табл. 55.7—55.10. Составы на основе поливинилового спирта, включая поливинилацетатные дисперсии (ПВАД) и их смеси с эластичными полимерами (ПВАЭД), рекомендуют в качестве клеев, связующих ЛКП, пластмасс, цементов, бетонов (табл. 55.11). Возможно применение жидких углеводородных каучуков, составы которых продолжают совершенствоваться [2].

При длительном хранении на открытых площадках машин и оборудования (сельскохозяйственная техника, дорожные машины и т. п.) рабочие поверхности дополнительно защищают покрытиями на основе битумных составов [7]. Их готовят непосредственно перед употреблением. Применяют нефтяной строительный битум БН 70/30 или БН 90/10 (ГОСТ 6617—76), который растворяют в органическом растворителе, например в бензине А-72 (ГОСТ 2084—77), до образования однородной массы темного цвета. Битум и бензин берут в соотношении от 1 : 1 до 1 : 4. К полученному составу добавляют олифу 1 ... 2%. Состав 1 : 1 наносят кистью или тампоном, более жидкие — механизированным способом. Битумные составы на сопряженных деталях кинематических пар наносить нельзя. Срок защитного действия на открытых площадках — 10 ... 12 мес, в закрытом помещении — несколько лет.

Повышенными защитными свойствами обладают покрытия, получаемые на основе композиций битума с добавлением полимерных наполнителей (латекса, наирита и др.). Их применение рекомендовано для защиты сельскохозяйственной техники (табл. 55.12) [4].

Таблица 55.5

Компаунды холодного отверждения на основе эпоксидных смол

Обозначение	ТУ	Назначение	Стоимость 1 кг (м ²), р
УП 5-186, УП 5-187	6-05 241-87—83	Для заливки зазоров и склеивания различных материалов	1,65
УП 5-190	6-05-241-95—79	В условиях повышенной влажности, вибрации, паров бензина	1,65
УП 5-197с, УП 5-198с	6-05-241-382—83	Герметизация судовых конструкций	16,00
УП 5-190-1	6-05-241-171—80	Герметизация кабельных стыков в полевых условиях	16,00
УП 5-220	6-05-241-262—80	Герметизация аппаратуры при —60 ... +120 °С,	3,40
УП 5-221	6-05-241-263—80	механических и вибрационных нагрузках и повышенной влажности	
УП 6-103-1 УП 6-103-2 УП 6-103-3	6-05-241-230—80	Для герметизации шахтной аппаратуры	4,50

Таблица 55.6

Герметики и клеи-герметики на основе кремнийорганических полимеров

Обозначение	ТУ	Назначение	Стоимость 1 кг (м ²), р
Виксинт У-2-28 К-18 У-1-18 У-4-21	003408—75 38103233—78 38103420—78 38103128—77	Герметизация металлических соединений (клепанных, сварных, стыковых)	3 ... 6
Эластосил-2	6-02-857—74	Склеивание и герметизация металла, керамики, бетона, полимеров	6
11-01	6-02-857—74		
11-02	6-02-1070—76		18
11-06	6-02-773—73	То же, строительных материалов и конструкций	5
11-10	6-02-828—73	То же, электронных приборов	19
131-55	6-02-1039—75	То же, в условиях влажности	9
137-42	6-02-1012—73	Для теплопроводящих покрытий	30

Таблица 55.7

Пластизоли для герметизации на основе поливинилхлорида

Обозначение	ТУ	Назначение	Стоимость 1 кг (м ²), р
Д-1А Д-2А Д-2А-ОС Д-4А Д-6А Д-7А Д-10С Д-11А Д-14К Д-15К Д-17П	6-01-969—79 6-01-900—76 6-01-895—79 6-01-680—76 6-01-1065—76 6-01-749—82 6-01-1244—80 6-01-538—76 6-01-1012—79 6-01-1012—79 6-01-718—78	Герметизация сварных швов, защита днищ кузовов автомобилей, защитные перчатки, стойкие к агрессивным веществам, герметизация стеклотары, прокладочные материалы	1,22 ... 1,72

Таблица 55.8

Компаунды и герметизирующие материалы на основе полиэфирных смол

Материал	Обозначение	Назначение	Стоимость 1 кг (м ²), р.
Компаунды	КП-10, КП-18, КП-24	Герметизирующие материалы для электромашин, аппаратов	0,87 ... 6,00
Композиция теплостойкая (роливсан)	МВ-1	Герметизирующая составляющая для армированных пластиков	
Пропиточные и заливные композиции ПНСК	ПНСК-2, -3, -20; ПНМ-2, -8; СЛОКРИЛ-1 (ОСТ 6-05-431—78)	Для эластификации жестких смол, для стеклопластиков с повышенной химической стойкостью	
Термо-эластопласты	ПЭТЭП-А, ПЭТЭП-5	Эластичный материал для уплотнительных деталей	

Таблица 55.9

Компаунды двухупаковочные (системы А и Б)
на основе полиуретанов

Обозначение	ТУ	Назначение	Стоимость 1 кг (м ²), р.
ВИЛАД-13-2М	6-05-221-579—81 6-03-375—75	Клей и герметик для автомобильной промышленности	1,65 .. 2,0
ВИЛАД-13-1	6-605-221-607—81 6-03-375—75	Клеи и герметики, изолирующие покрытия	2,0
ВИЛАД-14	6-03-375—75	То же	2,0
ВИЛАД-6К	6-05-1829—77 6-05-375—75	Для склеивания ПВХ-пленки и закрепления ее на металлических поверхностях	3,2
ВИЛАД-7К	6-05-221-320—77 6-03-22-15—72	Для дублирования ПЭ, ПП-пленок друг с другом и металлической фольгой	3,8
ВИЛАД-11К-1; 11К-3; 15	(А) 6-05-221-574—81 6-05-1907—81 6-05-221-57—81 (Б) 6-03-375—75	Для склеивания металлов, полимеров, эластомеров, дерева в конструкциях	2,7 .. 3,5 2,6

Таблица 55.10

Анаэробные герметики и уплотняющие композиции
на основе полиакрилатов

Обозначение	ТУ	Назначение	Стоимость 1 кг (м ²) р.
Анатермы 1, 1у, 2Д, 4, 5МД, 6, 6В, 8, 10, 17, 18, 125Ц, 50, 50М, 102Т	6-01-1213—79 6-01-1214—79 6-01-1215—79 6-01-2-538—79 6-01-1237—80 6-01-2-610—81 6-01-2-643—82	Для герметизации микродефектов в сварных, литых, штампованных деталях, герметизация стыков конструкций, резьбовых фланцевых соединений трубопроводов	41 106

Продолжение табл. 55.10

Обозначение	ТУ	Назначение	Стоимость 1 кг (м ²), р
Унигермы 1, 1К, 2с, 2н, 3, 5, 4пр, 6, 7, 8, 9, 11	6-01-1211—79 6-01-1243—80 6-01-2-618—81 6-01-2-622—81 6-01-2-639—82	То же, в условиях высо- ких давлений, темпера- тур до 340 °С, агрессив- ных сред	62 225

Таблица 55.11

Составы на основе поливинилового спирта и его производных

Обозначение	ТУ ГОСТ	Назначение	Стоимость 1 кг (м ²), р
Поливиниловый спирт ПВС	ГОСТ 10778—78	Связующее, про- питочный мате- риал, временная защитная пленка	2,40 ... 10,00
ПВС-М медицин- ский	ТУ 6-0505-26—76	Клеи и другие ма- териалы, совме- стимые с тканями человека	35,0
Поливинилбути- раль ПВБСР фур- фураль А, Б, С	ТУ 6-05-1102—74	Для фильтрован- ных диэлектри- ков, клеев с повы- шенной тепло- стойкостью	4,95
Поливинилацетат- ные дисперсии пластифицирован- ные (ПВАД): ДФ 40/20 В ДВ 47/7 В, С, ВП ДФ 48/С, С, НЛ, СЛ ДФ 49/2,5 Н	ГОСТ 18992—80	Связующие кра- ски полимерце- ментов, бетонов, клеи	1,00 ... 1,35
Поливинилацетат- ные дисперсии комбинированные с эпоксидными полимерами (ПВАЭД): 3-1-10; 1-1-50; 2-11-40; 3-11-40; 1-2-30; 3-2-10	ТУ 6-05-39—80	Для водостойкой бумаги, мастич- ных покрытий, клеев	1,25 ... 2,20

Таблица 55.12

Битумно-полимерные композиции

Композиция	Состав		Применение
	Компоненты	Содержание, %	
Битумно-олифная	Битум	20 ... 25	Защита рабочих органов сельскохозяйственных машин
	Олифа	2 ... 5	
Битумно-масляная	Бензин	Остальное	Консервация при длительном хранении на открытых площадках
	Битум	5 ... 7	
	Краска масляная	20 ... 25	
Битумно-латексная	Олифа	2 ... 4	Защита внутренних поверхностей бетонных емкостей башенного типа для хранения сенажа
	Бензин	Остальное	
	Битум	40 ... 50	
	Аксидол	1 ... 2	
	Каустическая сода	0,4 ... 0,5	
Битумно-наиритовая	Жидкое стекло	0,4 ... 0,5	То же
	Латекс СКС-30	10 ... 20	
	Вода	Остальное	
	Битум в толуоле или в сольвенте (1 : 1)	45 ... 55	
	Наиритовая смесь	45 ... 55	

55.3. Применение органосиликатных материалов

Органосиликатные материалы получают на основе систем полиорганосилоксан (в более общем случае органический или элементоорганический полимер) — силикат — оксид. Эти материалы названы органосиликатными потому, что между органическими и силикатными группами существуют прочные химические связи, объединяющие составные части композиции в единую пространственную структуру [8]. Они хорошо противостоят воздействию высокой температуры (до 1000 °С — длительно и 2500 ... 3000 °С кратковременно), а также низкой (до —196 °С). Интервалы рабочих температур в зависимости от состава материала — от —70 до +1000 °С или от —196 до +500 °С. Органосиликатные материалы стойки к воз-

действию масла, бензина, радиации, тропического климата, газообразных агрессивных сред, растворов кислот и щелочей [5].

В зависимости от комплекса воздействий (перепад температур, агрессивность среды и др.) срок службы материалов может составлять от нескольких часов до десятков лет.

Органосиликатные материалы нашли применение в различных отраслях народного хозяйства, строительстве, судостроении, авиационной промышленности, машиностроении, электротехнике, металлургии и сельскохозяйственном машиностроении.

Органосиликатные материалы используют в качестве защитных покрытий, герметизирующих паст, клеев, прессконпозиций, связующих высокотемпературных пластиков [9]. Их применяют для защиты от коррозии металлов, строительных конструкций и сооружений из бетона и других материалов.

Используют семь типов полимерного компонента:
полиорганосилоксан (ПОС) немодифицированный;
ПОС + полиэфир;
ПОС + эпоксидный полимер;
ПОС + фторорганический полимер;
ПОС + пековые или битумные материалы;
ПОС + другие кремнийорганические соединения;
ПОС + полиорганосилазан.

Для разделения органосиликатных композиций по основному назначению выбраны следующие группы с кодовым обозначением по ГОСТ 9825—73: атмосферостойкие — 1, специальные — 5, маслобензостойкие — 6, химически стойкие — 7, термостойкие — 8, электроизоляционные — 9.

Основные марки таких материалов приведены в табл. 55.13.

При холодном отверждении используют тетрабутоксититан (ТБТ) ТУ 6-09-2738—75, полибутилтитанат (ПБТ) ТУ 6-09-2647—75, 1-аминогексаметилен-6-аминометилентриэтоксисилан (АГМ-3) ТУ 6-02-586—75, метил-(фениламинометил)-диэтоксисилан (продукт 119-35) ТУ 6-02-575—75.

Нанесение органосиликатных суспензий на поверхности металлоконструкций осуществляют в 2 ... 3 слоя.

Таблица 55.13
Органосиликатные композиции (ТУ 84-725—78)

Обозначение	Эксплуатационные свойства	Применение
Атмосферостойкие		
ОС-12-01 зеленая ОС-12-02 »	Повышение коррозионной стойкости, теплоустойчивости, биостойкости, влагостойкости	Для защиты металлоконструкций, закладочных деталей и арматуры железобетона от коррозии
ОС-12-03 белая, серая, темно-зеленая, светло-коричневая, черная, коричневая, светло-зеленая, шаровая	Повышение влагостойкости, огнестойкости, коррозионной стойкости, биостойкости, создание нужного цвета, стойкость к атмосферному старению	Для атмосферостойких защитно-декоративных покрытий, окраски по бетону, кирпичу, штукатурке
ОС-12-04 зеленая ОС-12-05 белая	С повышенной адгезией, твердостью, устойчивостью в щелочных и кислотных средах	Для противокоррозионной защиты строительных сооружений и оборудования химических производств
ОС-12-06 темно-коричневая	С высокой теплостойкостью и стойкостью к перепадам температур $-60 \dots +200 \text{ }^\circ\text{C}$	То же
ОС-12-07 зеленая	С повышенной водостойкостью до $+300 \text{ }^\circ\text{C}$	То же, и в качестве наружного слоя к ОС-12-01
Специальные		
ОС-52-01 зеленая ОС-52-02 »	Повышение коррозионной стойкости, электроизоляционные свойства. Для ОС-52-02 в широком интервале температур ($-60 \dots +500 \text{ }^\circ\text{C}$)	Для склеивания деталей из металла, стекла, полимеров, для РЭО
ОС-52-03 »	Длительная эксплуатация при температурах до $+350 \text{ }^\circ\text{C}$	Для создания радиационно-температуро-противокоррозионно-стойких покрытий
ОС-67-01 »	Спиртобензоемаслостойкость	Для защиты покрытий в органических средах
ОС-74-01 темно-серая	Стойка в парах и 2...50 %-ных растворах серной кислоты, 3 %-ных растворах хлоридов, с высокой адгезией к бетону, металлу и другим материалам	Для электроизоляционных и противокоррозионных покрытий

Обозначение	Эксплуатационные свойства	Применение
Термостойкие		
ОС-82-01 зеленая	Стойки в интервале температур $-60 \dots +500 \text{ }^\circ\text{C}$	Для теплоизоляционных противокоррозионных, электроизоляционных защитных покрытий металлов, керамики и т. п.
ОС-82-02 »		
ОС-82-03 »		
ОС-82-04		
ОС-82-05 »	Повышенная термостойкость ($-60 \dots +700 \text{ }^\circ\text{C}$)	То же
Электроизоляционные		
ОС-92-01 зеленая	Повышенная термостойкость, электроизоляционные свойства, биостойкость, стойкость к атмосферному старению	Для защиты деталей РЭА, резисторов, конденсаторов, трансформаторов
ОС-92-02 »		
ОС-92-03 »		
ОС-92-04 »		
ОС-92-05 темно-серая	Стойкость в интервале высоких температур ($1000 \dots 1200 \text{ }^\circ\text{C}$)	Для защиты микротермопар
ОС-92-06 зеленая	Термостойкость при температуре выше $+600 \text{ }^\circ\text{C}$ 10^4 ч в условиях нейтронного излучения	Для оборудования ядерной энергетики
ОС-92-07 »	Теплостойкость	Для склеивания стеклопластиков
ОС-93-08 »	В условиях повышенной влажности	Для термогенераторов

Суммарная толщина покрытия $100 \dots 400$ мкм, на бетонных поверхностях ~ 500 мкм.

Из органосиликатных суспензий можно получить пасты. Консистенция паст зависит от содержания толуола в них. Оптимальное содержание летучих в маслах — $5 \dots 10 \%$.

Заполнение зазоров и опрессовку изделий органосиликатными пастами проводят методом шприцевания под давлением $0,05 \dots 0,3$ МПа.

55.4. Применение микровосковых составов

Микровосковые составы относятся к перспективным средствам дополнительной защиты конструкций техники и сооружений от воздействующих факторов среды в условиях эксплуатации и хранения.

Микровосковые составы

Наименование	Обозначение	ТУ	Состав	Применение
Микровосковой состав	ПЭВ-74	ТУ 38-101-103—74	Воск 13 ... 45 % (ТУ 38-1-01—71), остальное — бензин (ГОСТ 443—56). Суспензия желтого цвета	Для дополнительной защиты ЛКП, например легковых автомобилей, наносят кистью, напылением
Защитная водно-восковая дисперсия	ЗВД-13	ТУ 38-101-716—78	Смесь церезина и воды с добавлением ПАВ и ингибиторов коррозии	Для защиты металлов, РТИ, полимеров, ЛКП от коррозии и старения
Микровосковой состав	ЛБХ	ТУ 6-15-970—74	Водная эмульсия воска, включает парафины, церезины, ПАВ и ингибиторы коррозии	Для защиты ЛКП, РТИ, кожи, дерева

Наименование	Обозначение	ТУ	Состав	Применение
То же	Автоконсервант	ТУ 6-15-970—74	То же	То же
»	ПСС-6	МРТУ 6-10-574—67	Раствор вазелина и церезина в уайт-спирите	В качестве профилактического средства при хранении сельскохозяйственной техники
Защитный воск	Экспротект	Поставка ГДР	Водная эмульсия воска	Для защиты металлов, ЛКП от коррозии, РТИ — от озонного старения
Универсальный защитный воск	«Глобо»	То же	В органическом растворителе	Для защиты автотехники на открытых площадках, ЛКП, хромированных и алюминиевых деталей
Восковой состав	«АЭРО-46»	»	То же	Для защиты наружных поверхностей от химических и органических загрязнений

Примечания: 1. ПЭВ-74 не допускается наносить на РТИ и полимеры.

2. Для усиления защитных свойств в составы рекомендуется добавлять ингибиторы коррозии М-1, МСДА и биоцин в количестве 1 ... 2 % от массы сухого остатка.

Микровосковые составы представляют собой смеси парафина, церезина, пластификаторов и ингибиторов коррозии. Они являются хорошими гидрофобизаторами, имеют высокую газо- и паронепроницаемость (табл. 55.14). Микровосковыми составами можно до года и более защищать металлические поверхности с различными покрытиями и без них, деревянные поверхности, резинотехнические материалы, полимеры и др [7]. Для непосредственного нанесения на металлические поверхности могут быть использованы эмульсии микровосков на органическом растворителе или воде. Эти составы могут заменять битумные композиции, пластичные смазки и жидкие консервационные составы при хранении техники на открытых площадках.

Покрытия микровосковыми составами устойчивы к атмосферным воздействиям, не смываются дождем, не разрушаются при перепадах температур и травлении. В случае необходимости удаления восковых покрытий вначале смывают загрязнения с поверхностей машин и оборудования, после чего удаляют восковые пленки мягкой ветошью, смоченной в бензине, гептане или уайт-спирите.

Список литературы

1. Голованенко Г. И., Голованенко Г. Г., Виноградов П. А. Консервационные материалы, применяемые в ВМФ, М.: Воениздат, 1979. 296 с.
2. Жидкие углеводородные каучуки/М. М. Могилевич, Б. С. Туров, Ю. Л. Морозов, Б. Ф. Уставщиков. М.: Химия, 1983. 200 с.
3. Каменев Е. И., Мясников Г. Д., Платонов И. П. Применение пластических масс: Справочник. Л.: Химия, 1985. 448 с.
4. Михайлова А. А., Игнатьев Р. А. Противокоррозионная защита сельскохозяйственной техники: Справочник. М.: Россельхозиздат, 1981. 256 с.
5. Молотова В. А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М.: Химия, 1978. 112 с.
6. Розенфельд И. Л., Персианцева В. П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. 278 с.
7. Северный А. Э. Хранение сельскохозяйственной техники. М.: Россельхозиздат, 1980. 120 с.
8. Харитонов Н. П., Кротиков В. А., Островский В. В. Органосиликатные композиции: Каталог-справочник. Л.: Наука, 1980. 90 с.
9. Харитонов Н. П., Шентенкова И. А. Термостойкие органосиликатные герметизирующие материалы. Л.: Наука, 1977. 183 с.

Глава 56

Защита воздействием на воздушную среду

56.1. Статическая осушка воздуха

Методы герметизации со статической осушкой воздуха при правильном использовании и контроле за ее режимом обеспечивают долговременную защиту техники от воздействующих факторов среды. Хранение изделий в металлических контейнерах с осушителем воздуха — силикагелем не ограничено по срокам, так как такие укупорки обеспечивают наименьшую влагопроницаемость. Срок хранения РЭА в чехлах из пленок составляет 1 ... 5 лет (табл. 56.1) в зависимости от условий.

Недостатки метода статической осушки воздуха:

нестабильность режима осушки при длительном хранении машин из-за нерегулируемого увлажнения осушителя и возможной несвоевременной его замены;

быстрое снижение относительной влажности воздуха в замкнутых пространствах до очень низких значений (~5 %) и медленное ее повышение в процессе хранения (возможно пересушивание воздуха, которое отрицательно влияет на свойства полимерных материалов);

расход большого количества силикагеля для осушки крупных объектов;

Таблица 56.1

Условия и сроки хранения РЭА в чехлах из ПЭВД при статической осушке воздуха силикагелем

Условия хранения	Количество силикагеля, кг, в 1 м ² поверхности чехла из пленки (ГОСТ 10354—73) толщиной, мкм			Срок до замены силикагеля, годы
	150	200	300	
В отапливаемом хранилище	0,30	0,20	0,15	1
	0,80	0,60	0,40	3
	1,40	1,00	0,50	5
В неотапливаемом хранилище	0,50	0,40	0,30	1
Под навесом	1,25	1,00	0,70	3
На открытой площадке	2,00	1,50	1,00	5

необходимость герметизации объемов, полостей, помещений и расходы, связанные с этим;

зависимость осушающей способности силикагеля от температуры; так, при повышенной температуре влагопоглощение уменьшается, а при 40 °С и выше силикагель начинает отдавать влагу;

наличие предварительного периода осушки воздуха, в течение которого силикагель надо часто менять.

В принципе осушить воздух с помощью известных адсорбентов можно до любого значения относительной влажности, но поддержание ее на заданном уровне сопряжено с трудностями, так как влагоемкость большинства адсорбентов не превышает 20 ... 25 % от собственной массы, а паропроницаемость полимерных пленок достаточно высока — 5 ... 8 г/(м²·сут) при 40 °С [1].

Наиболее широкое применение в технике получили углеводородные и минеральные адсорбенты. К первым относят активные угли, ко вторым — силикагели, активную окись алюминия, цеолиты, окиси и гидроксиды металлов, природные глинистые минералы. Силикагели по объему производства и применения существенно превосходят другие адсорбенты.

Силикагели выпускают с размерами гранул 1,5 ... 5 мм и величиной среднего радиуса пор в пределах 1 ... 10 нм. Классифицируют силикагели на мелкопористые и крупнопористые; каждый вид в зависимости от размера пор имеет марки: КСМ, ШСМ, МСМ, АСМ и КСК, ШСК, МСК, АСК. В зависимости от формы зерен силикагель может быть кусковой и гранулированный.

Силикагель (SiO₂)_n·H₂O — гель кремниевой кислоты — твердое стекловидное вещество, получаемое обработкой минеральными кислотами кварцевого песка. Структурный скелет зерен силикагеля образован сферическими частицами, контактирующими между собой в нескольких точках. Молекулы воды сорбируются на поверхности пор с образованием водородной связи посредством гидроксильных групп.

Крупнозернистые силикагели марок КСК, ШСК, МСК и АСК со средней удельной поверхностью 250 ... 270 м²/г, сорбционным объемом пор ~1,0 см³/г и преобладающим радиусом пор 6 ... 7 нм (табл. 56.2) используют для осушки воздушных пространств машин, оборудования и сооруже-

Таблица 56.2

Структурные характеристики силикагелей

Группа	Марка силикагеля	Сорбционный объем см ³ /г	Удельная поверхность, м ² /г	Преобладающий радиус пор, нм	Наименование
Кусковые	КСМ	0,36 ...	765 ...	1,1 ...	Крупный силикагель мелкопористый
		0,40	812	1,3	
	ШСМ	0,37 ...	710 ...	1,0 ...	Шихта-силикагель мелкопористый
Гранулированные	АСМ	0,40	730	1,5	Активированный силикагель мелкопористый
		0,38 ...	722 ...	1,0 ...	
	КСМ	0,49	780	1,26	Крупный силикагель с добавкой глинозема; ШСМ с той же добавкой
		0,32 ...	520 ...	1,2 ...	
	ШСМ	0,40	690	1,5	Крупный силикагель крупнопористый
		0,36 ...	515 ...	1,45 ...	
	КСК	0,40	590	1,5	Шихта-силикагель крупнопористый
		0,76 ...	250 ...	6,1 ...	
	МСК	0,93	270	7,5	Активированный силикагель крупнопористый
		0,93 ...	242 .	6,7 ...	
ШСК	1,09	273	8,0	Активированный силикагель крупнопористый	
	0,88 ...	206 ...	7,6 ...		
АСК	1,05	251	10	Активированный силикагель крупнопористый	
	0,91 ...	216 ...	7,4 ...		
	100	258	9,3		

ний при их длительном хранении, а также в качестве носителей различных веществ — катализаторов, ингибиторов и т. п. (ГОСТ 3956—76).

Гранулированный силикагель имеет зерна круглой формы примерно одинакового размера. Для прочности в него вводят добавку окиси алюминия до 4 ... 10 %. Крупнопористые силикагели эффективны при относительной влажности воздуха 70 .. 100 % Для осушки воздуха до относительной влажности менее 70 % необходимо использовать мелкопористый силикагель.

В условиях статической осушки воздуха в зависимости от метода герметизации, паропроницаемости изоляционных материалов и требуемых сроков хранения определяют коэффициент загрузки силикагеля $q = 0,5 ...$

3,0 кг/м³. Наиболее приемлемой пленкой для чехлов считается стабилизированная полиэтиленовая пленка, которая при $q = 1$ кг/м² обеспечивает в зависимости от влажности окружающего воздуха хранение изделий в течение 2 ... 4 лет. Полное обводнение силикагеля контролируется по индикатору, размещенному снаружи. Индикатор представляет собой зерна силикагеля марки ШСМ, пропитанные раствором хлорида кобальта и высушенные. В сухом виде индикатор-силикагель сине-фиолетового цвета, при увлажнении — светло-розовый. Для оценки обводненности силикагеля разработана шкала (ГОСТ 8984—75). Осушку силикагеля осуществляют посредством его прокаливания при 150 ... 170 °С после извлечения из чехла.

Для снижения q и повышения эффективности работы воздухоосушительных установок применяют более сильные адсорбенты (например, смеси хлоридов и бромидов кальция и лития, а также их насыщенные растворы) Для устранения «слеживаемости» этих солей в них добавляют карбонаты натрия 0,2 ... 20 %. Осушители с повышенной влажностью можно получить пропиткой гидрофильными добавками различных твердых подложек, в частности тех же силикагелей.

Осушитель АСО-15-4-5, полученный модифицированием силикагеля КСК-2 хлоридом кальция и содержащий упрочняющую структуру добавку, имеет влагоемкость при относительной влажности 60 % 0,6 г воды/г. Регенерацию его проводят прогревом при 190 ... 210 °С до постоянной массы.

К перспективным сорбентам предъявляют следующие требования:

- высокая адсорбционная способность (влагоемкость), соответствующая предельно допустимой величине относительной влажности воздуха;

- оптимальная характеристика адсорбционного равновесия;

- возможность многократного использования при применении разных методов герметизации;

- механическая прочность, недефицитность сырья, относительно низкая стоимость.

Этим требованиям удовлетворяют цеолиты. Они обладают высокой адсорбционной способностью и селектив-

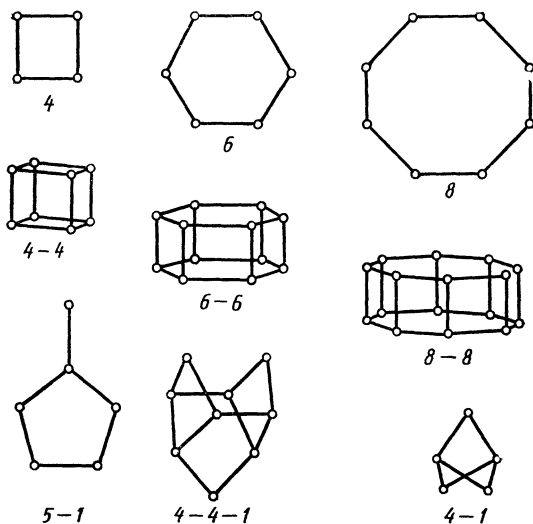


Рис. 56.1. Вторичные структурные единицы цеолитов

ностью. Мировая добыча цеолитов с 1985 г. увеличилась более чем в 25 раз. Выпускаются цеолиты со связующим и без него. В качестве связующего используют бентонитовые глины или их смеси [3]. Цеолиты — кристаллические водные алюмосиликаты, содержащие в качестве катионов элементы 1 и 2 групп системы Д. И. Менделеева, в частности К, Na, Mg, Ca, Sr, Ba. Каркас алюмосиликатов образуется при сочленении через общие вершины тетраэдров групп SiO_4^{4-} , AlO_4^{5-} . В тетраэдрической координации могут также находиться ионы фосфора, хрома, железа. Характер соединения тетраэдров и конечные группы определяют форму каркаса. Вторичной структурной единицей цеолита является кольцо, образованное из 4, 6, 8 или 12 тетраэдров. При этом возможно образование многоэтажных колец с размером «окон» до 1,3 нм (рис. 56.1).

Тетраэдрические группы через общие ионы кислорода связываются в многоядерные комплексы, образуя сложные пространственные силикатные структуры, примеры которых приведены на рис. 56.2.

Существует несколько вариантов классификации цеолитов, из которых наибольшего внимания заслуживает

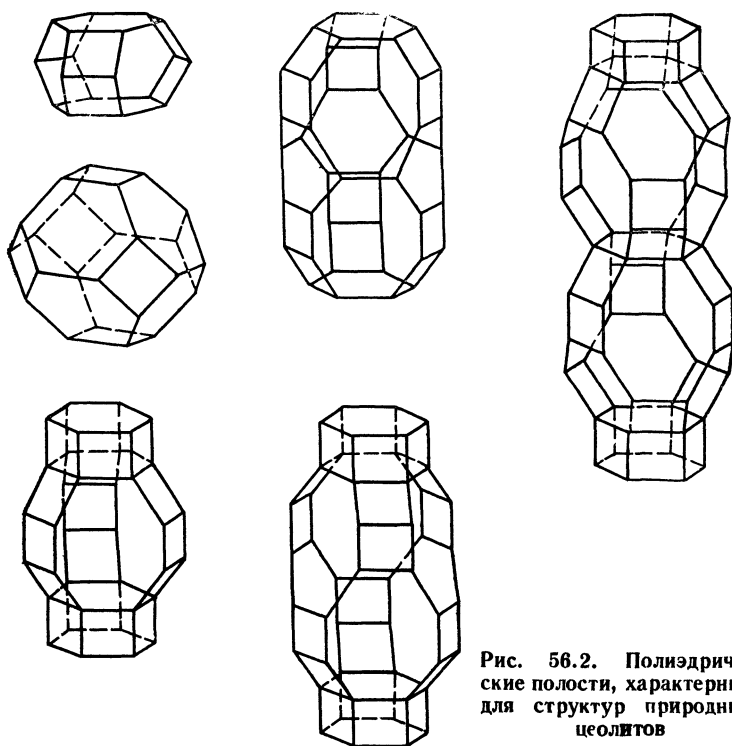
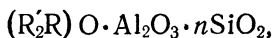


Рис. 56.2. Полиэдрические полости, характерные для структур природных цеолитов

классификация, предложенная Брэком и основанная на распределении природных цеолитов по структурным группам (табл 56.3).

Из большого количества известных цеолитов только 5...6 по количественному содержанию полезного вещества используют как промышленное сырье для получения адсорбентов. Общая формула цеолитов-полигидратов (МРТУ 6-01-906—66)



где R' — одновалентный катион, R — двухвалентный катион.

В зависимости от величины пор цеолиты делятся на два типа: А и Х (для типа А диаметр пор — 1,14 нм, для

Распределение природных цеолитов по структурным группам

Группа	Вторичная структурная группа	Наименование цеолитов
1	Одинарное 4-членное кольцо (4R)	Анальцим, вайкарит, визент и др.
2	» 6-членное » (6R)	Левинит, оффретит и др.
3	Двойное 4-членное кольцо (4R)	Эрионит и др.
4	» 6-членное » (6R)	Гершелит, шабазит и др.
5	Комплекс 4-1, единицы P_5O_{10}	Тоннарунт, медолит
6	» 5-1, » T_8O_{16}	Бикитант, морденит
7	» 4-4-1, » $T_{10}O_{26}$	Блюстерит, стильбит и др.

типа X — 1,19 нм). Поры между собой соединены с помощью более узких отверстий, названных окнами. Диаметр окон зависит от типа цеолита (A или X) и катиона металла. Для цеолита марки КА диаметр окон 0,3 нм, для NaA ~ 0,4 нм, для CaA ~ 0,5 нм, CaX ~ 0,8 нм, NaX ~ 0,9 нм.

Особенностью адсорбционных свойств пористых кристаллов цеолитов является то, что адсорбироваться в первичной структуре кристаллов цеолитов могут только те молекулы, критические диаметры которых меньше диаметров окон, т. е. кристаллы цеолитов обладают избирательной формой адсорбции. На них могут адсорбироваться не только пары воды, но и газы и некоторые органические вещества. Для практического применения цеолиты со связующими и другими добавками формируют в виде таблеток или гранул размером 1 ... 5 мм. Промежутки между кристаллами в формованных цеолитах, а также поры связующих образуют вторичную пористую структуру. Размеры вторичных пор имеют значение для кинетики адсорбции. Удельная поверхность вторичных пор ~ 10 м²/г. На поверхности вторичных пор адсорбируются практически все молекулы независимо от размеров. Это ухудшает их селективную способность.

Формованные синтетические цеолиты типов A и X применяют для глубокой осушки и тонкой очистки газов и

Таблица 56.4

Физико-механические характеристики цеолитов

Показатели и единицы измерения	Марка				
	КА	NaA	CaA	NaX	CaX
Насыпная удельная масса, г/см ³ , не менее	0,62	0,65	0,65	0,6	0,6
Индекс механической прочности на истирание, %, не менее	40	60	55	55	50
Водостойкость, %, не менее	—	96	96	96	96
Динамическая активность по парам воды (кг/см ³) при температуре 70 °С для таблеток диаметрами:					
(4,5±0,5) мм	62	90	72	95	90
(3,6±0,4) мм	70	100	80	100	95
(2,0±0,2) мм	85	120	95	105	100
Потери при прокаливании, %, не более	5	5	5	5	5

жидкостей. Их используют в холодильной технике и в установках динамического осушения воздуха [1]. Физико-механические характеристики цеолитов приведены в табл. 56.4. Природные цеолиты в отличие от многих природных алюмосиликатов проявляют высокую адсорбционную способность при низкой концентрации адсорбируемого вещества, т. е. пригодны для глубокой осушки среды.

Содержание влаги в осушенном с помощью силикагеля инертном газе составляет 1,06 ... 1,27 г/м³, что превышает допустимую техническую норму (0,088 ... 0,35 г/м³). Осушение инертного газа клиноптиолитом позволяет снизить влагосодержание с 2,5 до 3·10⁻³ г/м³, что соответствует точке росы (-67 °С). Установки для тонкой осушки воздуха с таким цеолитом внедрены в промышленности.

К достоинствам цеолитов следует отнести: высокую удельную поверхность (800 ... 1000 м²/г) и влагоемкость (24 ... 30 %); слабую зависимость адсорбционной способности от повышения температуры; высокую скорость сорбции (при 100 % относительной влажности полное насыщение цеолита происходит за 8 ... 10 сут, а 50 % влаги от полной сорбционной емкости цеолит поглощает

за 24 ... 25 ч). Регенерация цеолита проводится в печах при температуре 250 ... 300 °С. При принудительной продувке воздуха температуру можно снизить до 180 °С.

56.2. Динамическая осушка воздуха

Методы герметизации с динамической осушкой воздуха обеспечивают высокую готовность к использованию; увеличивают время хранения между контрольными осмотрами (до нескольких лет); позволяют автоматизировать процесс поддержания требуемых параметров по влажности; создают существенный экономический эффект. Расходы на содержание конструкции снижаются на 70 ... 80 % по сравнению с обычным хранением незагерметизированных объектов с использованием консервационных смазочных материалов.

Применяют осушительные установки, основанные на сорбционном, конденсационном и других методах. Практическое применение получили сорбционные установки, обеспечивающие последовательное чередование операций по осушке воздуха в гермоукупорках и регенерации адсорбента. Поддержание требуемой относительной влажности осуществляется автоматически. Считается более экономичной осушка воздуха в укупорке и полостях изделия, а не в объеме всего помещения.

Сущность метода герметизации с динамической осушкой воздуха заключается в изоляции объекта от атмосферного воздуха и поддержании в изолированной емкости пониженной относительной влажности за счет периодической циркуляции заключенного в этой емкости воздуха через осушивающие средства (адсорберы) или продувки через гермоукупорку сухого воздуха.

Системы хранения с динамической осушкой воздуха включают следующие основные элементы: осушительную установку; герметичную емкость (гермоукупорку) с объектом хранения и систему воздухопроводов. Осушительная установка состоит из двух осушителей воздуха (адсорберов), вентиляторов системы продувки и регенерации и нагревателя воздуха (в системе регенерации).

Воздух из осушаемой емкости забирают вентилятором через переключатель в адсорберы, где, проходя через слой силикагеля, он осушается. Затем через другой переключатель и фильтр его вводят вновь в осушаемую емкость.

Одновременно осуществляют регенерацию силикагеля в другом адсорбере. Вентилятор через фильтр направляет наружный воздух в электрический нагреватель. Подогретый до 140 ... 170 °С воздух через переключатель подают в адсорбер с обводненным силикагелем. Увлажненный воздух из адсорбера через другой переключатель и патрубок выводят в атмосферу. После увлажнения силикагеля в адсорбере и сушки его в другом адсорбере переключателями изменяют режимы их работы. Переключение адсорберов производят по графику, исходя из влагосодержания воздуха в осушаемой емкости [2].

Количество силикагеля в адсорбере определяют по формуле

$$G = 0,1\tau Q (d_{\max} - d_{\min}) \gamma / (\alpha - \alpha_0),$$

где G — масса сухого силикагеля в одном адсорбере, кг; Q — производительность установки, м³/ч; d_{\max} , d_{\min} — соответственно влагосодержание воздуха при относительной влажности 35 и 25 %, г/кг; γ — плотность воздуха, кг/м³; τ — время эффективной работы адсорбера до регенерации, ч; α , α_0 — обводненность воздуха в конце работы при сушке и остаточная обводненность после регенерации, %.

Мощность воздухоосушительной установки выбирается таким образом, чтобы за 2 ... 4 ч работы произошел полный обмен воздуха. Метод динамической осушки эффективен для металлоемких конструкций больших габаритных размеров, имеющих достаточную герметизацию. Внешний вид установок для осушки воздуха и регенерации осушителя показан на рис. 56.3, 56.4.

В зависимости от назначения системы динамической осушки воздуха могут выполняться для индивидуальной защиты (обеспечивают хранение одиночных объектов) и для групповой защиты (предназначены для хранения нескольких объектов). По принципу действия системы могут быть открытые или закрытые. В закрытых системах циркуляция воздуха осуществляется по замкнутому контуру (осушитель — вентиляционные установки — система воздухопроводов — гермоукупорка — система воздухопроводов — осушитель). Открытая система предусматривает продувку сухого воздуха через укупорки с объектами с последующим выбросом в атмосферу.

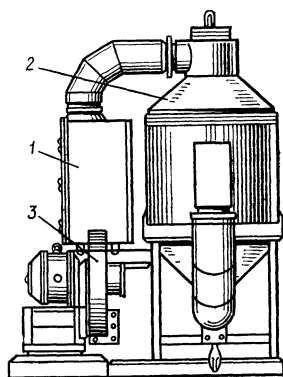
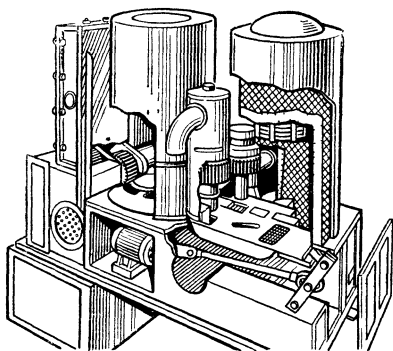


Рис. 56.3. Установка для динамической осушки воздуха (адсорбер показан в разрезе)

Рис. 56.4. Установка для регенерации силикагеля:

1 — электрический воздушнонагреватель; 2 — двухконусный бак-реактиватор, 3 — электровентилятор

Закрытая система динамической осушки воздуха может применяться для любых объектов с полной герметизацией (чехлы из полимерных пленок, герметизированные помещения, контейнеры и т. п.), так как при продувке воздуха по этой схеме в замкнутом пространстве не создается перепада давлений.

Открытая система может применяться для объектов с частичной герметизацией, так как создающееся при продувке избыточное давление может повредить пленку чехлов. Избыточный воздух при этом выходит наружу через неплотности в корпусе или специальные отверстия.

Кинетические характеристики процессов динамической и статической осушки воздуха различны. Их различие (рис. 56.5, а) заключается в следующем:

при статической осушке (силикагель внутри укупорки) относительная влажность воздуха в загерметизированной емкости резко снижается до весьма низких значений, после чего в результате диффузии паров воды из атмосферы непрерывно происходит обводнение воздуха и осушителя;

при динамической осушке (силикагель в адсорбере) осушка и обводнение воздуха в гермоукупорке происходят циклично, при этом величина относительной влаж-

ности воздуха изменяется только в заданных пределах — от φ_m до $\varphi_{пр}$. Силикагель в адсорбере (рис. 56.5, б) обводняется периодически при режимах осушки воздуха. В интервалах времени между этими режимами ($\Delta\tau$) силикагель изолируется от укупорки отсечными клапанами [см. горизонтальные участки на кривой $p = f(\tau)$].

По мере обводнения силикагеля активность его будет снижаться, а интервалы времени на осушку воздуха ($\Delta\tau_c$) возрастать за счет изменения крутизны кривых осушки. Интервалы времени обводнения воздуха в укупорке — от φ_m до $\varphi_{пр}$. За счет диффузии паров воды $\Delta\tau_d$ при одинаковой температуре и относительной влажности атмосферного воздуха остаются постоянными.

В результате общее время хранения до замены (регенерации) силикагеля в атмосфере $T_{пр(длин)}$ будет определяться по модели

$$T_{пр(длин)} = n \Delta\tau_d + \sum_1^n \Delta\tau_{c_i}$$

где n — число циклов; $\Delta\tau_d$ — интервал времени обводнения воздуха от φ_m до $\varphi_{пр}$; $\Delta\tau_{c_i}$ — интервал времени осушки воздуха в укупорке от $\varphi_{пр}$ до φ_m на i -м цикле.

Принципиальная схема процессов, представленных на рис. 56.5, для упрощения составлена из условий средних

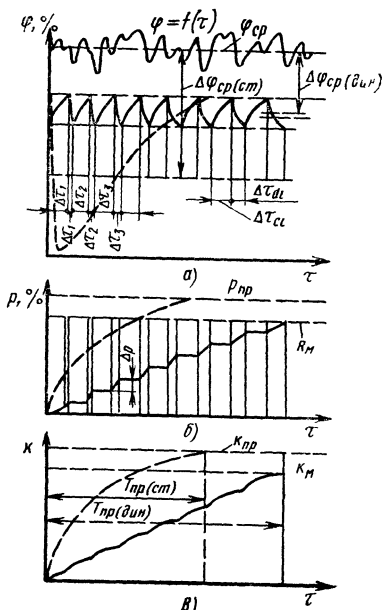


Рис. 56.5. Кинетика обводнения воздуха (а), силикагеля (б) и проникающей влаги (в):

τ — время хранения объекта, ч, φ — относительная влажность воздуха, %; p — относительное обводнение силикагеля, %; k — количество проникающей влаги г

значений температуры и относительной влажности воздуха. Учитывая, что в условиях хранения они подвержены постоянным колебаниям, интервалы времени Δt , непостоянны и зависят от проникновения влаги в герметичные объемы (паропроницаемости полимера, поверхности изоляции, внутреннего объема, конструкции упаковки, а также разности температур и относительной влажности атмосферного воздуха и воздуха во внутреннем пространстве). Эти особенности должны учитываться при проектировании систем динамической осушки воздуха. Кроме того, в динамических условиях адсорбции силикагель неустойчив к действию капельной влаги (наблюдается разрушение гранул, пылеобразование и нарушение режима осушительной установки).

56.3. Создание нейтральных газовых сред

Удаление агрессивных веществ из воздуха, например кислорода, озона, сернистого газа, сероводорода, можно осуществить с помощью химических соединений, их поглощающих или взаимодействующих с ними. Для удаления кислорода применяют гидразин или сульфит натрия (пропускание воздуха через водные растворы этих веществ). Почти полного поглощения кислорода можно достичь введением внутрь герметичного пространства смеси глюкозы с ферментом 1 : 5.

Кислые газы (сернистый и углекислый) адсорбируют макропористыми слабоосновными анионитами, содержащими amino-, гидроксид- и сульфидные группы. Некоторые из них (АН-221, АН-ПДП, АН-511) отличаются высокой адсорбционной способностью к SO_2 (табл. 56.5).

Удаление из замкнутого пространства агрессивных веществ возможно заполнением его инертным газом, например гелием, аргоном или азотом. Хранение изделий в этих условиях весьма эффективно. Однако необходима тщательная осушка инертного газа (до точки росы $-35 \dots -55 \text{ }^\circ\text{C}$) и его очистка. Наличие в атмосфере азота влаги, соответствующей точке росы выше $-35 \text{ }^\circ\text{C}$, и кислорода более 0,05 % приводит к потере им защитных свойств. В техническом азоте обычно содержится 1 ... 3 % кислорода; для очистки от него азота используют сжигание водорода в атмосфере технического азота или взаимо-

Таблица 56.5

Адсорбционная способность слабоосновных макропористых анионитов на основе макропористого сополимера стирола с дивинилбензолом

Марка анионита	Емкость по SO ₂ мг/г	Емкость по CO ₂ мг/г	Марка анионита	Емкость по SO ₂ мг/г	Емкость по CO ₂ мг/г
АН-181	55	0	АН-511	185	25
АН-181Э	23	0	АН-521	135	21
АН-МП	6	0	АН-531	145	13
АН-ИМ	35	0	АН-АЭП	100	20
АН-201	80	5	АН-МЭА	95	2
АН-221	200	32	АН-ДЭА	30	0
АН-ПДП	180	24	ХСП	85	0
АН-211	115	17	ХСА	110	0

действие кислорода с активированной медью при температуре 350 ... 400 °С [5]. Полученный азот в первом случае не должен содержать примесей более, чем в указанных пределах (по объему): водорода — 3 %; кислорода — 0,05 %; аммиака — $5 \cdot 10^{-4}$ %. Влажность по точке росы — 35 °С, а во втором случае — не более 0,01 % кислорода.

В табл. 56.6 приведена разница парциальных давлений при заполнении укупорки газами в различных условиях.

Для заполнения герметичных упаковок наиболее целесообразно использование азота. Он не дефицитен. При его использовании обеспечиваются сравнительно невысо-

Таблица 56.6

Парциальные давления (мм рт. ст.) инертных газов в укупорках

Газ	Концентрация, %	Избыточное давление, МПа		
		0	0,02	0,03
Гелий, двуокись углерода	99,6	756	910	985
	96,0	730	876	947
Аргон	99,6	750	900	976
	96,0	720	870	942
Азот	99,6	164	315	390
	96,0	137	291	351

Требования к газообразному азоту

Показатель	Электро- вакуум- ный	1-й сорт	2-й сорт	Примечания
Содержание азота (объемное), %, не менее	99,9	99,5	99	Для консервации применяют азот с точкой росы не ниже -30°C
Содержание кислорода (объемное), %, не более	0,1	0,5	1,0	

кие разности парциальных давлений между загерметизированным газом и атмосферным.

Для заполнения применяется технический азот (ГОСТ 9293—74). Требования к нему даны в табл. 56.7.

Газообразный азот применяется для консервации различных изделий, приборов, радиоэлектронной аппаратуры. Азот предохраняет загерметизированные конструкции в металлических контейнерах от коррозии, старения и биоповреждений. Это происходит в результате торможения и исключения электрохимических процессов, уменьшения в окружающей среде водяных паров и агрессивных загрязнений, в том числе кислорода, химических веществ, микроорганизмов. Однако следует учитывать, что газопроницаемость материалов выше, чем паропроницаемость. Поэтому при хранении изделий в гермоупорке вследствие диффузии газа через материал и неплотности в атмосферу и кислорода из атмосферы в герметизированное пространство будет изменяться состав нейтральной среды. Сроки защиты обычно составляют 10 и более лет [4]. При длительном хранении надо систематически контролировать концентрацию азота в укупорке и периодически повышать ее.

Достоинство консервации азотом определяется надежностью, длительностью и комплексностью защиты; экономичностью метода и возможностью быстрого ввода в строй изделий после такого хранения. Недостатками метода являются зависимость от герметизации и газопроницаемости материалов, необходимость многократной продувки или вакуумирования перед заполнением про-

дуктов азотом, высокая стоимость оборудования для получения азота, затрудненность осмотра и контроля состояния объекта, обязательность очистки азота от примесей.

56.4. Ингибирование замкнутых воздушных сред

Методы статической и динамической осушки воздуха, а также применение инертных газов при всей их эффективности, в особенности для сложных объектов, имеют один существенный недостаток. Эти методы отрицательно влияют на полимерные материалы, так как в сухих атмосферах интенсифицируется процесс старения. Поэтому перспективным следует считать комбинированный метод защиты, включающий использование осушителей и ингибиторов комплексного действия. Сущность метода заключается в том, что в замкнутом пространстве наряду с силикагелем помещают носитель летучего ингибитора. Наличие последнего позволяет осуществлять хранение изделий при более высокой относительной влажности.

Ингибирование замкнутых воздушных сред проводят введением в них ингибиторов коррозии. Ингибирование осуществляют нанесением водных или органических растворов ингибиторов на поверхности конструкции, насыщением воздуха парами ингибитора, введением ингибитора в полимерные покрытия, упаковкой изделий в ингибированную бумагу, внесением в замкнутое пространство пористого носителя ингибитора коррозии («линасил», «линапон»).

Химические составы, применяемые для защиты черных металлов в описанных условиях, содержат нитрит натрия или нитрит-ион, входящий в состав других соединений. Например, летучие ингибиторы: нитрит натрия + уротропин; нитрит натрия + карбамид; нитрит натрия + бензоат натрия или аммония; нитрит дициклогексил-амин (НДА) или контактные ингибиторы: водные растворы нитрита натрия, вязкие (глицериновые) растворы нитрита натрия.

Защитная способность летучих ингибиторов зависит от материала укупорки. О способности пропускать пары воды и газа применяемыми материалами можно судить по длительности (мес) защиты НДА стали марки СтЗ.

Крафт-бумага или картон	3 ... 15
Вошенная крафт-бумага или картон	24 ... 54
Полимерная пленка или фольгированная бумага	60 ... 120

Сведения об упаковочных материалах, применяемых для временной защиты, и вариантах их использования приведены в табл. 56.8 (ГОСТ 9.014—78).

Материал для укупорки выбирают в зависимости от требуемого срока защиты. Чем выше давление паров ингибиторов, тем более высокими барьерными свойствами должна обладать упаковка. Опыт применения летучих ингибиторов показывает, что оптимальное давление паров лежит в интервале $1,3 \cdot (10^{-2} \dots 10^{-4})$ Па.

Эффективно применение в качестве носителей ингибиторов пористых адсорбентов. Разработаны защитные средства «линасиль» и «линапон» [4], представляющие собой неорганические и органические пористые материалы, пропитанные летучими ингибиторами. Внесение таких ингибированных адсорбентов в изделия, которые имеют герметичную сболочку или содержатся в укупорке, позволяет хранить их длительное время в жестких климатических условиях.

Для защиты металлоконструкций от коррозии используют также метод нанесения ингибитора на их поверхность из водных или спиртовых растворов. Например, стальные емкости омывают ингибированными растворами и просушивают горячим воздухом с температурой 70 ... 90 °С. На внутренней поверхности создаются тончайшие пленки ингибиторов, которые длительно (более 10 лет) защищают изделия от коррозии. Ввиду летучести ингибитора нет необходимости в контроле сплошности такого покрытия.

Целесообразен также метод, заключающийся в пропускании горячего воздуха через специальное устройство — сублиматор (рис. 56.6), содержащее кассеты с твердым ингибитором коррозии. Ингибитор из кристаллического состояния при этом переходит в парообразное. Воздух нагревают в сублиматоре до 60 ... 70 °С при использовании в качестве ингибитора карбоната циклогексил-амина (КЦА) и до 140 ... 170 °С при применении НДА. Давление воздуха — не менее 0,3 мПа. Скорость движения его зависит от протяженности защищаемого объекта и может составлять до 5 м/с. При длине полостей более

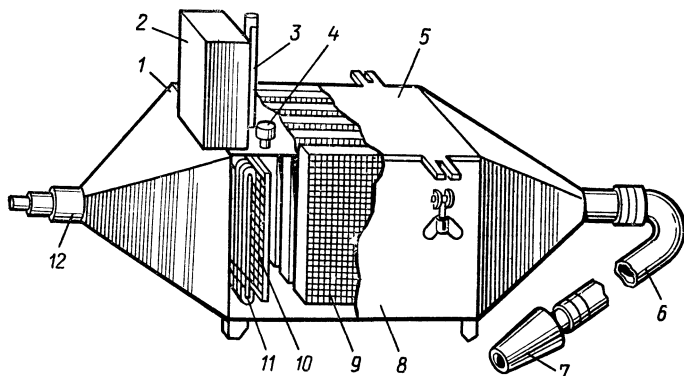


Рис. 56.6. Сублиматор:

1 — съемное основание; 2 — блок термореле; 3 — термометр; 4 — головка датчика термореле; 5 — патрубок; 6 — патрубок для выхода ингибированного воздуха; 7 — коническая пробка; 8 — корпус; 9 — блок кассет; 10 — металлическая сетка; 11 — электронагреватель; 12 — патрубок для входа воздуха

40 м продувка ингибированного воздуха осуществляется с двух сторон или производится разбивка на отдельные полости и их последовательная обработка. Из воздуха, насыщенного парами ингибитора, на более холодных поверхностях обрабатываемых конструкций осаждается тонкая пленка ингибитора. Окончание процесса определяют по появлению кристаллов ингибитора на поверхности в месте выхода ингибированного воздуха. Такими методами защищают от коррозии энергетические установки, паровые котлы, экономайзеры, трубопроводы, воздушные баллоны, теплообменники, аппараты, компрессоры, насосы.

Рекомендуется применять ингибиторы универсального типа, к которым относят нитро- и динитробензоаты [4] (табл. 56.9). Они содержат функциональные группы, ингибирующие процессы коррозии черных и цветных металлов, обладают высокой окислительной способностью. Органические катионы повышают их сорбционную способность на поверхности различных металлов. Весьма эффективны также ингибиторы, синтезированные в ИФХАН, на основе производных низкомолекулярных аминов (табл. 56.10).

Их отличительными свойствами являются способность защищать магниевые сплавы наряду с многими другими

<p>и т. п., шпагатом по ГОСТ 17308—71, ГОСТ 16266—70 и т. п.</p>	<p>В зависимости от конструктивных особенностей изделий, условий и сроков хранения и транспортирования допускается применять конденсаторную бумагу без пропитки парафином, а также оберточную бумагу и картонные коробки, что должно быть указано в НТД на конкретное изделие или группу изделий</p>														<p>Герметизация отверстий или его отдельных частей при помощи заглушек, пробок, герметиков, паст и т. п. при консервации внутренних поверхностей изделий</p>
<p>УМ-2 Упаковочный материал УМ-1 с дополнительным водонепроницаемым покрытием</p>	<p>Бумажные пакеты из материала УМ-1, картонные коробки и т. п. с герметизирующими покрытиями различных композиций</p>	—	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		

Обозначение упаковочного средства	Характеристика упаковочного средства	Наименование упаковочного средства	Последовательность применения упаковочных средств в вариантах внутренней упаковки								
			ВУ-1	ВУ-2	ВУ-3	ВУ-4	ВУ-5	ВУ-6	ВУ-7	ВУ-8	ВУ-9
УМ-3	Водонепроницаемый упаковочный материал с паропроницаемостью от 0,5 до 5 г/(м ² ·сут) при температуре 293 К (20 °С) и относительной влажности воздуха 100 %. Применяют в виде листов, накидок, мешков, чехлов с последующей заклейкой или завязыванием	Полиэтиленовая пленка по ГОСТ 10354—82 толщиной не менее 0,07 мм; прорезиненная ткань типа № 18 и т. п.	—	—	—	2	—	—	—	—	—
УМ-4	Водонепроницаемый, маслостойкий упаковочный материал с паропроницаемостью не более 0,5 г/(м ² ·сут) при температуре 293 К (20 °С) и относительной влажности воздуха 100 %.	Полиэтиленовая пленка по ГОСТ 10354—82 толщиной не менее 0,15 мм и другие материалы с указанной паропроницаемостью	—	—	2 (без герметизации)	—	2 (с герметизацией)	2,3 (с герметизацией)	—	—	—

	Применяют в виде листов, чехлов, мешков с последующей герметизацией (заварка, термовакуумформование) или без герметизации (завязывание, обертывание внахлест и т. п.)									
УМ-5	<p>Пароводонепроницаемая тара разной конструкции и размеров.</p> <p>Применяют для упаковки одного или нескольких изделий с последующей герметизацией (заклейка, замазка и т. п.).</p> <p>Если конструкция тары обеспечивает необходимую степень защиты на заданные сроки и условия хранения, что подтверждено актами испытаний, утвержденными в установленном порядке, заклепку, замазку тары не проводят</p>	Футляры, пеналы, коробки и т. п.	—	—	—	—	—	—	2	—

Обозначение упаковочного средства	Характеристика упаковочного средства	Наименование упаковочного средства	Последовательность применения упаковочных средств в вариантах внутренней упаковки									
			ВУ-1	ВУ-2	ВУ-3	ВУ-4	ВУ-5	ВУ-6	ВУ-7	ВУ-8	ВУ-9	
УМ-6	Металлическая тара разной конструк- ции и размеров. Применяют для упа- кывания одного или нескольких из- делий с последу- ющей герметизацией тары (затворы, крышки, пайка, сварка)	Футляры, специаль- ные герметичные контейнеры и т. п.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Примечания: 1. Допускается не упаковывать в упаковочный материал УМ-1 в следующих случаях:
при вариантах упаковки ВУ-4, ВУ-5, ВУ-6, ВУ-7, ВУ-8;
при консервации изделий противокоррозионной бумагой с водонепроницаемым покрытием;
при групповой укладке законсервированных изделий группы I—1 в транспортную тару, выложенную про-
тивокоррозионной бумагой по ГОСТ 16295—82 или кровельным толем по ГОСТ 10999—76, кровельным перга-
мином по ГОСТ 2697—83 и т. п.

2. Для усиления защиты от механических воздействий допускается для любого варианта внутренней упа-
ковки дополнительно применять оберточную бумагу, картонные коробки и т. п.

3. Цифры в таблице устанавливают очередность применения упаковочных средств в вариантах упаковки.

Таблица 56.9

**Защитная способность летучих ингибиторов
в атмосферных условиях (промышленный район)**

Ингибитор	Защищает полностью	Защищает частично (90 95 %)
Нитробензоат диэтиламина	Ag, Ni, Sn, Al, Mg, Cd, Zn, Cu	Fe, Cu/Zn
Динитробензоат диэтиламина	Ag, Ni, Sn, Al, Mg, Cd, Zn, Fe	—
Нитробензоат циклогексил- амина	Ag, Ni, Sn, Al, Zn, Cu	Mg, Cd, Cu/Zn, Fe
Динитробензоат циклогек- силамина	Ag, Ni, Sn, Al, Mg, Cd, Zn, Cu	Fe
Нитробензоат дициклогек- силамина	Ag, Ni, Sn, Mg, Zn, Cu	Al, Cd, Fe
Динитробензоат дицикло- гексиламина	Ag, Ni, Sn, Al, Cu, Fe, Mg, Zn, Cd	—
Нитробензоат пиперидина	Ag, Ni, Sn, Al, Cu, Fe	Mg, Cd, Zn/Cu
Динитробензоат пиперидина	Ag, Ni, Sn, Al, Cd, Zn, Cu, Fe	Mg
Нитробензоат гексаметилен- амина	Ag, Ni, Sn, Al	Mg, Cd, Zn, Cu
Динитробензоат гексамети- ленмина	Ag, Ni, Sn, Al, Mg, Cd, Zn, Cu	Fe

Таблица 56.10

Защитная особенность летучих ингибиторов ИФХАН

Ингибитор	Полная защита	Неполная защита
ИФХАН-1	Ag, Ni, Sn, Al, Mg, Cd, Zn, Cu, Fe	—
ИФХАН-2	Ag, Ni, Sn, Al, Cd, Zn, Cu, Fe	Mg (75 %)
ИФХАН-3	Ag, Ni, Sn, Al, Mg, Zn, Cu, Fe	Cd (90 %)
ИФХАН-5	Ag, Ni, Sn, Al, Mg, Zn, Fe	Cd (60 %), Cu (90 %), Cu·Zn (90 %)
ИФХАН-7	Ag, Ni, Sn, Al, Mg, Zn, Cu, Fe	Zn (90 %), Cd (80 %)
ИФХАН-8	Al, Ni, Sn, Al, Mg, Zn, Cu	Cd (80 %), Fe (90 %)
ИФХАН-10	Ag, Ni, Sn, Al, Zn, Cu, Fe	Mg (70 %), Cd (90 %)
ИФХАН-20	Ag, Ni, Sn, Al, Zn, Cu, Fe, Mg	Cd (90 %)
ИФХАН-40	То же	Cd (70 %)

и более высокое давление паров (13 Па). Последнее позволяет считать их перспективными для защиты крупногабаритных сложных изделий с разветвленной системой застойных полостей, щелей, зазоров, а также оборудования, оснащенного большим количеством приборов.

Список литературы

1. Голованенко Г. И., Голованенко Г. Г., Виноградов П. А. Консервационные материалы, применяемые в ВМФ. М : Воениздат, 1979. 296 с.
2. Лукин В. Д., Анципович И. С. Регенерация адсорбентов, М.: Химия, 1983. 214 с.
3. Природные цеолиты/В. Г. Цицишвили, Г. Г. Андроникошвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизова. М.: Химия, 1985. 224 с.
4. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М : Химия, 1977 352 с.
5. Розенфельд И. Л., Персианцева В. П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. 278 с.

Глава 57

Комбинированная защита

57.1. Сочетание методов защиты

Достижение наибольшей эффективности защиты техники возможно одновременным применением нескольких методов или средств защиты.

Методы и средства активной и пассивной защиты (рис. 57.1) в определенных сочетаниях для тех или иных условий эксплуатации могут обеспечить необходимый эффект. В каждом конкретном случае анализ выбора системы защиты должен быть выполнен на стадии проектирования конструкций с учетом условий эксплуатации и статистических данных по долговечности (сохраняемости) машин, оборудования и сооружений предыдущих поколений. В качестве иллюстрации могут служить примеры покрытий, детально описанных ниже (рис. 57.2).

При этом необходимо учитывать допустимость контактов металлов в определенных средах.

и более высокое давление паров (13 Па). Последнее позволяет считать их перспективными для защиты крупногабаритных сложных изделий с разветвленной системой застойных полостей, щелей, зазоров, а также оборудования, оснащенного большим количеством приборов.

Список литературы

1. Голованенко Г. И., Голованенко Г. Г., Виноградов П. А. Консервационные материалы, применяемые в ВМФ. М : Воениздат, 1979. 296 с.
2. Лукин В. Д., Анципович И. С. Регенерация адсорбентов, М.: Химия, 1983. 214 с.
3. Природные цеолиты/В. Г. Цицишвили, Г. Г. Андроникошвили, Г. Н. Киров, Л. Д. Филизова. М.: Химия, 1985. 224 с.
4. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М : Химия, 1977 352 с.
5. Розенфельд И. Л., Персианцева В. П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. 278 с.

Глава 57

Комбинированная защита

57.1. Сочетание методов защиты

Достижение наибольшей эффективности защиты техники возможно одновременным применением нескольких методов или средств защиты.

Методы и средства активной и пассивной защиты (рис. 57.1) в определенных сочетаниях для тех или иных условий эксплуатации могут обеспечить необходимый эффект. В каждом конкретном случае анализ выбора системы защиты должен быть выполнен на стадии проектирования конструкций с учетом условий эксплуатации и статистических данных по долговечности (сохраняемости) машин, оборудования и сооружений предыдущих поколений. В качестве иллюстрации могут служить примеры покрытий, детально описанных ниже (рис. 57.2).

При этом необходимо учитывать допустимость контактов металлов в определенных средах.

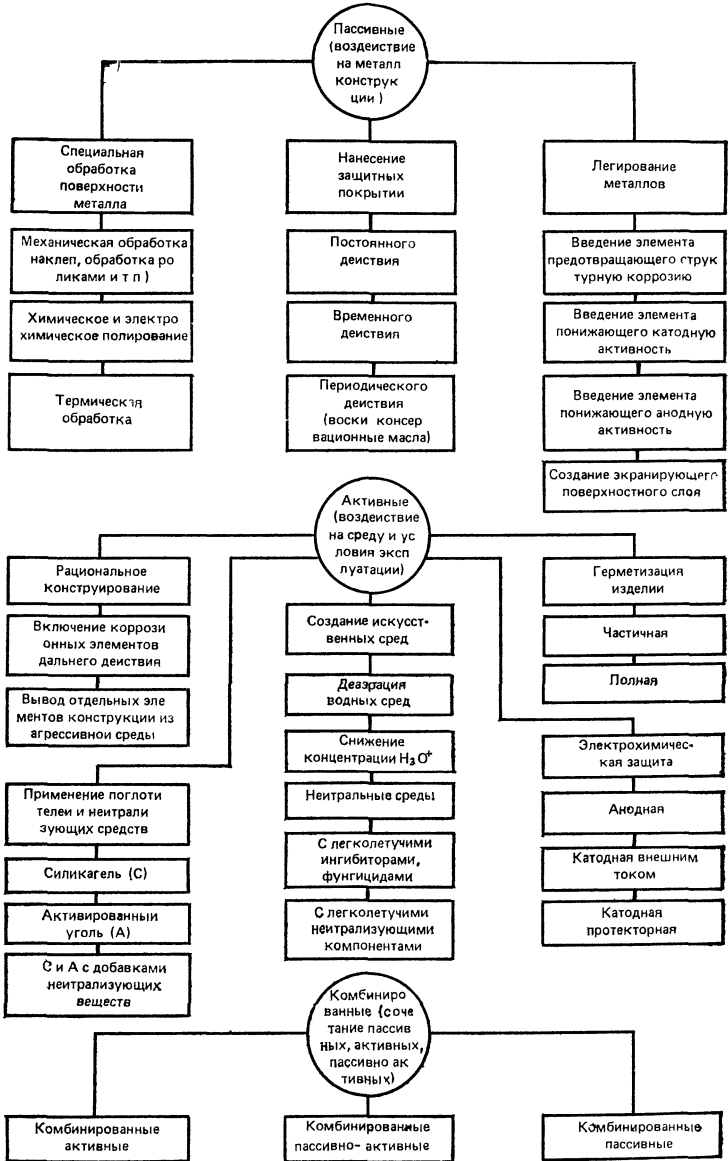


Рис. 57.1. Классификация методов и средств пассивной, активной и комбинированной защиты

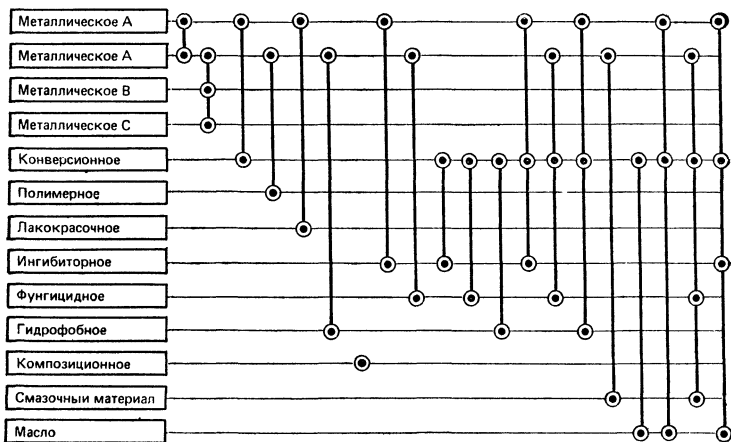


Рис. 57.2. Варианты применения комбинированных покрытий

57.2. Комбинированные покрытия

Эффективными являются комбинированные покрытия, представляющие собой системы пленок (металлических и неметаллических), включающих один или несколько слоев, компонентов или фаз, общая классификация которых приведена на рис. 57.3 [1].

К комбинированным **однофазным** твердым покрытиям относят системы, состоящие из однокомпонентных многослойных покрытий (например, никель матовый — никель блестящий, медь из цианистой ванны — медь из кислой ванны, многослойный хром, полученный из электролита при различных режимах), и многокомпонентные системы, состоящие из одного или нескольких слоев, включающих один или несколько твердых компонентов.

В зависимости от строения комбинированные однофазные покрытия могут быть полиметаллическими (никель — хром, медь — никель — хром), металлоконверсионными (кадмий — хромат, никель — оксид), металлополимерными (цинк — лакокрасочные покрытия), граничащими (хром — олово), смешанными (медь под граничащим слоем хром — олово) и композиционными (металл с внедренными частицами полимера, металл с внедренными частицами окислов металла, полимер с частицами металла, лакокрасочные покрытия с частицами металла).

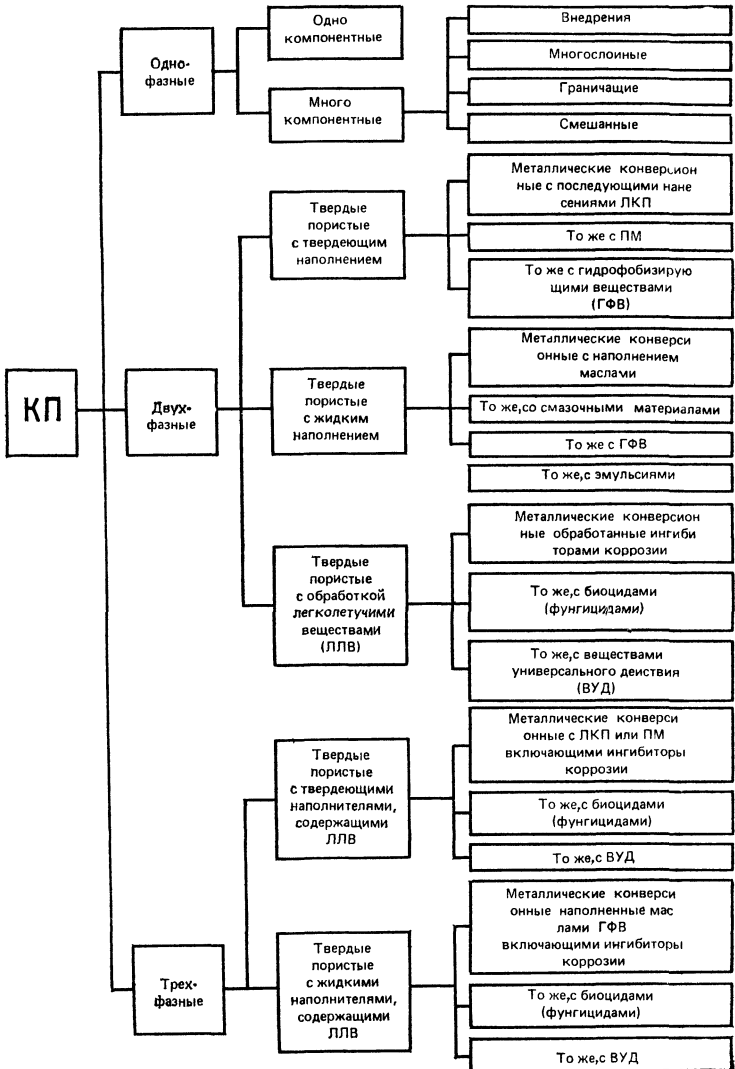


Рис. 57.3. Классификация комбинированных покрытий

Разновидностью комбинированных покрытий являются твердые пористые покрытия с твердыми или твердеющими при нормальных условиях наполнителями (например, металлические или конверсионные покрытия с полимерными или гидрофобизирующими наполнителями).

К комбинированным **двухфазным** покрытиям относят системы, включающие твердые покрытия, на поверхности которых имеется слой консервационных, эксплуатационных масел или гидрофобизирующих жидкостей; твердые пористые покрытия с наполнителем из гидрофобизирующих жидкостей и их эмульсий; жидкие покрытия (консервационные и эксплуатационные масла) с твердыми частицами (например с частицами дисульфида молибдена) или с легколетучими веществами (ЛЛВ), например летучими ингибиторами коррозии, фунгицидами, веществами универсального действия (ВУД); твердые пористые покрытия с наполнителем ЛЛВ (ингибиторы, фунгициды, ВУД), образующих над поверхностью защитную газообразную зону; твердеющие при нормальных условиях покрытия с ЛЛВ.

К комбинированным **трехфазным** покрытиям относят системы, включающие твердые покрытия, на поверхности которых имеется слой гидрофобизирующих жидкостей, содержащих ЛЛВ (ингибиторы, фунгициды, ВУД); твердые пористые покрытия с жидким наполнителем и ЛЛВ; жидкие покрытия с твердыми частицами и ЛЛВ.

Комбинированные покрытия с ЛЛВ эффективны при эксплуатации в специфических условиях (в замкнутых объемах с газообразными средами), например при герметизации и ампулизации объекта защиты или в объемах с ограниченным обменом газообразной среды. В таких условиях создаваемая у поверхности изделия с помощью возгоняющихся ЛЛВ зона предотвращает коррозию металлов, старение полимеров и микробиологические разрушения.

Двух- и трехфазные комбинированные покрытия относятся к сложным, а сочетание многослойных комбинированных покрытий с конверсионными дает смешанные комбинированные покрытия.

Многослойные комбинированные покрытия (МКП) могут быть монометаллическими, металлоконверсионными, конверсионно-полимерными, граничащими. К ним можно

также отнести лакокрасочные покрытия. Весьма распространенными МКП являются многослойные **монометаллические** покрытия. Они обладают повышенной защитной способностью в результате снижения пористости без увеличения толщины покрытия. Многослойные монометаллические покрытия широко применяют для защиты изделий из углеродистых и легированных сталей от атмосферной коррозии в обычных условиях эксплуатации.

Для получения двухслойных **цинковых** покрытий предложены составы электролитов (г/л) и следующие режимы:

	I	II
Оксид цинка	60 ... 70	25 ... 30
Уротропин	50 ... 80	50 ... 80
Хлорид аммония	150 ... 250	150 ... 250
Гидроксид аммония (25 %-ный)	120 ... 130	120 ... 130
Борная кислота	—	20 ... 25
Ванилин	—	10 ... 12
Клей столярный	3 ... 4	—
Плотность катодного тока, А/дм ²	7,8 ... 8,5	7,9 ... 8,3
pH	2,5 ... 3	3 ... 4
Температура, °С	18 ... 25	18 ... 25

Получаемые покрытия эластичны, внутренние напряжения в них в 1,5 ... 2 раза меньше, чем в однослойных. Более высокая защитная способность по сравнению с покрытиями, получаемыми в цианистых электролитах, обеспечивается большей плотностью и сглаженностью поверхности.

Коррозионная стойкость **биникелевых** покрытий в 1,5 ... 3 раза выше, чем однослойных. Их целесообразно применять вместо однослойных матовых и блестящих никелевых покрытий. Основной слой покрытия наносят из электролитов никелирования без добавок, поверхностный слой толщиной 1 ... 3 мкм — из электролитов с серосодержащими блескообразующими добавками. Блестящий слой является анодом по отношению к основному слою [А. с. 240438 (СССР)].

Основной слой покрытия можно наносить из сульфатного или хлоридного электролитов; толщина его составляет 70 ... 75 % общей толщины покрытия. Для получения блестящего никелевого покрытия применяют электролит с добавками кумарина, 1,4-бутиндиола, гексаме-

тилентетрамина или 1,5-дисульфонафталиновой кислоты (до 0,1 г/л).

Биникелевые покрытия часто используют в качестве промежуточного слоя при получении защитно-декоративных покрытий (вместо системы медь—никель—хром применяют систему никель полублестящий—никель блестящий—хром).

При **хромировании** изделий широкое распространение получили многослойные монометаллические покрытия из одного раствора путем изменения режима электролиза. Для получения комбинированного хромового покрытия с высокими защитными свойствами предварительно при комнатной температуре получают матовый осадок хрома. Затем при более высокой температуре наносят блестящий слой хрома. Процесс хромирования изделий можно осуществлять и в универсальном электролите по несколько измененной схеме. При температуре 35 .. 40 °С и плотности катодного тока 25 ... 30 А/дм² предварительно получают осадок матового хрома. Для обеспечения плотной мелкозернистой структуры осадка и увеличения адгезии его с основой через каждые 2 мин ток отключают на 5 ... 10 с. Затем в течение 20 мин поддерживают плотность тока, равную 10 ... 15 А/дм². Второй слой покрытия (отделочный) наносят при температуре 48 .. 50 °С. Толщина двухслойного хромового покрытия составляет 16 ... 20 мкм.

Двухслойное хромовое покрытие имеет в 3 ... 4 раза большую защитную способность, чем хромовое покрытие толщиной до 40 мкм, полученное из тетрахроматного или саморегулируемого электролита.

Комбинированные покрытия хром молочный — хром блестящий (толщина каждого слоя 20 ... 25 мкм), полученные в универсальном электролите при температуре 70 °С и плотности катодного тока 30 А/дм² с дальнейшим повышением плотности тока до 60 А/дм² при температуре 50 °С, показали высокую коррозионную стойкость в растворах молочной кислоты (0,3 ... 3 %) и пищевых продуктах. Для получения пористого хрома с высокой защитной способностью предварительно получают промежуточный слой толщиной 10 ... 15 мкм при температуре 65 ... 75 °С и плотности катодного тока 80 ... 200 А/дм². Основной слой толщиной 0,01 ... 0,02 мм получают при обычном режиме пористого хромирования.

Таблица 57.1

Режимы осаждения многослойного хромового покрытия

Слой	Температура °С	Плотность катодного тока А/дм ²	Толщина мкм
Первый	50±2	60±3	15 ... 20
Второй	75±2	40±3	30 . 35
Третий	50±2	70±3	30 35
Четвертый	60±2	60±3	Требуемая

Разработан метод нанесения многослойного **хромового** покрытия из универсального электролита последовательным изменением режима электролиза (табл. 57.1).

Первый и третий слои имеют структуру с порами канальчатого строения, второй — беспористую, четвертый — более уплотненную. Осаждение второго и четвертого слоев хрома проводят при реверсивном токе с временем катодного периода 1 ... 2 мин и анодного периода 1 ... 2 с. Непрерывное изменение режимов электролиза обеспечивает высокую адгезию между слоями. Полученное покрытие отличается высокой износо- и коррозионной стойкостью [А. с. 276678 (СССР)].

Послойное осаждение хромовых покрытий осуществляют при нестационарном режиме электролиза в сульфатно-кремнефторидном электролите на пульсирующем токе при температуре 55 ... 65 °С и катодной плотности тока 50 ... 100 А/дм². Промежуточный слой получают при коэффициенте пульсации 45 ... 65 %, внешний (блестящий) — при 1 ... 5 %. Режимы хромирования на выпрямленном токе с коэффициентом пульсации 1 % разработаны для получения защитно-декоративных покрытий, устойчивых в агрессивных средах.

Для защиты изделий из стали и цинковых сплавов и придания им декоративного вида широкое распространение получили многослойные **полиметаллические** покрытия медь — никель — хром (толщина слоев 20 ... 40, 15 ... 20, 1,5 ... 2 мкм соответственно). В автоматических установках применяют электролиты цианистого меднения и кислого никелирования с блескообразующими добавками. Например, на автомобильных заводах для бле-

стящего меднения применяют электролиты следующего состава, г/л: цианид меди 50 ... 60, цианид натрия свободный 15 ... 20, гидроксид натрия 10 ... 15, роданид аммония 10 ... 15, блескообразующая добавка (раствор сульфата марганца в винной кислоте) 0,5 ... 1, ПАВ «Прогресс» 0,5 ... 1.

Для нанесения основного слоя никель-хромовых покрытий используют электролиты следующего состава г/л:

	I	II
Сульфат никеля	300	300
Хлорид никеля	—	60
Хлорид натрия	10	—
Фторид натрия	5	—
Борная кислота	30	30
2,6—2,7-Дисульфонафталиновая кислота	3	—
Сахарин	—	1
1,4-Бутиндиол	—	0,5
Фталимид калия	—	0,1

Для тяжелых условий эксплуатации на никелевое покрытие толщиной 10 ... 12 мкм наносят промежуточный слой никеля толщиной около 3 мкм из растворов, содержащих дополнительно высокодисперсный порошок корунда до 10 г/л при температуре 35 ... 45 °С, рН = 3,5 ... 4,5, плотности тока 4 ... 6 А/дм². Хромируют из универсального электролита с повышенным содержанием хромового ангидрида и серной кислоты (400 и 4 г/л).

Для получения промежуточных покрытий можно использовать приведенный выше электролит II без фталимида с введением в качестве компонента внедрения 0,2 ... 2 г/л высокодисперсного каолина. Защитная способность никель-хромовых покрытий с промежуточным слоем композиционного никеля в 4 ... 5 раз выше никелевых.

Для деталей сложной конфигурации рекомендован раствор следующего состава, г/л: сульфат никеля 240 ... 280; хлорид никеля 40 ... 50; борная кислота 30 ... 40; 1,4-бутендиол или 1,4-бутиндиол 0,5 ... 0,3; бифталат калия или салициловая кислота 0,1 ... 1; формалин 0,3 ... 0,8 при рН = 4 ... 5.

На стальные детали из одной и той же ванны иногда наносят два слоя никеля (нижний слой наносят из элек-

тролита в спокойном состоянии, а верхний — при перемешивании).

Испытания показали, что медь-никелевые покрытия при суммарной толщине слоя 18 мкм не уступают по защитной способности никелевым (медный подслои получали из аминного электролита).

Покрытие **никель—хром** с микротрещинами получают следующим образом. На слой блестящего никелевого покрытия толщиной 20 ... 25 мкм осаждают слой матового никеля толщиной 2 ... 2,5 мкм из раствора, г/л: сульфата никеля 240 ... 250, хлорида никеля 40 ... 50, борной кислоты 40 ... 50, триметиламинобората 1 ... 2 при $\text{pH} = 3 \dots 4$, температуре 50 ... 60 °С и плотности тока 4 ... 5 А/дм², а затем слой хрома толщиной 0,5 ... 1 мкм из универсального раствора с добавкой 0,005 ... 0,01 г/л селената натрия. Двухслойные покрытия никель—хром рекомендуются для защиты от коррозии деталей сложной конфигурации в машиностроении.

Покрытие **железо—никель—хром** получают осаждением вначале сплава железо-никель, а затем хрома и последующей термической обработкой покрытия в вакууме или атмосфере аргона при температуре 1000 ... 1100 °С в течение 2 ... 3 ч. Сплав никель-железо осаждают в растворе, г/л: сульфата железа 50 ... 100, сульфата никеля 150 ... 200, лимонной кислоты 10 ... 15, лаурилсульфата натрия 0,5 ... 1 при $\text{pH} = 2,8 \dots 3,1$. На полученный осадок, содержащий 45 % никеля, наносят хром из универсального электролита при температуре 55 ... 60 °С и плотности катодного тока 25 ... 30 А/дм².

При восстановлении изношенных деталей машин из углеродистых и легированных сталей применяют комбинированный процесс осталивания-хромирования. Предварительно поверхность детали наращивают железом (0,8 ... 1 мм) из сульфатных электролитов, а затем наносят хром из универсального электролита толщиной 0,1 ... 0,2 мм. Одновременно достигается защита от коррозии. Для этой цели применяют также МКП **медь (бронза) — сталь — хром** (0,5 + 0,5 + 0,1 мм), получаемые соответственно из ферроцианидного, сульфатного и универсального электролитов.

Двухслойное покрытие **хром—олово** обладает более высокой защитной способностью по сравнению с твердым

Таблица 57.2

Коррозионная стойкость и пригодность к пайке покрытий на основе олова

Покрытие	Коррозионная стойкость, мес	Пригодность к пайке, мес
Медь + сплав олово-свинец	5 ... 6	1 .. 3
Никель + сплав олово-свинец	6 .. 7	2 .. 3
Медь + сплав олово-висмут	12	8 ... 10
Никель + сплав олово-висмут	12	12

хромовым покрытием. Покрытие рекомендуется осаждать в кислых электролитах. В разбавленном универсальном электролите хромирования осаждают слой хрома толщиной до 0,1 мкм при 50 °С и плотности катодного тока 30 А/дм². Затем несколько секунд его выдерживают без тока, промывают, сушат и наносят оловянное покрытие из кислого электролита с фенолом и добавками β-нафтола и желатина.

В многослойном покрытии **никель—олово—никель**, полученном из универсального раствора матового никелирования станнатно-щелочного раствора и раствора блестящего никелирования с комбинацией добавок, промежуточный слой олова является барьером, который закрывает поры. Многокомпонентность покрытий эффективна, так как снижается величина максимального коррозионного тока системы. Покрытие рекомендуется применять для защиты ответственных деталей от коррозии в тропических условиях (при стационарных режимах эксплуатации без перепада температур и охлаждения).

Комбинированное покрытие **никель — сплав олово-висмут** наносят на медные и латунные детали. Толщина никелевого слоя 3 ... 6 мкм, сплава олово-висмут — 6 мкм. Результаты испытаний на коррозионную стойкость и пригодность в пайке приведены в табл. 57.2.

Комбинированные **металлооксидные** покрытия получают электрохимическим осаждением никеля толщиной 10 ... 15 мкм из сульфатного электролита с последующей термической обработкой в воздушной среде. На поверх-

ности никелевого покрытия образуется слой закиси никеля (бунзенит) сине-зеленого цвета толщиной 5 ... 7 мкм, термостойкость которого составляет около 2000 °С и электрическое сопротивление 100 ... 150 кОм.

Комбинированные **металлофосфатные** покрытия получают различными методами. Например, осаждение никель-фосфорных покрытий химическим путем с последующим диффузионным фосфатированием позволяет получать комбинированное **никель-фосфатное** покрытие с повышенным содержанием фосфора в поверхностном слое. Это покрытие имеет высокие микротвердость, износостойкость и защитные свойства.

Технология получения комбинированных **цинк (кадмий)-фосфатных** покрытий сводится к электрохимическому осаждению цинка, кадмия или сплава цинк-кадмий и последующему фосфатированию или оксидному фосфатированию. У таких покрытий сохраняются преимущества металлических и фосфатных покрытий и отсутствуют их недостатки. В табл. 57.3 приведены растворы для получения таких покрытий.

В составе 1 получают гладкие полублестящие светло-серые цинк-фосфатные покрытия с содержанием фосфора 1,8 ... 2,5 %. Коррозионная стойкость осадков выше, чем у обычных цинковых и кадмиевых покрытий. Состав 2 применяют для нанесения цинк-фосфатных покрытий на крепежные детали. Состав 3 используют при прерывистом токе для осаждения покрытий, содержащих 1,5 .. 10 % фосфора. Представляет интерес способ получения комбинированного металлосолевого покрытия в одном растворе. Металлический цинк-кадмиевый осадок с вкраплением фосфатов осаждается в виде отдельных точек, пятен, линий различных размеров. Покрытие имеет хороший декоративный вид. С ростом катодной плотности тока интенсивность вкраплений увеличивается, а размеры их уменьшаются. Процесс ведут при температуре 15 ... 30 °С в составе 4.

Разработан раствор, позволяющий при изменении режима осаждения наносить металлическое покрытие сплавом цинк-кадмий-фосфор и фосфат. Покрытия имеют высокую защитную способность. Слой цинк-кадмий-фосфор осаждается электрохимическим путем. Фосфатирование осуществляют химическим способом или при наложении

Таблица 57.3

Растворы для получения цинк (кадмий)-фосфатных покрытий

Состав	Компоненты, г/л					
	Оксид цинка	Сульфат цинка	Фосфорная кислота	Сульфат алюминия	Нитрат кадмия	Хлорид аммония
1	30 ... 50	—	100 .. 120	20 ... 30	—	—
2	—	100 ... 120	20 .. 30	—	—	200 ... 250
3	—	220 ... 250	20 ... 30	5 ... 10	—	—
4	—	100 .. 250	40 ... 60	—	4 ... 10	—

Состав	Компоненты, г/л					Параметры	
	Фторид калия	Борная кислота	Серная кислота	Фосфат натрия двузамещенный	ОП-7 (ОП-10)	рН	Плотность катодного тока, А/дм ²
1	—	—	—	—	—	7	5 ... 15
2	—	20 ... 25	—	50 ... 70	—	2,5 ... 3	2 ... 4
3	—	20 ... 25	2 ... 3	50 ... 70	—	2,5 ... 3	1,5 ... 2
4	4 ... 10	0,1 ... 4	—	—	0,1 ... 4	1,8 ... 3	1 ... 6

нии тока с катодной плотностью до 1 А/дм². Из этого же раствора можно получить покрытие фосфат и сплав цинк-кадмий-фосфор. Процесс проводят в обратном порядке [А. с. 378567, 378545 (СССР)].

Применение комбинированного покрытия хром — оксидофосфат позволяет увеличить защитную способность хромовых покрытий с одновременным снижением в 2 ... 2,5 раза их толщины.

Комбинированное хром-хроматное покрытие также обладает более высокой защитной способностью по сравнению с хромовым. Хром-хроматное покрытие можно получить обработкой полученного хромового покрытия на катоде в растворе хромового ангидрида 50 ... 100 г/л и гидроокисей или карбонатов щелочных или щелочно-земельных металлов, взятых в количестве 20 ... 50 % от массы хромового ангидрида. На поверхности хромовых покрытий образуются плотные прочные прозрачные пленки хроматов.

Другой метод получения хром-хроматных покрытий заключается в обработке стальных изделий в одном растворе. Для этого используют разбавленный универсальный электролит, содержащий, г/л. хромового ангидрида 35 ... 50, серной кислоты 0,35 ... 0,5. Процесс ведут при плотности катодного тока 50 А/дм². Образуется покрытие: внутренний слой — металлический хром, внешний — хроматная пленка. Для обеспечения высокой адгезии осаждаемых затем лакокрасочных покрытий с поверхностью хроматной пленки в электролит рекомендуется вводить активаторы — роданит натрия и двойную фтористую соль натрия (или калия) и алюминия.

Возможно хромирование по предварительно нанесенной на поверхность черных металлов хроматной пленке. При этом адгезия не ниже, чем у изделий с комбинированными металлическими покрытиями медь — хром, никель — хром.

Комбинированные многослойные **металлополимерные** покрытия обладают высокими защитными свойствами. Необходимым условием их надежной эксплуатации является обеспечение сцепления полимерного слоя с поверхностью металла. Для этого создают определенную шероховатость поверхности металлического покрытия.

Для получения комбинированного покрытия хром — фторопласт вначале осаждают слой пористого хрома. Электрохимическое травление производят для получения более развитой поверхности изделий, повышения ее шероховатости и расширения каналов пор. Для равномерности заполнения микронеровностей и повышения адгезии после нанесения политетрафторэтилена изделия термообработывают

Другой метод получения комбинированных покрытий такого типа состоит в следующем: хромовое покрытие с сеткой микротрещин обезжиривают в органическом растворителе (например, в тетрахлорэтилене при нагреве до 125 ... 145 °С), охлаждают в эпоксидной смоле, выдерживают на воздухе последовательно при температуре 18 ... 25, 40 ... 55 и 170 ... 190 °С и охлаждают.

Комбинированное **оксидно-полимерное** покрытие получают следующим образом. После оксидирования анодную пленку наполняют водным раствором полимеров при наложении переменного тока, а затем термообработывают.

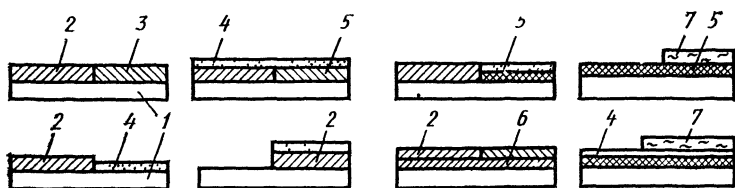


Рис. 57.4. Схемы комбинированных покрытий:

1 — металл основы, 2 — твердое металлическое покрытие (хром), 3 — мягкое металлическое покрытие (олово, свинец, кадмий), 4 — конверсионное покрытие (оксид, фосфат); 5 — защитное металлическое покрытие (цинк, кадмий), 6 — промежуточное покрытие (медь), 7 — ЛКП

Полимерное покрытие, внедряясь в поры оксида, имеет высокую адгезию. Основу полимерного покрытия составляют аминовые соли высокомолекулярных термопластичных или терморезистивных смол, например метилметакриловой, акриловой, меламинакриловой, меламиналкидной, эпоксидной и пр. Наполнение проводят при напряжении менее 100 В, а уплотнение — при температуре 200 °С.

Аналогично можно получить комбинированное фосфатно-полимерное покрытие. Поверхностная микропористость фосфатов обеспечивает достаточную шероховатость для адгезии наносимого лакокрасочного и полимерного покрытия.

Граничащие покрытия применяют для защитно-декоративных целей и в тех случаях, когда к сопряженным участкам поверхности деталей предъявляются различные эксплуатационные требования (рис. 57.4). На рабочие участки поверхностей деталей, испытывающих трение, наносят твердый слой из хрома. Остальную поверхность деталей защищают цинкооксидным или цинкохроматным покрытием. Хром обладает слабыми адгезионными свойствами к смазочным материалам. Для устранения этого недостатка используют граничащие покрытия: хром — кадмий, хром — олово, хром — свинец, хром — графит, хром — фосфат, хром — цинкофосфат. Мягкие покрытия (кадмий, олово, свинец, графит) и наполненные смазочными материалами фосфатные пленки обеспечивают работоспособность твердых участков поверхностей деталей.

Иногда многослойное покрытие наносят лишь на часть поверхности. Этот вариант смешанных покрытий приме-

няют для металлических деталей с посадочными или резьбовыми участками, не допускающими покрытий. В некоторых случаях поверхность детали покрывают определенным одно- или многослойным покрытием, а затем на отдельные участки поверхности дополнительно наносят другое покрытие, например лакокрасочное.

Многокомпонентные **композиционные комбинированные** покрытия (ККП) совмещают в себе свойства металлов и неметаллов. В композиционных материалах преобладают свойства, которые присущи материалу основы (матрицы). Внедрение частиц в матрицу позволяет получить более плотное структурное и менее напряженное без сетки трещин и пор покрытие, которое обычно обладает повышенной защитной способностью и поэтому предпочтительнее в эксплуатации. ККП могут быть на металлической основе с включением частиц твердых керамических материалов, повышающих твердость и износостойкость, или мягких полимерных материалов (например, дисульфида молибдена, графита) для придания изделиям антифрикционных свойств. ККП бывают также на неметаллической (полимерной) основе с включением твердых металлических и неметаллических частиц (например, для придания лакокрасочному покрытию специфических свойств и сохранения при этом защитной способности покрытия).

Композиционные металлические покрытия (КМП), получаемые электрохимическим путем, нашли широкое применение. Разработаны рецептуры электролитов для получения КМП на основе никеля, меди, хрома, железа, кобальта, серебра, золота и других металлов [4]. В качестве компонентов внедрения применяют тугоплавкие бориды, карбиды, нитриды и салициды, углеродистые материалы, абразивные порошки, твердые смазочные материалы, а также металлические порошки. Для поддержания частиц во взвешенном состоянии электролит непрерывно или периодически перемешивают механическим путем, с помощью ультразвука, воздушного барботирования или за счет циркуляции. Внедрение частиц в осадок определяется их электропроводностью, растворимостью и смачиваемостью.

Для получения электрохимических КМП необходимо поступление в прикатодный слой коллоидных или других труднорастворимых соединений и ионов металла основы,

а также наличие высокой катодной поляризации электролита и его слабой выравнивающей способности.

КМП с включением твердых частиц (карбидов и оксидов металлов и неметаллов, боридов металлов, кремния и т. д.) называют керметами. Они отличаются высокими твердостью, износоустойчивостью, коррозионной и термической стойкостью. Для получения покрытий такого типа на основе хрома перспективным является электролит, в состав которого входят, г/л: хромовый ангидрид 200 ... 250, сульфат стронция 4 ... 6, окись кремния 10 ... 12 [3]. Керметы на основе хрома рекомендуются для восстановления изношенных деталей машин.

Широкое распространение получили керметы на основе никеля. Их получают из сульфатных, сульфатно-хлоридных и сульфаматных электрслитов. Разработан метод химического осаждения такого типа покрытий в растворе, содержащем, г/л: сульфата никеля 20 ... 22, гипофосфита натрия 20 ... 24, ацетата аммония 10 ... 12, фторида натрия 2 ... 2,5, пропионовой или молочной кислоты 10 ... 20, нитрата свинца 0,001 ... 0,002 при $\text{pH} = 4 \dots 4,5$. В этот раствор вводят порошок окиси алюминия со средним размером частиц 2,5 мкм. Концентрация частиц (10 ... 12 г/л) поддерживается перемешиванием суспензии.

Керметы на основе железоникелевого сплава с включением корунда осаждают из электролита, содержащего хлориды железа и никеля по 80 ... 120, борной кислоты 20 ... 30 г/л при $\text{pH} = 3 \dots 3,5$.

Керметы на основе меди и медных сплавов обладают повышенной электроэрозионной и термической стойкостью по сравнению с медью и латунью. Они применяются в электротехнической промышленности. Покрытия осаждают из сульфатных и пирофосфатных электролитов с частицами корунда или оксидов магния и циркония при наложении реверсивного или асимметричного тока.

Цинковые керметы, включающие в качестве частиц внедрения корунд или металлический никель, обладают повышенной коррозионной стойкостью. Для осаждения покрытий используют сульфатный кислый или цинкатыый электролит цинкования.

Кадмиевые керметы, содержащие 1 ... 2,5 % корунда, получают из электролита следующего состава, г/л: сульфат

фат кадмия 80 ... 100, борная кислота 15 ... 20, хлористый натрий 20 ... 30, желатин 1 ... 5, корунд 20 ... 50. Износостойкость и защитная способность таких покрытий в 2 ... 2,5 раза выше, чем чистых металлических.

КМП с графитом отличаются повышенными защитными свойствами. КМП на основе цинка с включением частиц полиамидов получают из электролита, содержащего солей цинка 50 ... 200, капрона 20 ... 200 г/л при $\text{pH} = 1 \dots 6$. Покрытия содержат 0,9 ... 3,1 % капрона и имеют повышенную коррозионную стойкость.

Композиционные полимерные покрытия (КПП) на основе фторопласта с минеральными наполнителями (слюда) получают электрофорезом на аноде при напряжении постоянного тока 30 В. Продолжительность электролиза для получения КПП толщиной 50 ... 60 мкм составляет 10 ... 200 с. Покрытия сушат на воздухе или обдувкой теплым при 30 ... 40 °С воздухом, а затем спекают при температуре 360 ... 380 °С. Покрытия имеют повышенные электропрочность и теплостойкость. Электрическая прочность составляет 40 ... 45 кВ/мм, удельное электрическое сопротивление $10^{13} \dots 10^{15}$ Ом·см КПП обеспечивают многолетнюю эксплуатацию при температуре до 250 °С и влажности 90 ... 98 % [А. с. 400211 (СССР)]. Для получения КПП на основе поливинилхлорида с включением частиц меди используют сульфатный электролит, в который введен измельченный порошок сополимера поливинилхлорида с акрилонитрилом, концентрацией 25 ... 150 г/л. Толщина покрытия 7 ... 15 мкм.

КПП на основе термопластичных, эпоксидных и фенолформальдегидных смол или политетрафторэтилена с включениями дисульфида молибдена, нанесенные на поверхность фосфатных покрытий, значительно повышают их защитную способность.

Применение комбинированных покрытий с ингибиторами коррозии значительно повышает их защитную способность. Механизм защиты металлов летучими ингибиторами от атмосферной коррозии состоит из следующих этапов:

испарение ингибитора при контакте с воздушной средой;

перенос ингибитора в пространстве над поверхностью изделия конвекционными потоками воздуха;

насыщение замкнутого пространства парами ингибитора и прекращение процесса испарения;

адсорбция ингибитора на поверхности металла вместе с параметрами воды;

воздействие влаги с растворенными в ней ингибиторами на поверхность металла, смещение электродного потенциала в положительную сторону и пассивирование металла.

Ингибиторы коррозии (табл. 57.4) наносят на поверхность твердых покрытий в виде водных и спирто-водных растворов. Нанесение на поверхность пористых покрытий (металлических, конверсионных) растворов летучих ингибиторов позволяет при эксплуатации изделий в замкнутом пространстве или в условиях ограниченного обмена воздуха получать системы **комбинированных двухфазных покрытий** (твердая фаза — пористое покрытие, паровая фаза — ингибитор у поверхности изделия).

В воздушных средах повышенной агрессивности (пары азотной или серной кислоты и т. п.) применяют ингибиторы коррозии в виде суспензии в маслах, которые при нанесении тонкими слоями (до 10 ... 15 мкм) на поверхность металла (углеродистые и легированные стали) образуют системы комбинированных двухфазных покрытий (жидкая фаза — масло, паровая фаза — ингибитор).

Для замедления контактной коррозии железоалюминиевых металлоконструкций в атмосферных условиях на поверхность контактирующих металлов наносят смесь хромата кобальта и двойной окиси кобальта-хрома. Адгезию ингибирующей смеси повышают использованием жидкого натурального или синтетического каучука. Концентрация ингибирующей смеси составляет 10 ... 20 %.

Комбинированное двухфазное покрытие (твердая фаза — фосфатная пленка, жидкая фаза — масло или гидрофобизирующая жидкость в качестве наполнителя) представляет систему, обеспечивающую длительную сохранность металлов в различных условиях эксплуатации. В качестве присадок к маслам используют парафин, ланолин или стеарат алюминия. Заключительную промывку перед пропиткой маслами и восками проводят в растворах хроматов щелочных металлов или в 0,02 ... 0,05 %-ном растворе таннина.

При пропитке пористых твердых покрытий маслами, ингибированными летучими ингибиторами коррозии, по-

Таблица 57.4

Защита металлов и покрытий некоторыми ингибиторами [3]

Ингибитор	Покрытия на стальной поверхности					Металлы и сплавы			
	Цинк—хром	Медь—никель—хром	Медь	Олово	Цинк—кадмий	Неметаллические неорганические	Алюминий и его сплавы, не со- держащие меди	Алюминиевые сплавы, содержащие медь	Цинк и его сплавы
Бихромат калия	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Нитрит натрия	+	—	—	—	—	+	—	—	—
Смесь уротропина и нитрита натрия	+	—	—	—	—	+	—	—	—
НДА	+	—	—	—	—	+	—	—	—
ИФХАН-1	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Г-2	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Ингибитор	Металлы и сплавы									
	Медь и ее сплавы	Припой, олово и сплавы	Магний и сплавы	Магний и сплавы оксидированные (фторированные)	Серебро	Молибден	Цирконий	Ковар	Чугун	Сталь
Бихромат калия	+	+	+	—	+	—	—	—	+	+
Нитрит натрия	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+
Смесь уротропина и нитрита натрия	—	—	—	—	—	—	—	—	+	+
НДА	—	—	—	—	—	—	—	—	0	+
ИФХАН-1	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Г-2	+	+	+	—	+	+	+	+	0	+

Примечание. «+» — ингибирует металл; «—» — стимулирует коррозию; 0 — не влияет на состояние поверхности металла.

лучают системы **комбинированных трехфазных** покрытий (твердая фаза — металлическое или конверсионное покрытие, жидкая фаза — масло, паровая фаза — летучий ингибитор у поверхности изделий). Примером может служить консервация деталей двигателей с хромированными поверхностями, пропитанными жидкой консервационно-эксплуатационной смазкой К-17 и К-17н. Разработаны эмульсии этой смазки для дополнительной пропитки пористых покрытий (хромовых, фосфатных, анодных), предназначенных для защиты элементов конструкций машин и оборудования в атмосферных условиях и с ограниченным обменом воздуха.

Особый интерес представляет защита деталей тонкими промежуточными КМП, например на основе хрома, в системе многослойных покрытий. В этом случае коррозионный процесс локализуется на поверхности изделия, так как композиционное металлическое покрытие, имеющее множество включений, является источником образования большого числа пор в тонком слое хрома. В качестве частиц внедрения используются оксиды алюминия и кремния, сульфат бария, карбид кремния. Эти покрытия при суммарной толщине слоя 10 мкм имеют такую же защитную способность, как и блестящие никелевые покрытия толщиной 60 мкм. Наиболее перспективно использование частиц корунда размером 1 ... 7 мкм. Покрытия относятся к смешанным.

В системах многослойных никель-хромовых покрытий промежуточный слой может представить КМП с компонентом внедрения из полимерных материалов (нейлона, поливинилхлорида, целлюлозы и др.) в виде волокон диаметром 0,5 ... 12 и длиной 20 ... 150 мкм. В качестве компонента внедрения могут быть также жидкости или газы. Например, промежуточный слой никеля, полученный химическим путем из щелочного раствора, в который введено 15 ... 20 г/л синтетического масла, содержит его эмульсию; диаметр частиц 0,3 ... 0,5 мкм.

Введение ингибиторов в полимерные покрытия позволяют получать **ингибированные полимерные** покрытия (ИПП), которые обладают повышенной защитной способностью. В зависимости от прочности сцепления с поверхностью металла такие покрытия подразделяются на легко снимаемые, смываемые (органическими растворителями)

и неснимаемые. Легкоснимаемые ИПП (ЛСП, ЗИП, ХС-596) применяют для временной защиты изделий. ЛСП представляет собой смесь эмали ХВ-114 (90 ... 92 %) и присадки АКОР-1 (8 ... 10 %). Оно наносится в два-три слоя. Толщина пленки составляет 100 ... 200 мкм.

Лакокрасочные покрытия (ЛКП) представляют собой систему многослойных покрытий органического происхождения. Наибольшее распространение получили ЛКП на основе растительных масел, алкидных, фенолформальдегидных, эпоксидных, полиуретановых, кремнийорганических, полихлорвиниловых, акриловых смол, эфиров целлюлозы, синтетических каучуков. Применение ЛКП целесообразно в сочетании с металлическими и конверсионными покрытиями в качестве дополнительных средств защиты от коррозии и для улучшения внешнего вида изделий. Такие покрытия можно рассматривать как сложные комбинированные покрытия. Кремнийорганические защитные покрытия в последнее время находят применение в качестве самостоятельных водоотталкивающих покрытий строительных сооружений, а также в качестве поверхностных слоев на металлических и конверсионных покрытиях.

Перспективным методом нанесения ЛКП является электроосаждение из водных растворов. Для этой цели могут быть использованы грунты и эмали ФЛ-093, ЭП-0117, УР-1154, ФЛ-1493, МС-278, МЛ-28, ЭП-2100 и др. Метод электроосаждения обеспечивает равномерность покрытий по толщине, полное отсутствие в них влаги и токсичных растворителей, экономичность и безопасность работы. Такие ЛКП перспективны в качестве средств дополнительной защиты металлических покрытий. Долговечность их составляет 10 ... 15 лет.

В последнее время разработаны лакокрасочные покрытия, включающие бактерицидные вещества. В алкидные и пентафталевые эмали рекомендуется вводить биоциды на основе металлоорганических соединений. Биостойкими являются ЛКП: МЛ-268, ЯФ-61-58-69 и НЦ-269.

57.3. Особенности восстановления покрытий

Местное (локальное, избирательное) нанесение защитных покрытий применяют в условиях эксплуатации машин для восстановления покрытий, нарушенных в резуль-

Сульфатные электролиты

Состав	Компонен						
	Серно-кислый цинк	Серно-кислый кадмий	Серно-кислая медь	Хромо-вый ан-гидрид	Алюмо-калие-вые квасцы	Серная кислота	Дисуль-фонаф-талино-вая кислота
1	350 ... 400	—	—	—	50 ... 70	—	0,1 .. 0,3
2	300 ... 400	—	—	—	10 ... 50	—	—
3	—	350 ... 400	—	—	10 ... 20	—	—
4	—	300 ... 400	—	—	10 ... 50	—	—
5	—	—	250 ... 300	—	—	8 ... 12	—
6	—	—	200 ... 250	4 ... 5	—	40 ... 50	—

тате влияния факторов среды или механических повре-ждений. Методами местного насения покрытий можно всстанавливать изношенные детали машин при ремонте и исправлять брак в производстве [1].

Местное нанесение покрытий осуществляют натира-нием растворов, распылением растворов, погружением в раствор при изоляции остальной поверхности, нанесе-нием паст. При этом можно применять наложение элект-рического тока.

Метод нанесения покрытий натиранием отличается упрощенной технологией, применением стабильных ма-локомпонентных растворов, несложным оборудованием, доступным для эксплуатации неквалифицированными ра-бочими. При этом достигается высокая производитель-ность, так как электрохимическими методами покрытия можно наносить при скорости осаждения 50 ... 60 мкм/мин.

Установка для нанесения покрытий натиранием со-держит источник постоянного тока, отрицательный полюс которого соединяют с обрабатываемой поверхностью, а по-ложительный — с электродом. Электрод изготовляют из металла покрытия, свинца, аустенитной стали или графита. Наконечник электрода изолирован пористым материалом — поролоном или тканью. В электрической

Таблица 57.5

для нанесения натиранием

ты, л/л					Режим	
Винная кислота	Клей столярный	Иодаллилуротропин	ОП-7 (ОП-10, ОС-20, СВ-1147)	Полиэтилен полиамин	Температура, °С	Плотность тока, А/дм ²
—	—	—	—	—	15 ... 30	10 ... 30
—	—	0,1 ... 1	1 ... 5	—	15 ... 30	20 ... 50
—	0,1 ... 1,5	—	—	—	15 ... 30	10 ... 30
—	—	0,1 ... 1	1 ... 5	—	15 ... 40	20 ... 40
20 ... 30	—	—	—	10 ... 30	15 ... 40	30 ... 100
—	—	—	—	—	15 ... 40	50 ... 250

схеме имеются амперметр и реле времени. Для нанесения покрытий на мелкие детали применяется заостренный наконечник, для крупных — плоский, для деталей с округлыми поверхностями — наконечник чашеобразной формы. Для покрытия электронатиранием больших поверхностей применяют специальную щетку, рабочая часть которой состоит из пучка полимерных нитей, закрепленных в спирально свернутой металлической ленте, трубки для подачи электролита и клемм для подвода тока.

Для нанесения цинковых, кадмиевых и медных покрытий натиранием разработаны электролиты на основе сульфатных солей соответствующих металлов, некоторых кислот и добавок органических соединений (табл. 57.5). Для осаждения меди рекомендуется также пиррофосфатный электролит, содержащий пиррофосфата меди 90 ... 110, пиррофосфата калия 330 ... 380 г/л и гидроксида аммония до рН = 8,6 ... 8,9. Процесс ведут при плотности тока 20 ... 25 А/дм². Электролит никелирования включает сульфат никеля 500 ... 600 г/л и борную кислоту до насыщения, а также ПАВ. Аноды — металл, соответствующий осаждаемому, угольные или свинцовые.

Для осаждения кобальтовых, хромовых и никель-хромовых покрытий разработаны электролиты на основе

муравьиной кислоты и ее солей. Электролит кобальтирования электронатирием содержит сульфат кобальта 280 ... 320, муравьиную кислоту 64 ... 66, формиат натрия 39 ... 42, сульфат натрия 70 ... 75 и сульфат аммония 3 ... 4 г/л; рН = 2 ... 2,5. Электроды — свинцовые или графитовые.

Хромовые покрытия получают из раствора, содержащего хромовый ангидрид 40 ... 50, муравьиную кислоту 300 ... 350 и 25 %-ный раствор гидроксида аммония 200 ... 210 г/л, при рН = 7. Анодом служат графитовые стержни. Электролит для осаждения сплава никель-хром содержит сульфата никеля 275 ... 300, ацетата хрома 10 ... 15, муравьиной кислоты 50 ... 55 и формиата натрия 30 ... 35 г/л. Процесс ведут при рН = 3 ... 3,5. Осадки — мелкозернистые беспористые, с высокой твердостью, коррозионной стойкостью и адгезией.

Борфторидные электролиты для нанесения покрытий натирием приведены в табл. 57.6.

В состав 3 дополнительно вводят желатин 1 ... 5 и β-нафтол 0,5 ... 1 г/л.

Таблица 57.6

Борфторидные электролиты для нанесения покрытий натирием

Состав	Компоненты, г/л			
	Борфторид цинка	Борфторид кадмия	Борфторид олова	Борфторид никеля
1	480 ... 500	—	—	—
2	—	480 ... 500	—	—
3	—	—	480 ... 500	—
4	—	—	—	480 ... 500

Состав	Компоненты, г/л			
	Борфторид аммония	Борфтористоводородная кислота	Борная кислота	Хлорид аммония
1	30 ... 45	—	—	15 ... 37,5
2	45 ... 75	—	22,5 ... 37,5	—
3	—	105 ... 135	До насыщения	—
4	—	—	—	—

Оксидирование алюминиевых сплавов натиранием позволяет исправить дефекты покрытий без снятия пленки и повторного оксидирования изделий.

При оксидировании электронатиранием щетка является отрицательным электродом, деталь — положительным. Щетка состоит из электроизоляционной трубки (текстолит, стекло, керамика), внутреннего свинцового катода и сукна, выполняющего роль изолятора, с капиллярами для подачи электролита к оксидируемой поверхности. Для осуществления процесса используют постоянный ток напряжением до 40 В. Основные показатели, характеризующие возможность применения описываемого способа, — плотность, сплошность и прочность шва, образующегося между старым и новым покрытием.

Оксидирование ведут в растворе, содержащем серную кислоту 150 ... 200, полиэтиленполиамин или полиэтиленимин 0,5 ... 2 г/л, при температуре 15 ... 30 °С. Затем оксид промывают и уплотняют также методом натирания [А. с. 555173 (СССР)]. Введение в раствор для уплотнения оксидных пленок 20 ... 30 г/л таннина позволяет повысить их защитную способность [А. с. 449113 (СССР)].

Для исправления дефектов фосфатных покрытий целесообразно использовать растворы холодного фосфатирования. Наиболее простой из них — однокомпонентный раствор мажефа 200 ... 220 г/л. Применение его в условиях эксплуатации техники и сооружений весьма перспективно, так как после нанесения покрытия не требуется промывки. Раствор, содержащий (г/л) монофосфат цинка 50 ... 70, нитрат натрия 40 ... 60 и комплексную добавку, включающую сульфониловую, щавелевую кислоты и смачиватель МЛ по 2 ... 5 каждого, позволяет вести процесс фосфатирования без предварительной подготовки поверхности растворами обезжиривания и травления [А. с. 550460 (СССР)].

Локальные оксалатные покрытия на детали из углеродистых сталей наносят в растворе щавелевой кислоты, оксалата закисного железа, гипосульфита натрия и сульфата марганца, взятых по 1 ... 3 г/л каждого. Более простой раствор оксалатирования, содержащий (г/л) щавелевую кислоту 40 ... 50, ацетат марганца 1 ... 5, сульфат уротропина 5 ... 7, позволяет получать плотное конформное покрытие кристаллического строения, вклю-

чающее оксалатные соли железа и марганца, на порядок превышающее по защитной способности фосфатные и хроматные покрытия [А. с. 544714 (СССР)].

Разработаны растворы для нанесения хроматных пленок методом натирания. Перспективен раствор хромата кадмия 30 ... 270 г/л и гидроксида кадмия — до насыщения. Процесс осуществляют при использовании в качестве анода пруткового кадмия с тампоном из ткани, смоченным в этом растворе. Электролит позволяет получать плотные хроматные пленки на углеродистых и низколегированных сталях, цинке, меди, титане, кадмии и других металлах с высокими адгезией, защитной способностью и износостойкостью [А. с. 533681 (СССР)].

Патинирование натиранием осуществляют с использованием раствора нитрата меди 100 ... 120, этанола или ОП-7 1 ... 5 г/л и последующей обработкой в разбавленном растворе карбоната натрия (калия).

Для улучшения защитных свойств описанных конверсионных покрытий рекомендуется провести их гидрофобизирование, например раствором гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (5 ... 10 г/л) в бензине. Раствор наносят тампоном при 15 ... 30 °С с последующей сушкой при этой же температуре 3 ... 5 ч и при 100 ... 110 °С в течение 1 ч.

Для очистки поверхности металла также можно использовать методы электронатирания. Очистку поверхности высоколегированных сталей проводят последовательно в щелочном растворе, содержащем гидроксида калия 80 ... 120, фосфата калия 20 ... 40, нитрата калия 20 ... 40, трилона Б 40 ... 60 г/л, а затем в кислом, содержащем азотной кислоты 100 ... 120, серной кислоты 200 ... 240, лимонно-аммиачного железа 30 ... 50 г/л. Метод позволяет совместить процессы разрыхления и травления оксидов с операциями обезжиривания и осветления. При значительных загрязнениях и интенсивной окалине растворы чередуют несколько раз, окончание процесса проводят щелочным раствором [А. с. 378536 (СССР)].

Электрохимическое полирование стали можно проводить натиранием растворов сегнетовой стали 10 ... 15, бифосфата натрия 5 ... 7 г/л и в качестве абразивного материала — оксида хрома 30 ... 100 г/л [А. с. 582339 (СССР)].

Нанесение покрытия распылением (струйным методом) нашло применение в производстве и ремонтной практике. Сущность струйного метода заключается в том, что участки поверхности (или детали), являющиеся катодом, омывают струей электролита из форсунок или сопел, служащих одновременно анодом. Струйный метод целесообразно применять при нанесении покрытий и их восстановлении на однотипных деталях, имеющих цилиндрическую поверхность, например цилиндрах двигателей, поршневых кольцах, участках труб и т. п.

При никелировании внутренних поверхностей труб с использованием обычных электролитов получают мелкозернистые плотные равномерные покрытия с высокой адгезией. Скорость осаждения никеля зависит от подачи электролита. Плотность тока может достигать 30 ... 50 А/дм² при повышении напряжения до 30 ... 60 В. Напряжение зависит от омического сопротивления электролита и изменяется обратно пропорционально сечению струи. При нанесении покрытий на наружные поверхности можно проводить селективное никелирование с диаметром круга, вдвое превышающим диаметр сопла.

Струйный метод используют для нанесения железа и хрома на крупногабаритные детали. Для железнения рекомендуется электролит, содержащий хлористое железо 650 ... 700, хлористый марганец 55 ... 60 г/л при рН = 0,7 ... 1,2. Скорость струи электролита в зоне электролиза — 80 ... 90 см/с. Для хромирования рекомендуются хромовый ангидрид 350 ... 400, гидроксид натрия 50 ... 60, серная кислота 2 ... 2,5, сахар 1,5 ... 2 г/л. Осадки железа имеют микротвердость 9000 ... 9500 Н/мм², а скорость осаждения составляет 0,4 ... 0,5 мм/ч; осадки хрома — 9500 ... 11 000 Н/мм² и 0,23 ... 0,25 мм/ч. Разработаны анодно-струйные установки для осаждения металлов на детали типа цилиндров (осей, гильз) и для селективного покрытия участков валов, труб. Анодно-струйный способ хромирования можно осуществлять также в саморегулируемых электролитах в широком интервале плотности тока. Осаждаются блестящие покрытия с невысокими внутренними напряжениями. В стационарных ваннах при таких условиях образуется шероховатый осадок с дендритами. Выход по току при струйном хромировании достигает 22 %.

Метод распыления раствора может быть использован при нанесении фосфатных и других конверсионных покрытий. Раствор холодного фосфатирования, содержащий мажеф 150 ... 200, нитрат цинка 300 ... 400, борную кислоту и уротропин по 0,1 ... 0,5 г/л, позволяет получать тонкую фосфатную пленку под ЛКП [А. с. 228460 (СССР)]. В растворе, содержащем ортофосфорную кислоту 115 ... 125, оксид цинка 50 ... 70, монофосфат аммония 10 ... 20 г/л и комплексную добавку из оксида бария, гексаметафосфата натрия, гипофосфата кальция, тетрабората натрия и танина, взятых в количестве 0,01 ... 1 г/л каждого вещества, получают фосфатные покрытия с повышенной защитной способностью [А. с. 259599 (СССР)].

Нанесение покрытий погружением в раствор. При ремонте техники допускается наносить покрытия на отдельные участки деталей при изоляции остальной поверхности. Например, при восстановлении цилиндров двигателей хромируют только изношенные поверхности. Анод для местного хромирования имеет длину, соответствующую высоте хромируемой части цилиндра. Нижняя, не хромируемая часть цилиндра отделяется от верхней текстолитовой перегородкой в виде диска с отверстиями для циркуляции электролита. После хромирования шлифуют все поверхности для выравнивания переходов между вновь нанесенным покрытием и остальной поверхностью.

Таким же образом наносят технологические покрытия, например медное, на участки деталей, не подлежащие цементации, или кадмиевое на участки деталей для улучшения притирочных свойств при сопряжении и т. п. Для исправления дефектов и нарушений целостности покрытий в условиях эксплуатации может быть использована разновидность метода погружения. Трубку с внутренним диаметром, превышающим размеры повреждения, устанавливают на подготовленную поверхность, защищая места контакта мастикой от проникновения электролита, вводят электролит и анод и проводят электролиз.

Представляет интерес метод получения местных комбинированных покрытий, совмещающий операции погружения и натирания. Цилиндрическую деталь вращают в электролите, содержащем сульфата никеля 200 ... 250, хлорида аммония 25 ... 30 и борной кислоты 15 ... 20 г/л.

Поверхность детали контактирует с бруском, полученным прессованием дисульфита молибдена с эпоксидной смолой. Одновременно ведут электроосаждение никеля при $pH = 5 \dots 5,5$ и плотности тока $25 \dots 30 \text{ А/дм}^2$. Количество дисульфида молибдена в покрытии составляет $10 \dots 12 \%$, что повышает антифрикционные свойства и износостойкость никелевых покрытий [А. с. 412294 (СССР)].

Нанесение покрытий с использованием пастообразных электролитов просто и экономично. На подготовленную поверхность наносят пасту и выдерживают ее определенное время. В некоторых случаях процесс проводят при наложении постоянного электрического тока или при нагреве.

Никелируют с использованием паст из смеси окиси никеля и гипофосфита аммония. После некоторой сушки на воздухе поверхность нагревают в атмосфере водорода. Коррозионно-стойкое покрытие содержит $2 \dots 3 \%$ фосфора и сохраняет эксплуатационные качества при температуре до $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Свинцевание проводят с использованием паст на основе смеси нефтяных сульфокислот и нитрата свинца. Образуется плотный однородный мелкозернистый осадок свинца толщиной $6 \dots 12 \text{ мкм}$. Метод находит применение при ремонте оборудования в химической промышленности.

Широко используют пасты для подготовки поверхности под покрытия в условиях эксплуатации и ремонта. Обычно в состав паст травления входит $20 \dots 350 \text{ г/л}$ одной или нескольких сильнейдействующих кислот (соляной, серной, фосфорной, хромовой, азотной), $10 \dots 150 \text{ г/л}$ солей (нитрата железа, бихромата калия, цитрата аммония, фосфата натрия), $1 \dots 5 \text{ г/л}$ ингибитора коррозии или ПАВ (уротропина, тиомочевины, некаля алкилсульфата) и загустителя (каолина, асбеста), $40 \dots 450 \text{ г/л}$ кремниевой кислоты, сульфитцеллюлозного щелока, двуокиси титана. В некоторые пасты вводят буру, борную или сульфаминовую кислоту. Для подготовки поверхностей титановых сплавов в пасту вводят плавиковую кислоту [А. с. 267287 (СССР)].

Состав пасты зависит от обрабатываемого металла, характера загрязнения, адгезии продуктов окисления металла, условий эксплуатации. Слой пасты ($2 \dots 4 \text{ мм}$)

наносят щетками и выдерживают 0,5 ... 3 ч при температуре 15 ... 30 °С. После разрыхления и растворения окалины и продуктов коррозии отработанную пасту смывают струей воды и поверхность нейтрализуют слабым раствором карбоната натрия.

Для очистки поверхностей машин и оборудования из углеродистых сталей предложена многокомпонентная паста следующего состава, г/л: соляная кислота 350 ... 500, азотная кислота 75 ... 150, щавелевая кислота 5 ... 10, роданид аммония 2 ... 5, персульфат аммония 8 ... 10, хлорид гексаэтилендиамина 1,5 ... 2, каолин 300 ... 500, древесные опилки 150 ... 250. Паста эффективна при температурах 1 ... 5 °С. Время обработки 8—10 мин [А. с. 505752 (СССР)].

Целесообразно введение в пасты в качестве ингибитора коррозии продуктов, образующихся в процессе утилизации сульфатных вод при синтезе жирных кислот [А. с. 510534 (СССР)].

Разработаны пасты для удаления механических загрязнений, продуктов коррозии и микроорганизмов. В их состав входят соляная кислота, бумажная, древесная масса или карбоксиметилцеллюлоза, жидкое стекло и формальдегид.

Промышленность выпускает моющие композиции в виде паст, на основе которых готовят водные растворы, для химического обезжиривания поверхностей машин и сооружений, находящихся в эксплуатации [2].

Совершенствование методов местного нанесения покрытий возможно в следующих направлениях:

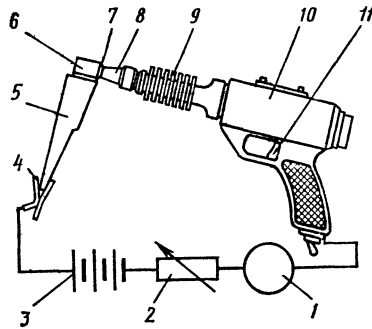
разработка новых высокопроизводительных концентрированных электролитов, позволяющих получать плотные беспористые осадки с высокой защитной способностью;

совершенствование устройств для местного нанесения покрытий методом натирания и анодных насадок к ним; по форме и размерам последние должны отвечать особенностям обрабатываемых поверхностей; для тонких работ целесообразно применять игольчатые насадки из платиноиридиевого сплава [А. с. 457755 (СССР), Пат. 262031 (СССР)];

применение специальных источников электропитания, оснащенных устройствами контроля, регулирования и реверсирования тока;

Рис. 57.5. Устройство для нанесения покрытий электро-натиранием:

1 — амперметр; 2 — реостат;
3 — источник тока; 4 — катод;
5 — деталь; 6 — пористый эла-
стичный диэлектрик; 7 — анод;
8 — цанговый патрон; 9 — охла-
дитель; 10 — корпус; 11 — рычаг
провода экструзивной по-
дачи электролита



разработка устройств для автоматической подпитки электролитом приэлектродной зоны (рис. 57.5);
изыскание и оптимизация новых составов и режимов местного нанесения комбинированных покрытий.

Список литературы

1. Емелин М. И., Герасименко А. А. Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980. 224 с.
2. Молчанов В. Ф. Комбинированные электрохимические покрытия. Киев: Техніка, 1976. 126 с.
3. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
4. Сайфуллин Р. С. Композиционные покрытия и материалы. М.: Химия, 1977. 272 с.

Х

Часть ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ

Глава 58

Совершенствование эксплуатации машин, оборудования и сооружений с учетом факторов среды

58.1. Особенности эксплуатации

Эксплуатация машин, оборудования, сооружений — сложный процесс, охватывающий срок их существования от выпуска заводом-изготовителем или окончания строительства до снятия с эксплуатации. Он может включать периоды простоя, работы и ремонта (табл. 58.1).

Чередование и длительность отдельных периодов зависят от совершенства конструкций и условий их эксплуатации.

Таблица 58.1

Периоды эксплуатации объекта

Периоды	Режимы эксплуатации	Работоспособность
Простои	Транспортирование Консервация и хранение Проверка работоспособности (диагностика) Наладка (подготовка к работе) Вынужденные простои (ожидание работы или ремонта)	Изменяется незначительно
Работа	В нормальных режимах и условиях, при жестких режимах, при облегченных режимах, при проверках и испытаниях	Снижается
Ремонт	Плановое обслуживание По техническому состоянию Периодические ремонты (средний, капитальный) Аварийные ремонты	Восстанавливается

Таблица 58.2

Классификация машин по цикличности работы

Характер работы машин во времени	Во время работы возможны		Период оценки безотказности	Примеры машин
	Р	ТО		
Непрерывная работа	—	+	Весь период эксплуатации	Турбины ГЭС, АЭС
Работа с допустимыми остановками	+	+	Межремонтный период	Технологические и бытовые машины
Сезонная работа	—	+	Период сезона	Сельскохозяйственные машины, речной транспорт
Работа циклами (периодами)	—	+	Период работы	Авто-, авиа-, железнодорожный транспорт
Кратковременные работы	—	—	Период хранения и применения	Специальная техника

Классификация машин по цикличности их работы приведена в табл. 58.2.

Характер эксплуатации определяет выбор систем технического обслуживания (ТО) и ремонта (Р), чтобы при наименьших затратах времени и средств обеспечить работоспособность и безотказность объектов в требуемый период времени. Длительность ТО и Р зависит от соответствия защиты конструкций реальным условиям их эксплуатации. Нарушение этого соответствия приводит к увеличению периодичности и длительности ТО и Р, а также возможным преждевременным отказам.

При оценке совершенства эксплуатации следует учитывать назначение машины, требования к ее работоспособности (долговечности), а также влияние климатических факторов.

58.2. Климатические факторы в системе человек—машина

Климатические факторы влияют на машины и на объекты воздействия машин (грунты, дороги, сельскохозяйственные поля и т. п.). Промышленное развитие ряда районов возможно при использовании машин, надежно работающих в соответствующих климатических условиях

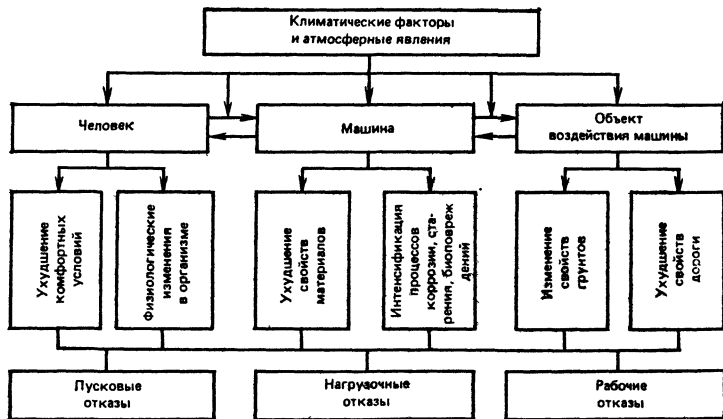


Рис. 58.1. Схема влияния климатических факторов в системе человек—машина

и имеющих оборудование, создающее комфортные условия для людей, управляющих машинами [5].

Схема влияния климатических факторов в системе человек—машина приведена на рис. 58.1.

Таблица 58.3

Интенсивность (жесткость) воздействия климатических факторов на элементы системы человек—машина

Климатические факторы	Интенсивность воздействия		
	на человека	н. машину	на объект
Солнечная радиация	Умеренное	Умеренное	Слабое
Температура воздуха:			
низкая	Сильное	Сильное	Сильное
высокая	»	»	Умеренное
перепад	Умеренное	Очень сильное	Слабое
Влажность воздуха:			
высокая, осадки	Слабое	Сильное	Сильное
низкая	»	Умеренное	Умеренное
Ветер	Сильное	»	Сильное
Вакуум	Очень сильное	»	—
Наведенная радиация	То же	»	-

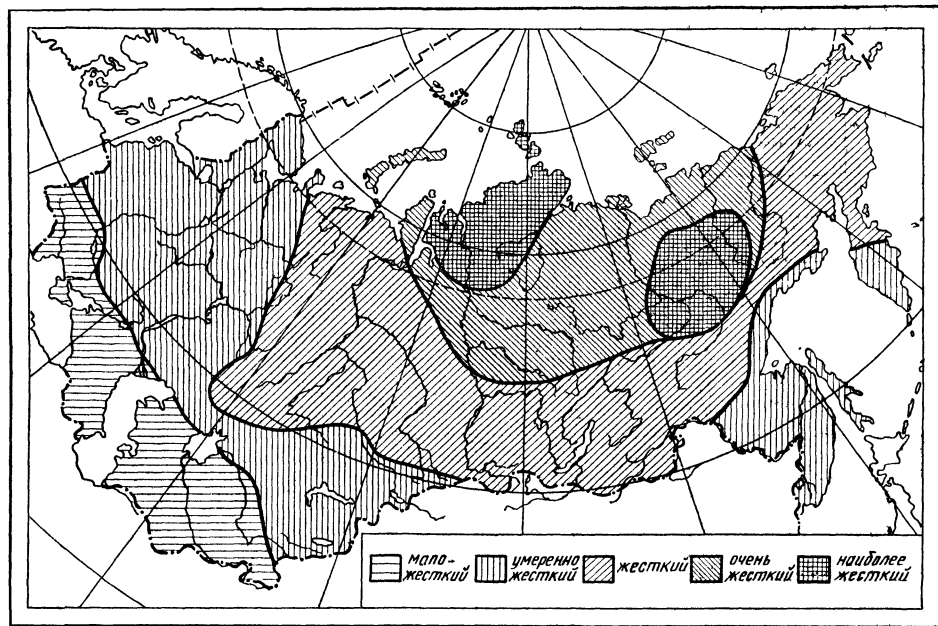


Рис. 58.2. Деление территории страны по технической жесткости холодного климата

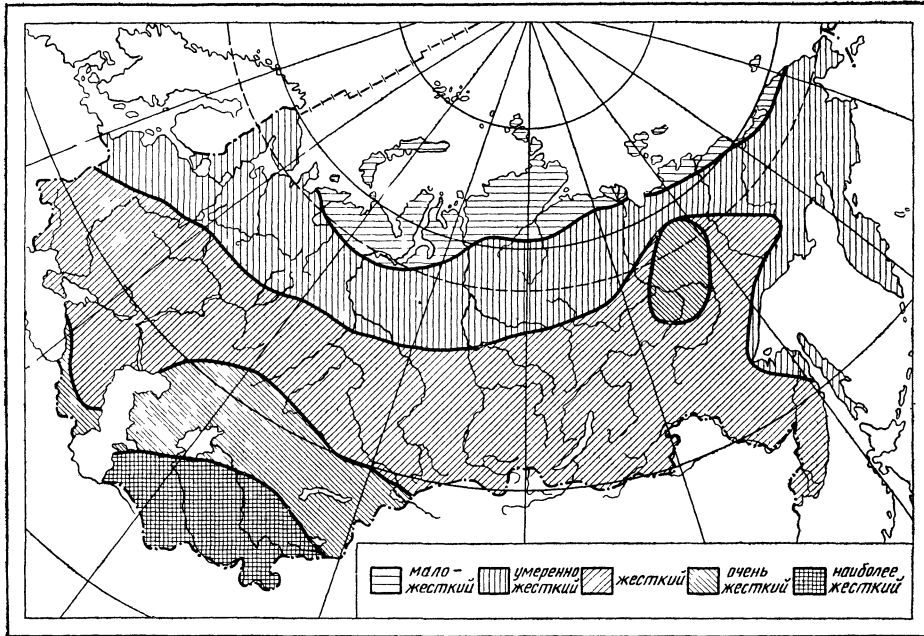


Рис. 58.3. Деление территории страны по технической жесткости жаркого климата

Защитные металлические покрытия для природных сред

Таблица 58.4

Защищаемый металл	Вид покрытия	Метод покрытия	Толщина покрытия, мкм							
			Атмосфера					Вода		Почва
			сельская	промышленная	морская	тропическая	холодной зоны	пресная	морская	
Сталь	Цинковое	2	6 ... 9	9 ... 12	24 ... 30	24 ... 30	9 ... 12	200 (3)	20 ... 200	50 ... 400 (3)
	Кадмиевое	2	9 ... 12	9 ... 12	15 ... 18	21 ... 24	—	24 ... 30	24 ... 30	
	Хромовое	2	12 ... 15	24 ... 30	24 ... 30	—	24 ... 30	—	—	
	»	1	9 ... 12	15 ... 18	48 ... 60	48 ... 60	15 ... 18	42 ... 48	48 ... 60	
	Никелевое	2	9 ... 12	15 ... 18	48 ... 60	48 ... 60	—	42 ... 48	48 ... 60	
	»	1	15 ... 18	36 ... 42	42 ... 48	—	—	42 ... 48	48 ... 60	
Алюминирование	»	3	100 ... 200	100 ... 200	100 ... 200	—	—	—	—	50 ... 400 (3)
	»	2	9 ... 12	9 ... 12	—	—	—	—	—	
Медь и ее сплавы	Цинковое	2	12 ... 15	12 ... 15	12 ... 15	—	—	—	—	
	Кадмиевое	2	—	18 ... 21	18 ... 21	21 ... 24	18 ... 21	—	—	
	Хромовое	2	—	18 ... 21	18 ... 21	21 ... 24	18 ... 21	—	—	
	Никелевое	2	6 ... 29	18 ... 21	21 ... 24	21 ... 30	18 ... 21	24 ... 30 (5)	24 ... 30 (5)	24 ... 30 (5)
	Оловянное	4	6 ... 9	6 ... 9	9 ... 12	9 ... 12	9 ... 9	—	—	
Алюминий и его сплавы	Кадмиевое	1	18 ... 24	24 ... 30	42 ... 48	—	24 ... 30	—	—	
	Хромовое	1	18 ... 21	21 ... 24	—	—	—	—	—	
	Никелевое	2	21 ... 24	—	9 ... 12	9 ... 12	—	—	—	
Коррозионно-стойкие стали	»	2	—	9 ... 24	9 ... 24	9 ... 24	9 ... 24	9 ... 24	9 ... 24	
Титан и его сплавы	»	2	6 ... 9	6 ... 9	6 ... 9	6 ... 9	6 ... 9	6 ... 9	—	

Примечание. Метод покрытия: 1 — многослойный, 2 — электролитический, 3 — металлизации, 4 — горячий, 5 — химический.

Климатические факторы и их сочетания на элементы системы человек—машина оказывают не однозначные влияния. В результате этих влияний создается сложный комплекс прямых и обратных связей.

На объект воздействия машины наибольшее влияние оказывают осадки и низкие температуры воздуха. Действуя на машину, климатические факторы ускоряют процессы коррозии, старения и биоповреждений, а также снижают ее сохраняемость, долговечность и работоспособность. Кроме этого, на машину климатические факторы влияют и косвенно — через человека, управляющего машиной, и через объект воздействия и взаимодействия машины. Для нормальной работы человека-оператора машины необходимо создание определенных комфортных условий в кабине управления или на рабочем месте.

Влияние климатических факторов на человека, машину и объект ее воздействия различно (табл. 58.3).

Вследствие различного характера влияния жесткости климата и погоды на технику и человека целесообразно оценивать его отдельно применительно к машинам и человеку, вводя понятие технической и биологической жесткости климата и погоды [3]. Техническая жесткость холодного и жаркого климатов приведена соответственно на рис. 58.2 и 58.3.

Загрязненность атмосферы и жесткость климата должны учитываться при выборе толщины защитных покрытий эксплуатирующихся конструкций для соблюдения принципа соответствия их защитной способности факторам среды (табл. 58.4).

58.3. Влияние факторов внешней среды на надежность машин

Сведения о фактических отказах машин, сроках службы отдельных материалов, деталей и узлов, трудоемкости их ремонта или замены, полученные на основании сбора и анализа данных эксплуатации дают достоверную информацию о работоспособности машин. Эту информацию целесообразно использовать при модернизации машин, создании новых образцов с учетом опыта эксплуатации прототипов, при разработке рациональной системы ремонта и технического обслуживания, в том числе совер-

Таблица 58.5

Виды и характер повреждения

Вид повреждения	Характер повреждения		
Коррозия	Сквозная коррозия емкости	Потери несущей способности детали	Окисление поверхности
Биоповреждения	Разрушение металлоконструкций в среде СВБ	Воздействие морских обрастателей	Повреждение полимеров грибами
Изнашивание	Поломка в результате износа	Изменение вида изнашивания	Искажение формы поверхности трения

шенствования способов и средств защиты конструкций от коррозии, старения и биоповреждений. При этом должны учитываться критерии предельного состояния конструкций по видам повреждений (табл. 58.5).

Совершенствование информации о надежности с учетом временных процессов, в том числе коррозии, старения и биоповреждений, должно предусматривать выявление всех значимых факторов, влияющих на ускорение этих процессов. Это позволяет своевременно влиять на такие факторы и предотвращать нежелательное развитие процессов, приводящих к отказам. Классификация внешних воздействующих факторов (ВВФ) представлена в табл. 58.6

Схема возможного влияния климатических факторов на надежность машин показана на рис. 58.4. Следует обратить особое внимание на влияние низких температур, которое часто не учитывается (рис. 58.5). Информацию о надежности машин на этапе эксплуатации необходимо учитывать при проектировании и производстве новых конструкций. Ее учет может внести серьезные коррективы в их конструктивное исполнение, материалы, покрытия, средства временной защиты и др. Эта информация позволяет также оценивать условия и особенности хранения и работы машин, методы технического обслуживания и ремонта, правильность организации всего процесса эксплуатации машин [2].

Классификация ВВФ

I Механические факторы

Колебания	Удар	Уско- рение	Давление	Напряжение
Синусоидальная вибрация	Механический	Линей- ное	Статиче- ское	При сжатии
Случайная vibra- ция	При свобод- ном падении	Угловое	Перемен- ное	При растяжении
Акустический шум	Сейсмический	Невесомость	Звуковое	При изгибе
Качка	Гидравличе- ский Аэродинами- ческий		Трение	При кручении

II. Климатические факторы

а) Основные

Атмосферное давление	Температура	Влажность воздуха	Поток воздуха	Солнечное излучение
Повышенное	Повышенная	Повышенная	Без- ветрие	Ультра- фиолетовое
Пониженное	Пониженная	Пониженная	Ветер	Интеграль- ное
Перепад	Перепад		Поры- вистый	

б) Дополнительные

Атмосферные осадки	Ледово-снежная среда	Пыль песок	Коррозионные агенты
Дождь	Снежный покров	Статические	Атмосферные
Роса	То же	»	Водные
Соляной (морской) туман	Лед	Динамические	Почвенно- грунтовые

Продолжение табл. 58.6

III. Биологические факторы

Нефотосинтезирующие организмы	Фотосинтезирующие организмы	Беспозвоночные животные	Позвоночные животные
Бактерии, миксобактерии Актиномицеты	Сине-зеленые водоросли Водоросли	Простейшие (губки) Кишечно-полостные (полипы) Черви Мшанки Моллюски Членистоногие Иглокожие	Рыбы Земноводные
Миксомицеты Дрожжи Грибы плесневые Грибы дереворазрушающие	Лишайники Высшие растения		Пресмыкающиеся Птицы Млекопитающие

IV. Электрические и магнитные факторы

Электрический ток	Поле	Электромагнитное излучение
Постоянный Переменный Частота электрического тока	Электрическое Магнитное Электромагнитное	Оптическое Радиоволны Рентгеновское γ-лучи

V. Тепловые и радиационные факторы

Нагрев	Тепловой удар	Корпускулярное излучение
Аэродинамический Трением Тепловым потоком Пламенем	Световое излучение Излучение импульсных источников	α-лучи β-лучи Нейтронное Электронное Протонное Многочастичное

VI. Факторы специальных сред

Кислотн.-щелочная и нейтральная среды	Масла и смазочные материалы	Топлива	Специальные среды
Неорганические соединения Органические соединения	Масла на основе нефтепродуктов и синтетические Пластичные смазочные материалы	Топлива на основе нефтепродуктов и спирты	Испытательные заполнения Рабочие Токсичные вещества

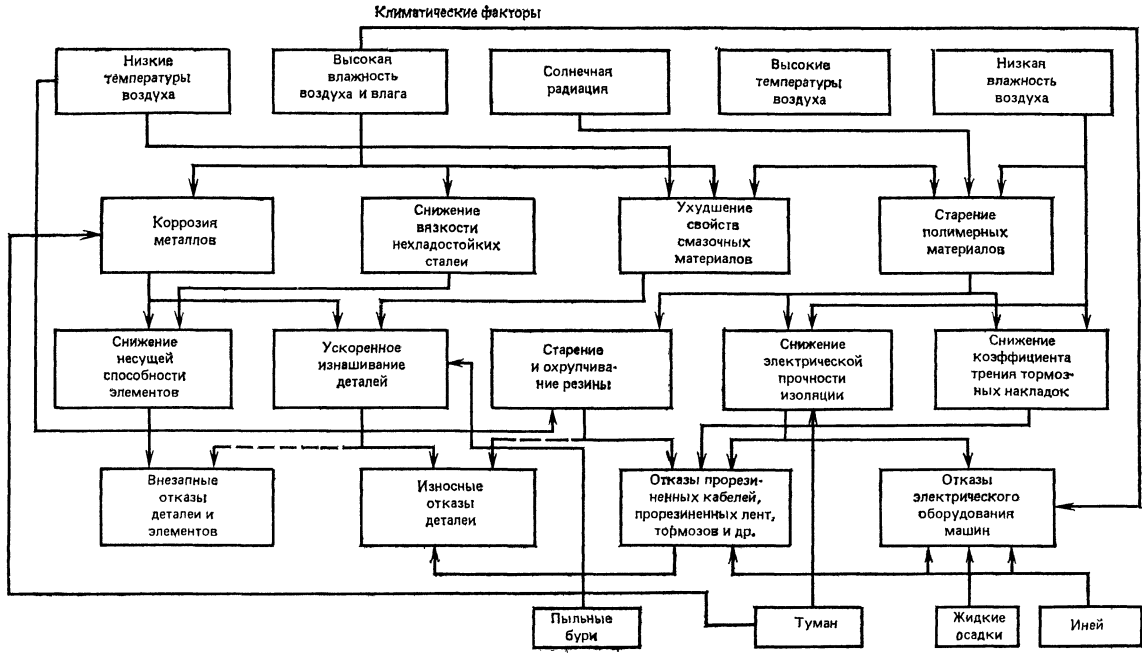


Рис. 58.4. Схема возможного влияния климатических факторов на надежность машин

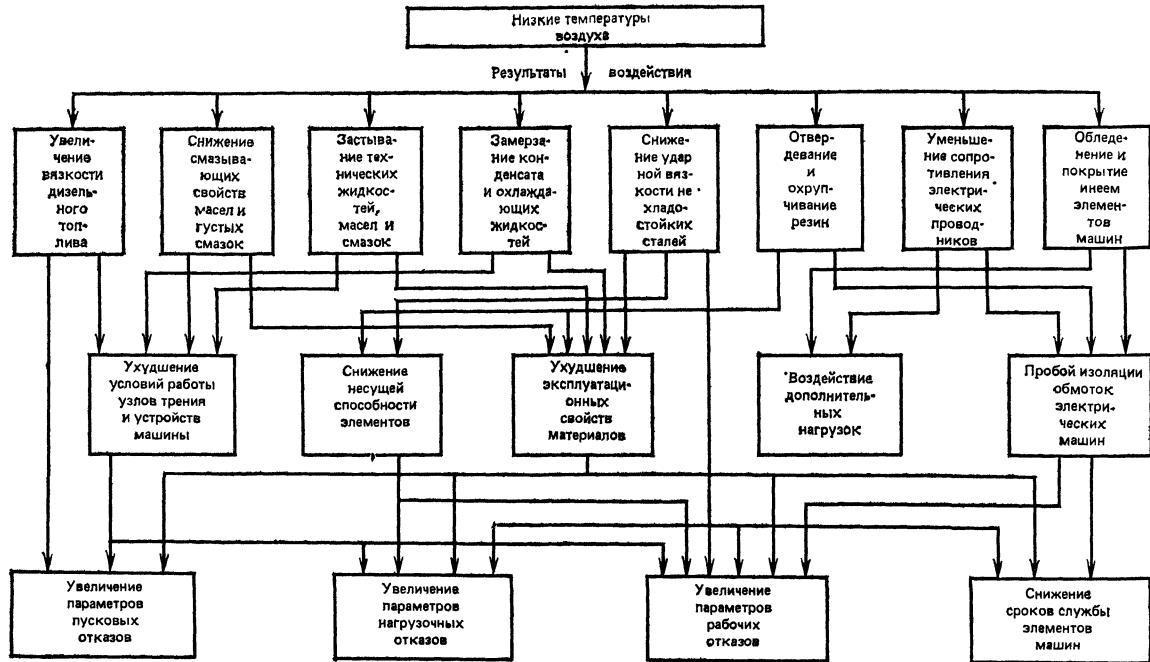


Рис. 58.5. Общая схема влияния низких температур воздуха на свойства материалов и отказы машин

58.4. Анализ преждевременных отказов

Совокупность внешних воздействующих факторов может явиться комплексом причин для ускорения процессов коррозии, старения, изнашивания, усталости и др. Повышенная влажность воздуха, перепады температур, солнечная радиация и ветер, загрязненность атмосферы частицами пыли и химическими веществами, спорами грибов и бактериями, прямое воздействие насекомых, грызунов, водных организмов, птиц — далеко не полный перечень значимых факторов в развитии перечисленных процессов, которые могут привести к возникновению преждевременных отказов.

Чем большее влияние оказывает на машину среда, тем выше вероятность отказа ранее установленного срока службы или ее ресурса. В таких случаях необходимо оценивать не вероятность отказа, а вероятность возникновения недопустимой ситуации [3].

Обычно ВВФ имеют большую дисперсию, и возникший отказ может быть следствием как недопустимых эксплуатационных условий, так и недостаточной стойкости машин к ним. Основным требованием совершенствования эксплуатации машин должно быть жесткое соблюдение принципа соответствия конструктивных особенностей машин условиям эксплуатации. Для этого система человек—машина в период эксплуатации должна быть достаточно гибкой и предусматривать необходимый перечень мероприятий по недопущению преждевременных отказов [4]. При этом возможные их проявления должны тщательно анализироваться с установлением причин и степени виновности соответствующих служб на стадиях от создания до ремонта конструкций (табл. 58.7).

Из табл. 58.7 следует, что если отказ возник при нормальных условиях эксплуатации, без технологических дефектов изделий, а ТУ предусматривают проведение работы при $P(\tau) < 1$, то вероятность возникновения отказа — допустимое событие, если число отказов находится в заданных пределах. Если же число отказов выше упомянутого предела, то соответствующие службы должны внести коррективы в свою деятельность с целью повышения надежности машин и обеспечения требуемых работоспособности и долговечности, например, в соответствии

Таблица 58.7

Категории преждевременных отказов

Причина преждевременного отказа	Виновность
Неправильный расчет надежности конструкции Неправильное установление ТУ на параметры машины Неправильный выбор материала, покрытия Недооценка условий эксплуатации или значимости отдельных ВВФ	Конструктор, КБ
Нарушение требований технической, технологической или другой конструкторской и производственной документации	Технолог, производство
Нарушение режимов и условий эксплуатации и требований эксплуатационно-технической документации	Служба эксплуатации
Технические условия допускают вероятность возникновения отказа или не содержат требований по его предотвращению	Учитывается при необходимости

с рис. 58.6. При этом возможно совершенствование конструкции машин, технологических процессов их производства и защиты от ВВФ, методов эксплуатации, технического обслуживания и ремонта.

Дополнительную информацию о преждевременных отказах в процессе эксплуатации могут дать рекламации потребителя. Поэтому рекламационные акты должны

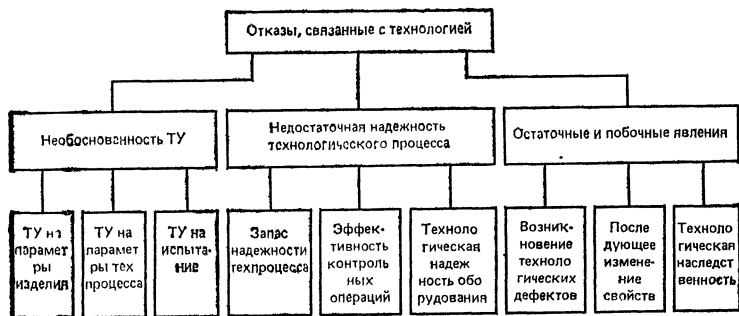


Рис. 58.6. Классификация отказов, связанных с несовершенством технологических процессов



Рис. 58.7. Схема диагностики технических объектов

тщательно анализироваться, а информация систематизироваться.

Для поддержания требуемой работоспособности машин необходимы создание и совершенствование систем их технического обслуживания и ремонта. Цель — обеспечение наибольшей эффективности восстановления работоспособности при возможном снижении затрат времени и средств. Целесообразно совершенствование системы диагностирования объекта, например по схеме рис. 58.7.

58.5. Пути повышения эксплуатационной надежности

Одним из основных направлений повышения эксплуатационной надежности является увеличение сопротивляемости машин ВВФ, осуществляемое на этапах проектирования, изготовления и эксплуатации машин. Это направление включает совершенствование методов защиты от коррозии, старения, биоповреждений, повышение стойкости к внешним воздействиям путем рационального конструирования, применения соответствующих материалов и покрытий. Должны также учитываться новейшие достижения в области конструирования и технологии. Однако возможности сопротивления ВВФ не безграничны. Нет полностью неизнашиваемых материалов, невозможно полностью исключить трение, усталостные эффекты, коррозионные процессы, воздействие микроорганизмов. Ста-



Рис. 58.8. Классификация методов повышения надежности

рение материалов можно лишь несколько затормозить, но предотвратить нельзя. Совершенствование машин по этому направлению ограничено уровнем развития той или иной области науки и техники [1].

Другой путь повышения надежности машин — ограждение от внешних воздействий, хранение в специальных хранилищах, контейнерах, герметизация и ампулизация, создание термовлажностного режима, предохранение поверхностей от загрязнения механическими частицами, микроорганизмами, агрессивными веществами, применение виброизолирующих и амортизационных устройств, экранов-отражателей тепловых и световых излучений. Все эти мероприятия, способы и устройства требуют дополнительных затрат и часто далеки от совершенства.

Рациональное конструирование — третий путь повышения надежности машин в эксплуатации. Методами рационального конструирования удается предотвратить ряд коррозионных процессов, увеличить срок службы отдельных узлов и механизмов при заданной безотказности и регламентированных затратах на ремонт и техническое обслуживание. В основу выбора рациональной конструкции должен быть положен расчет, связывающий изменение

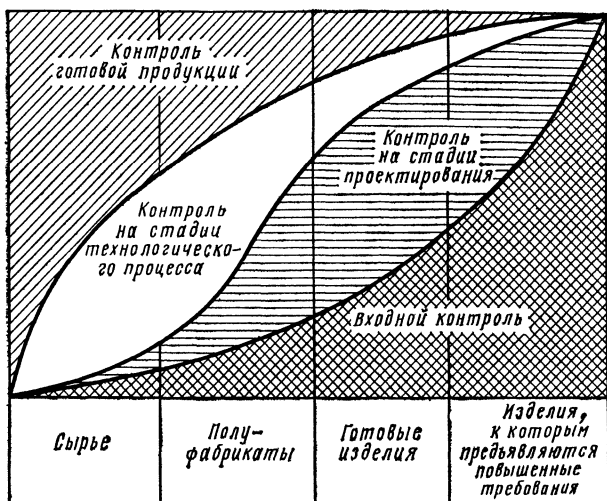


Рис. 58.9. Диаграмма рациональной организации контроля изготавливаемых конструкций

выходных параметров с процессами повреждения в результате деформации, износа, усталости, коррозии металлов, старения и биоповреждений полимеров. Конструкция должна быть рациональной с позиции ремонтпригодности (обеспечивать быстросменность недолговечных, быстроизнашиваемых или подверженных старению узлов) и приспособленности к диагностированию отказов.

Методы повышения надежности как до эксплуатации, так и на стадии эксплуатации показаны на рис. 58.8.

Повышение эксплуатационной надежности необходимо обеспечивать на ранних стадиях создания конструкций. Для этого должна быть рационально организована система контроля качества их изготовления на всех этапах — от сырья до готовых изделий (рис. 58.9).

Список литературы

1. Волков Д. П., Николаев С. Н. Повышение качества строительных машин. М.: Стройиздат, 1984. 168 с.
2. Дружинин Г. В. Методы оценки и прогнозирования качества. М.: Радио и связь, 1982. 160 с.

3. Кох П. И. Климат и надежность машин. М.: Машиностроение, 1981. 176 с.
4. Проников А. С. Надежность машин. М.: Машиностроение, 1978. 592 с.
5. Фокин Ю. Г. Надежность при эксплуатации технических средств. М.: Воениздат, 1970. 224 с.

Глава 59

Токсикологические и экологические аспекты проблем коррозии, старения и биоповреждений

59.1. Коррозионно-активные загрязнения воздуха, почвы и воды

Возрастающее загрязнение воздуха, воды и почвы стимулирует развитие процессов коррозии, старения и биоповреждений. Защита машин, оборудования и сооружений от перечисленных повреждений становится не только проблемой повышения надежности и долговечности металлоконструкций, но и проблемой экономически выгодного использования природных ресурсов и материальных средств.

Главными источниками локальной загрязненности являются выбросы промышленных и энергетических предприятий, загрязнения от строительства, разработок месторождений, автомобильного транспорта, отопления и уничтожения отходов. Загрязненность в глобальных масштабах (регионов) является следствием выбросов окислов серы и азота, оксидантов, углеводородов и некоторых тяжелых металлов и может наблюдаться на расстоянии свыше тысячи километров от источников загрязнения.

На рис. 59.1 приведена классификация загрязняющих веществ в атмосфере. Распределение примесей в воздушной среде неравномерно и зависит от массы, физических и химических свойств загрязнений, а также от метеорологических условий, топографии местности и размещения промышленных объектов (рис. 59.2). Опасные условия в отношении рассеяния вредных веществ возникают при инверсионных изменениях температуры, особенно когда она повышается с увеличением высоты. При сохранении

3. Кох П. И. Климат и надежность машин. М.: Машиностроение, 1981. 176 с.
4. Проников А. С. Надежность машин. М.: Машиностроение, 1978. 592 с.
5. Фокин Ю. Г. Надежность при эксплуатации технических средств. М.: Воениздат, 1970. 224 с.

Глава 59

Токсикологические и экологические аспекты проблем коррозии, старения и биоповреждений

59.1. Коррозионно-активные загрязнения воздуха, почвы и воды

Возрастающее загрязнение воздуха, воды и почвы стимулирует развитие процессов коррозии, старения и биоповреждений. Защита машин, оборудования и сооружений от перечисленных повреждений становится не только проблемой повышения надежности и долговечности металлоконструкций, но и проблемой экономически выгодного использования природных ресурсов и материальных средств.

Главными источниками локальной загрязненности являются выбросы промышленных и энергетических предприятий, загрязнения от строительства, разработок месторождений, автомобильного транспорта, отопления и уничтожения отходов. Загрязненность в глобальных масштабах (регионов) является следствием выбросов окислов серы и азота, оксидантов, углеводородов и некоторых тяжелых металлов и может наблюдаться на расстоянии свыше тысячи километров от источников загрязнения.

На рис. 59.1 приведена классификация загрязняющих веществ в атмосфере. Распределение примесей в воздушной среде неравномерно и зависит от массы, физических и химических свойств загрязнений, а также от метеорологических условий, топографии местности и размещения промышленных объектов (рис. 59.2). Опасные условия в отношении рассеяния вредных веществ возникают при инверсионных изменениях температуры, особенно когда она повышается с увеличением высоты. При сохранении

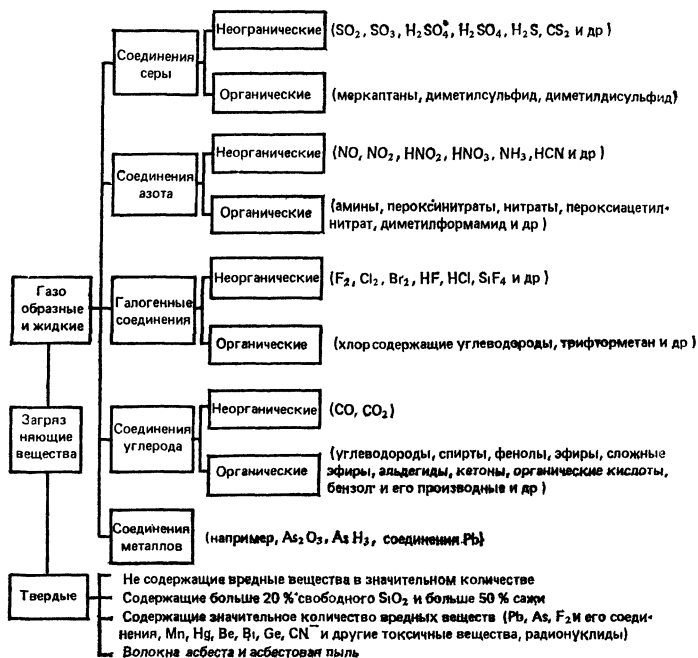


Рис. 59.1. Классификация веществ, загрязняющих атмосферу

температурной инверсии в течение нескольких суток могут происходить накопления загрязнений.



Рис. 59.2. Схема распределения загрязнений в воздушной среде

При выбросах загрязнений в атмосферу возможны фотохимические, окислительные, каталитические и гидролитические процессы с образованием новых химических соединений. Происходит также насыщение воздушной среды пылью. Крупные частицы пыли оседают на поверхность Земли, а мельчайшие могут годами находиться во взвешенном состоянии на больших высотах. Взвешенные частицы играют

роль ядер конденсации, которые влияют на образование облаков и осадков, ухудшают видимость. Эти частицы могут быть инертны, но поглощать при этом химически активные вещества из атмосферы, или могут объединяться, образуя химически активные компоненты. В состав таких аэрозолей входят соединения азота, сульфаты, различные химические элементы (свинец, цинк, мышьяк, ртуть, фтор, медь, молибден, марганец), зола и минеральная пыль. Осаждаясь на поверхностях конструкций, они стимулируют процессы коррозии, старения биоповреждений. В промышленных районах концентрация сернистого газа часто превышает 2 мг/м^2 , что увеличивает скорость коррозии металлов в 5 ... 10 раз по сравнению с незагрязненной атмосферой. Сероводород на два порядка токсичнее серы и особо опасен для изделий радиотехнической и электронной промышленности. Коррозионно и биологически опасны окислы азота, хлористый и фтористый водород. В присутствии влаги они вызывают коррозию цветных металлов. Хлориды являются причиной питтинговой коррозии хромоникелевых сплавов. Углерод и другие восстановители, находящиеся в составе пыли или аэрозолей, приводят к восстановлению пассивирующих слоев на сталях и вызывают развитие локальной коррозии. Осаждение на стали, алюминии и цинке пыли с содержанием более благородных металлов (меди, ртути и др.) приводит к контактной коррозии.

В атмосфере городов обнаружены десятки летучих органических веществ, качественный состав которых не зависит от географического положения и размеров городов. К ним относятся предельные и непредельные углеводороды, формальдегид, муравьиная кислота, этиламин, метилмеркаптан, ацетон, уксусная кислота, фенол, спирты и карбоновые кислоты.

Углеводороды вступают в многочисленные превращения, зависящие от реакционной способности и химического строения, и приводят к образованию вторичных загрязнителей (альдегидов, аэрозолей и др.).

Коммунальное хозяйство городов служит поставщиком в атмосферу таких соединений, как сульфиды, амины, спирты, предельные и диеновые углеводороды, альдегиды и некоторые гетероциклические соединения. Наиболее

опасными являются органические соединения ртути, образующиеся при микробиологическом метилировании неорганических солей этого металла.

Загрязнение воздуха сопровождается загрязнением почвы и воды. Атмосферная вода при прохождении через воздух растворяет газы, входящие в его состав (кислород, углекислый газ), а также газообразные загрязняющие вещества (трехокись и двуокись серы, окислы азота, аммиак и др.). Из твердых веществ атмосферная вода насыщается микроорганизмами, частицами пыли, дыма, растений. Общее содержание неорганических растворенных веществ в атмосферной воде составляет 10 ... 100 мг/л. Под влиянием углекислого газа и окислов серы вода может становиться кислой ($\text{pH} = 4 \dots 5$) и агрессивной, разрушая металлы, бетон и строительные материалы, полимеры. Почвенная вода, главный источник производственных и потребительских нужд, более минерализована, чем атмосферная вода ($\text{pH} = 4 \dots 8,8$).

Имеются три основных источника загрязнения воды: промышленные предприятия (нефтепродукты, радиоактивные, органические и неорганические вещества); сельскохозяйственное производство (искусственные удобрения, пестициды, сточная вода, продукты эрозии); поселения (твердые и жидкие отбросы).

Наиболее опасны загрязнения неразлагающиеся и токсичные. Токсическое действие может сказываться в течение нескольких часов или даже нескольких лет. В воде могут присутствовать микрокомпоненты, содержание которых даже в очень малых количествах может стимулировать процессы коррозии и биоповреждений (табл. 59.1). Большая часть загрязняющих веществ попадает в почву из воздуха в виде пыли или с атмосферными осадками. Загрязнение почвы происходит также и твердыми промышленными отходами. Наибольшее количество отходов образуется при добыче и переработке полезных ископаемых. Значительную опасность представляет загрязнение почвы хлорорганическими пестицидами. В почву, кроме прямого внесения, они попадают через растения, воду и атмосферу. При фотохимическом окислении и гидролизе многие пестициды быстро разрушаются, но препараты диенового синтеза, хлорсодержащие соединения и соединения типа ДДТ сохраняются длительное время

Таблица 59.1

Микрокомпоненты — загрязнители воды

Органические	Неорганические
Фенолы Растворители (предельные, хлорсодержащие, ароматические углеводороды) Масла Полициклические ароматические углеводороды Пестициды (фунгициды, гербициды) Органические соединения фосфора, триазины, аминотриазоловые производные, карбаматы и др. Гетероароматические соединения Полигаллоидные ароматические углеводороды Продукты обмена веществ	Металлы. As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Sn, Mn, Pb, Zn и др. Анионы CN^- , S^{2-} , Cl^- , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} и др.

(до 15 лет). Концентрации пестицидов колеблются от сотых до стотысячных долей миллиграмма на 1 м³.

Стойкость пестицидов в воде зависит от их растворимости в воде, температуры, солнечной радиации, фотохимической стабилизации и др. В табл. 59.2 приведена растворимость в воде некоторых пестицидов. Под воздействием микроорганизмов пестициды, кроме ДДТ, разлагаются.

Производство и применение химических средств защиты конструкций машин, оборудования и сооружений

Таблица 59.2

Растворимость пестицидов в воде при 20 °С

Пестицид	Растворимость мг/л	Пестицид	Растворимость, мг/л
ДДТ	$2 \cdot 10^{-4}$	Альдрин	$3 \cdot 10^{-1}$
Гептахлор	$6 \cdot 10^{-2}$	Хлордан	$1 \cdot 10^{-1}$
Дильдрин	$2 \cdot 10^{-1}$	Эндрин	$1 \cdot 10^{-1}$
Токсафен	3		

также вносит вклад в загрязнение среды. Экологическую опасность представляют:

газовые выбросы и стоки промышленных предприятий, производящих средства защиты, которые помимо биологически активных анионов содержат катионы тяжелых металлов, а также различные комплексные соединения последних;

применение токсичных и коррозионно-опасных веществ в средствах защиты (например ингибиторов коррозии, которые могут быть токсичными и защищать от коррозии избирательно, стимулируя ее на других металлах);

применение растворителей для изготовления ЛКП и других покрытий, являющихся биологически опасными веществами.

59.2. Меры безопасности при работе со средствами консервации

При производстве и применении ингибиторов коррозии возможно их попадание в воздух производственных помещений из-за несовершенства оборудования и нарушения его герметичности, в случае неэффективности вентиляционных систем, нарушения технологии консервации и расконсервации (или производства их вручную), наличия в производственных помещениях законсервированных изделий без упаковки и др. Контроль за содержанием ингибиторов в воздухе рабочей зоны должен проводиться в соответствии с требованиями ГОСТ 12.1.005—76 и ГОСТ 12.1.007—76.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоны для некоторых ингибиторов приведены в табл. 59.3.

Температура, относительная влажность и скорость движения воздуха в рабочей зоне производственных помещений должны соответствовать ГОСТ 12.1.005—75 (температура поверхности источников тепловыделения не должна превышать 35 °С). Спуск в канализацию сточных вод допустим при нейтрализации ингибиторов. ПДК для НДА, ХЦА и МСДА-11 в воде водоемов — 0,01 мг/л.

Общие требования безопасности должны выполняться в соответствии с ГОСТ 12.3.002—75 (Процессы производственные); ГОСТ 12.2.003—74 (Оборудо-

Таблица 59.3

**Предельно допустимые концентрации ингибиторов
коррозии металлов в воздухе рабочей зоны**

Наименование веществ	ПДК, мг/м ³	Класс опасности по ГОСТ 12.1.007—76	Агре- гатное состояние
Гексаметиленимин (ГМДА)	0,1	2	П
Дициклогексаламина маслорастворимая соль (МСДА) *	1	2	П + А
Дициклогексаламина нитрат (МДА) *	0,5	2	П
4,4-Диаминодициклогексилметан (ДА) *	2	3	П
Карбонат 4,4-диаминодициклогексилмета- на (В-30) *	2	3	П + А
Моноэтаноламин (МЭА) *	0,5	2	П + А
Нитробензоат гексаметиленимина (Г2)	3	3	А
Циклогексаламин (ЦГА)	1	2	П
Циклогексаламина карбонат (КЦА)	10	3	П
Циклогексаламина хромат (ХЦА) *	2	3	П
Циклогексаламина бензоат (БЦ)	10	3	А
Циклогексаламина ортонитробензоат (Ц-1)	10	3	А
Циклогексаламина метанитробензоат (Ц-2)	10	3	А
Циклогексаламина паранитробензоат (Ц-3)	10	3	А
Циклогексаламина 3,5-динитробензоат (Ц-4)	10	3	А
Циклогексаламина маслорастворимая соль (М-1) *	10	3	П + А

* Опасно при поступлении через кожу; П — пары и газы; А — аэрозоли

вание производственное), ГОСТ 12.1.003—83 (Шум), ГОСТ 12.1.012—78 (Вибрация). Классификация средств защиты работающих дана в ГОСТ 12.4.011—75, ГОСТ 12.4.015—76 (Одежда специальная), ГОСТ 12.4.019—75 (Средства защиты рук), ГОСТ 12.4.034—78 (Средства индивидуальной защиты органов дыхания).

Общие санитарно-гигиенические требования для воздуха рабочей зоны должны соответствовать ГОСТ 12.1.005—76.

Меры по обеспечению безопасности труда при работе с ингибиторами должны включать также замену ингибиторов на менее токсичные; применение мокрых или пастообразных (взамен сухих) ингибиторов; применение технологии производства, исключающей контакт человека с ингибиторами; включение в производственные инструкции и регламенты данных по токсикологии ингибиторов [5, 7].

В табл. 59.4 приведены данные по токсикологии ингибиторов коррозии [8].

В качестве профилактического мероприятия необходимы предварительное обследование рабочих, приступающих к работе с ингибиторами, а также периодические медицинские осмотры.

Ингибиторы различаются по способности к накоплению эффекта токсического действия. Все ингибиторы обладают слабовыраженными кумулятивными свойствами, но при длительном поступлении в организм в больших дозах и концентрациях они способны вызвать хроническое отравление, которое характеризуется изменениями в морфологическом составе крови, кислотной устойчивости эритроцитов, накоплением метгемоглобина в эритроцитах (под влиянием солей аминов полиметиленового ряда), нарушениями функционального состояния центральной нервной системы, изменением биохимических реакций организма. Все ингибиторы вызывают сдвиги в углеводно-фосфорном и аминокислотном обменах, прежде всего в печени, нарушают функции почек.

Соли аминов полиметиленового ряда, производные азота и аминоспирты влияют на репродуктивную функцию (эмбрио- и гонадотоксическое действие), четвертичные пиридиновые производные — на гормональную активность.

Преобладающими последствиями токсического действия ингибиторов являются нарушение тканевого дыхания, а также нарушение белкового и углеводно-фосфорного обмена.

Консервационные составы, топлива и ГСМ обладают токсикологическими свойствами. Авиационные керосины и бензины относятся к веществам, поражающим центральную нервную систему. Они вызывают вегетативные расстройства, общую слабость, потерю сознания, возможна

Таблица 59.4

Параметры токсиметрии ингибиторов коррозии металлов

Вещество	Характер действия на организм Метод индикации вещества в воздухе
Амины полиметиленового ряда	
ЦГА	Оказывает местное прижигающее действие. Метгемоглибинообразователь, возможно развитие хронического отравления Индикация: метод — колориметрический, чувствительность 10 мкг в анализируемом объеме раствора. Опасно при поступлении через кожу
ХЦА	Обладает местными раздражающими и кожно-резорбтивными свойствами. Метгемоглибинообразователь, возможно развитие хронического отравления Индикация: метод — колориметрический, чувствительность 10 мкг в анализируемом растворе
М-1	ХЦА — опасно при поступлении через кожу Характер действия аналогичен ХЦА Индикация: метод — колориметрический, чувствительность 10 мкг в анализируемом объеме. Метод — хроматографический (в тонком слое), чувствительность 2 мкг в анализируемом объеме раствора
МСДА	То же. Индикация: метод — колориметрический, чувствительность 10 мкг в анализируемом объеме раствора
НДА	Обладает кожно-резорбтивными свойствами. Метгемоглибинообразователь, возможно развитие острого и хронического отравления. Опасно при поступлении через кожу Индикация: метод — хроматографии в тонком слое, чувствительность 1 мкг в анализируемом объеме раствора. Метод — колориметрический, чувствительность 1 мкг в анализируемом объеме раствора
ДА	Действие — то же Индикация: метод — колориметрический, чувствительность 1 мкг в анализируемом объеме раствора
В-30	Действие — то же Индикация: метод — массовый (гравиметрический)
БЦ; Ц-1; Ц-2; Ц-3; Ц-4	Действие — то же Индикация: метод — колориметрический, чувствительность 10 мкг в анализируемом объеме раствора

Вещество	Характер действия на организм Метод индикации вещества в воздухе
Производные фенола	
Смесь ортонитрофенолята гексаметиленимина (ОНФГМИ) с динитрорезорцином гексаметиленимина (ДНРГМИ); ТПИ-3 Ортонитрофенолят гексаметиленимина (ОНФГМИ) с динитрофенолятом триэтиленаминна (ДФТЭА); ТПИ-1 Динитрофенолят (ТПИ-4) Ортонитрофенолят гексаметиленимина (ОНФГМИ)	Обладает слабыми раздражающими свойствами. Возможно развитие хронического отравления То же То же Возможно развитие хронического отравления Индикация: метод — колориметрический; чувствительность 1 мкг ОНФГМИ в анализируемом объеме раствора
Ингибиторы коррозии для двухфазных систем	
1-Аминоэтил-2-алкенилимидазолин (ТАЛ-2) 1-Аминоэтил-2-алкенилимидазолин (ИКБ-2-2) жирных кислот талового масла 1-Аминоэтил-2-алкенилимидазолин параформа и промышленных алкилфенолов (ТАЛ-3) Родонистая соль замещенного аммония ОР-2	Обладает кожно-резорбтивными и раздражающими свойствами. Возможно развитие хронического отравления Обладает кожно-резорбтивными свойствами. Возможно развитие хронического отравления То же »
Аминоспирты	
МЭА	Обладает выраженными раздражающими и кожно-резорбтивными свойствами; возможно развитие острого и хронического отравления. Индикация: метод — колориметрический, чувствительность 1 мкг в анализируемом объеме раствора

Продолжение табл. 59.4

Вещество	Характер действия на организм Метод индикации вещества в воздухе
Октадециламин ОДА	Действие — то же Индикация: метод — колориметрический, чувствительность 10 мкг в анализируемом объеме раствора. При хроматографии (в тонком слое) чувствительность 2 мкг в анализируемом объеме раствора
Бензоат МЭЛ	Действие — то же Индикация: метод — колориметрический и хроматографический (в тонком слое), чувствительность 1 мкг в анализируемом объеме раствора
1,2,3-Бензотриазол БТА	Производные азота Возможно развитие хронического отравления. Индикация: метод — хроматографический (в тонком слое), чувствительность 2 мкг в анализируемом объеме раствора
5-Метилбензотриазол 5-метил БТА	Раздражают слизистую оболочку глаз и кожу, возможно развитие хронического отравления
Ингибиторы коррозии для кислых сред	
Уротропин + хлористый бензил ПКУ-3; ПКУ-М; ПКУ-3У; ПКУ-1	Обладают раздражающими свойствами, возможно развитие хронического отравления, опасно при поступлении через кожу
Продукт конденсации уротропина и дихлорэтана (ПКД)	Раздражает слизистую оболочку глаз, обладает кожно-резорбтивными свойствами
Алкиламинометильное производное тиомочевины КПИ-14	Влияет на функцию щитовидной железы. Обладает кожно-резорбтивными свойствами
Пиридиновые производные КПИ-9К, КПИ-3М, КПИ-19	Обладают раздражающими и кожно-резорбтивными свойствами. Возможно развитие хронического отравления
Хлористая соль замещенного аммония ХОСП-10	Обладает кожно-резорбтивными свойствами. Возможно развитие хронического отравления

липидная пневмония. При попадании на кожу топлива обезвоживают ее, вызывают растрескивание, дерматиты. К сильным нервно-паралитическим ядам относится метанол, входящий в состав жидкостей ТГФ-М и И-М.

Токсикологические свойства топлив и углеводородов,
правила обращения с ними

Нефте-продукты	ПДК, мг/м ³	Признаки отравления	Меры защиты
Авиационные керосины	300	Головная боль, сонливость, шум в ушах, нарушение пищеварения, раздражение верхних дыхательных путей, боли в области сердца, общая слабость, головокружение	При работе с высокими концентрациями шланговые противогазы ПШ-5, ДПА-5 и др.; при значительных проливах топлива на одежду сменить ее и принять горячий душ
Топливо Т-2 и бензин Б-70	300	Головная боль, кашель, раздражение слизистой оболочки, вялость, понижение артериального давления, озноб при концентрациях выше ПДК (например при зачистке резервуаров), полный упадок сердечной деятельности, резкая одышка, в тяжелых случаях возможен летальный исход	Спецодежда, защита рук мазями (например, тальк 21 % + крахмал 14,1 % + глицерин 14,1 % + минеральное масло 9,4 % + желатин 1,9 % + борная кислота 1,9 % + вода 37,6 % + паста ПМ-1)
Парафиновые углеводороды	300	При обычных условиях малотоксичны и вызывают отравление лишь в концентрациях, снижающих нормальное содержание кислорода в воздухе	
Олефиновые углеводороды	50	Отравление при очень высоких концентрациях (в несколько десятков процентов)	
Ароматические углеводороды (бензол, изопропилбензол)	5 ... 50	Нарушение работы кровеносных органов, лейкемия	

В результате однократного воздействия на организм токсичных веществ в высоких концентрациях возможны острые отравления. При длительном систематическом

воздействии веществ в малых дозах возникают хронические отравления. При хронических отравлениях существенное значение имеет способность веществ накапливаться в организме. Острые отравления возникают при попадании топлив внутрь организма. Характерные признаки отравления, ПДК и основные требования по безопасности приведены в табл. 59.5 [9].

Топлива Т-1, ТС-1, РТ, Т-6, авиационные керосины, неэтилированный бензин Б-70 по токсичности относятся к 4-му классу — малоопасных веществ (ГОСТ 12.1.007—76). При работе с этими веществами следует руководствоваться требованиями ГОСТ 12.3.002—75. Все работы по подготовке поверхности, нанесению средств защиты и расконсервации необходимо проводить при принудительной вентиляции (местной и общей приточно-вытяжной) в соответствии с требованиями ГОСТ 12.4.009—75. Все лица, занятые подготовкой поверхностей, консервацией и расконсервацией, должны быть допущены к самостоятельной работе лишь после прохождения обучения, инструктажа, проверки знаний правил техники безопасности. Непосредственно работающие со средствами консервации должны пользоваться спецодеждой, резиновыми или биологическими перчатками, прорезиненными передниками, головными уборами.

При попадании смазочных материалов или органических растворителей на слизистые оболочки или кожу необходимо эти места обработать 1 %-ным раствором гипосульфита натрия с последующей промывкой чистой водой или водой с мылом.

На технологических участках должны быть установлены знаки безопасности в соответствии с ГОСТ 12.4.026—76.

59.3. Меры безопасности при нанесении покрытий

Применяемые при противокоррозионных работах вещества и химикаты в большинстве случаев вредно действуют на организм человека, особенно если они попадают в желудок или вдыхаются в виде газов, паров и пыли. Поэтому необходимо строго соблюдать правила техники безопасности [3, 6].

К проведению противокоррозионных работ допускаются лица, прошедшие предварительный медицинский осмотр, инструктаж по технике безопасности и соответствующее обучение. Категорически запрещается прием пищи и курение в местах производства противокоррозионных работ. При работе с кислотами, щелочами, пассивирующими растворами, смывками, моющими составами, модификаторами ржавчины, маслорастворимыми присадками, хлорированными углеводородами должны приниматься меры, исключающие попадание этих веществ в дыхательные органы, на открытые участки тела и слизистые оболочки. Лица, выполняющие противокоррозионные работы, должны обеспечиваться спецодеждой. Перечень средств индивидуальной защиты, необходимых при выполнении определенных работ, приведен в табл. 59.6.

Для помещений, где выполняют дробеструйную, гидроабразивную и дробеметную очистку, обезжиривание органическими растворителями, химическую и электрохимическую обработку, горячее цинкование, консервацию, лакокрасочные и моечные работы, должна предусматриваться приточно-вытяжная вентиляция, которая обеспечивает удаление вредных примесей до концентраций, не превышающих нормы. Очистку дробью и металлическим песком проводят в помещениях и на установках, изолированных от других производственных участков.

Все операции, связанные с противокоррозионным техническим обслуживанием и работами по устранению неисправностей, выполняют после полной остановки машин.

Во время работы моечных установок, а также установок для нанесения лакокрасочных и других противокоррозионных покрытий необходимо следить за показаниями манометров.

Для выполнения работ, связанных с применением электрического тока, должны предусматриваться специальные защитные средства: шланги и дорожки, изолирующие подставки, коврики, инструмент с изолированными ручками, галоши.

Кожу рук от воздействия кислот, органических растворителей, нефтепродуктов и лакокрасочных материалов рекомендуется предохранять защитными пастами и

Таблица 59.6

Средства индивидуальной защиты

Вид работы	Средство индивидуальной защиты
Паровоздушная очистка машин	Комбинезон, прорезиненный фартук, резиновые сапоги, перчатки и респиратор
Окраска окунанием	Хлопчатобумажный комбинезон, кожаные ботинки, прорезиненный с нагрудником фартук, комбинированные рукавицы и защитные очки
Нанесение порошковых полимерных покрытий (напыление)	Противопылевые респираторы типа ШБ-1, «Лепесток», ПРБ-5, Ф-46К, Ф-57, комбинезон, брезентовые рукавицы, очки
Работа со смолами и отвердителями	Мазь для рук, хлопчатобумажный халат с фартуком, нарукавниками, колпаком, с резиновыми или полиэтиленовыми перчатками
Удаление остатков ядохимикатов с опрыскивателей и опылителей	Комбинезон с прорезиненным фартуком, резиновые перчатки, сапоги, защитные очки, респиратор РУ-60 с фильтрами А и В
Консервация с применением хроматов, нитратов, нитритуротропиновой смеси	Халат или костюм, прорезиненный фартук, резиновые перчатки, специальный головной убор
Электрометаллизация	Очки с цветными стеклами, противошумные наушники
Гидроабразивная очистка	Спецодежда из пыленепроницаемой ткани, скафандр с подачей свежего воздуха для дыхания
Очистка поверхности вручную с применением металлических щеток	Респираторы, защитные очки
Нанесение модификаторов ржавчины с применением распылителей	Защитная мазь для рук, комбинезон, рукавицы с нарукавниками, валяная, резиновая обувь или обувь на войлочной подошве; респиратор, защитные очки
Нанесение электрохимических покрытий (работа с кислотами, щелочами)	Защитные очки, резиновый фартук

мазями (табл. 59.7), перед нанесением которых руки следует вымыть теплой водой с мылом и насухо вытереть. Затем небольшое количество пасты растирают между ладонями до разжижения, распределяя ее по всей поверхности кисти. По окончании работ руки моют с мылом.

При работе с цианистыми электролитами и солями вследствие их большой ядовитости соблюдают особые меры предосторожности: к работе на ваннах допускаются лица, прошедшие дополнительный инструктаж; в местах хранения цианистых веществ не разрешается хранить кислоты, а на участках цианистых ванн нежелательно устанавливать кислые ванны (меднения, цинкования и др.); категорически запрещается принимать пищу, воду и курить в помещениях, где имеются ванны; перед едой, курением и пользованием туалетом необходимо снять спецодежду, промыть руки раствором сернокислого железа и затем тщательно вымыть их теплой водой с мылом; спецодежду работающих с цианистыми ваннами следует хранить отдельно от общей спецодежды и личной одежды; лица, имеющие повреждения кожи на руках, к работе не допускаются; отработанные цианистые растворы и сточные воды, содержащие цианиды, должны обезвреживаться в специальных емкостях путем обработки сильными окислителями (гипохлоритами), после чего стоки могут направляться в общий нейтрализатор электрохимического участка. При малых объемах сточных вод их следует обезвредить раствором сернокислого железа.

При работе с кислотами и щелочами растворы готовят при включенной вентиляции; для защиты глаз от случайного попадания брызг кислоты пользуются очками; при работе у ванн надевают резиновый фартук; для приготовления растворов кислоту добавляют в холодную воду небольшими порциями при перемешивании; немедленно смывают случайно пролитую кислоту водопроводной водой, а остатки ее нейтрализуют кальцинированной содой или известью; пролитую щелочь смывают водой; периодически перемешивают раствор во время разогрева ванны щелочного оксидирования.

При работе на моечных машинах нельзя превышать указанную в технических данных грузоподъемность. Сборочные единицы укладывают таким образом, чтобы в их углублениях и полостях не скапливалась моющая жид-

Таблица 59.7

Защитные пасты и мази

Паста мазь	Характер работы	Состав, %
ХИОТ-6	С каменноугольными маслами, нефтепродуктами, органическими растворителями, ЛКП и щелочными растворами	Желатин 2 ... 3, крахмал 4 ... 6, глицерин 70 ... 75, жидкость Бу-рова 18 ... 22
Мазь Селиско- го	С органическими растворителями, маслами, ЛКП	Желатин 1,5 ... 2,5, вода 35 ... 40, тальк 20 ... 23, крахмал 13 ... 15, глицерин 13 ... 15, растительное или минеральное масло 8 ... 10, бензойная или борная кислота 1,5 ... 2,5
«Ялот»	С нефтепродуктами, органическими растворителями, лаками, красками, смолами	Мыло ядровое 35 ... 45, вода 35 ... 45, касторовое масло 15 ... 25, тальк 1 ... 1,5
Мазь «Миколан» ИЭР-1	С органическими растворителями и маслами	Ланолин 8 ... 12, мыло хозяйственное 8 ... 12, каолин 25 ... 35, вода 40 ... 60
Цинко- стеарат- ная мазь Вариант № 2 мази	С водными растворами кислот, щелочей и солей	Мыло натриевое 10 ... 15, глицерин 8 ... 12, каолин 35 ... 45, вода 36 ... 40
Цинко- стеарат- ная мазь Вариант № 2 мази	То же	Окись цинка 2 ... 4, стеарин 10 ... 14, растительное масло 80 ... 90
Паста ПМ-1	С керосином, дизельным топливом, другими нефтепродуктами	Ланолин 4 ... 6, стеарин 4 ... 8, окись цинка 1 ... 3, отдушка 1 ... 2, растительное или минеральное масло 30 ... 40, вода — остальное
«Биологические перчатки» — паста	С органическими растворителями	Крахмал 13 ... 15, каолин 8 ... 12, тальк 6 ... 10, желатин 1 ... 3, глицерин 10 ... 15, вазелиновое масло 5 ... 10, салициловая кислота 0,1 ... 0,5, этиловый спирт 1,5 ... 2, вода — остальное
«Биологические перчатки» — паста	С органическими растворителями	Казеин 15 ... 20, глицерин 18 ... 20, этиловый спирт 55 ... 60, 25 %-ный раствор гидрата окиси аммония или каолин 35 ... 45, глицерин 8 ... 12, натриевое мыло 4 ... 8, вода 40 ... 48

кость, а при вращении стола они не выпадали из установки. Техническое обслуживание и ремонт моечных машин и установок проводят только после отключения всех электродвигателей от сети и вывешивании на пусковых устройствах предупредительных табличек. Двери моечной камеры открывают не ранее чем через 2 ... 3 мин после окончания мойки и включения вентиляции.

Спускать загрязненный раствор из баков и отстойников моечных машин следует только после охлаждения его до 40 ... 50 °С.

При обработке металлических поверхностей модификаторами ржавчины, в состав которых входит ортофосфорная кислота, необходимо соблюдать те же меры предосторожности, что и при работе со всеми кислотами.

При электрометаллизации оператор должен защищать глаза от действия света очками с цветными стеклами, а уши — противошумными наушниками.

Лакокрасочные материалы в процессе окрасочных работ перемешивают только деревянными веслами.

На участке, где выполняют окрасочные работы, нельзя хранить лакокрасочные материалы в количестве, превышающем сменную потребность.

В случае приготовления лакокрасочных материалов на открытом воздухе необходимо находиться с наветренной стороны.

Емкости с лакокрасочными материалами, растворителями и другими веществами, применяемыми при противокоррозионных работах, должны иметь отчетливые и точные надписи, а тара должна герметично закрываться.

На участках противокоррозионных работ предусматривают аптечки с набором медикаментов и перевязочных средств для оказания первой (доврачебной) помощи при несчастных случаях. На видных местах вывешивают плакаты с правилами оказания первой помощи.

При работе с электролитами в условиях электрохимических производств наибольшую опасность для человека представляют ионы тяжелых металлов [1, 4]. Они нарушают работу кальмодулина — основного регулятора жизнедеятельности организма, проникая в клетки организма. Токсикологическое действие металлов сводится к стимулированию наследственных болезней, сердечно-сосудистых растройств, рака, умственной неполноцен-

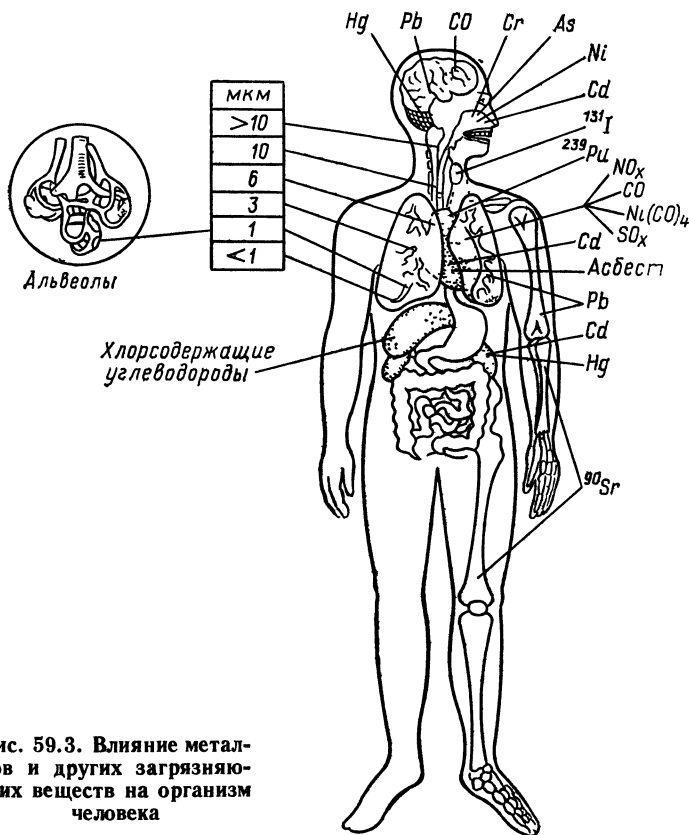


Рис. 59.3. Влияние металлов и других загрязняющих веществ на организм человека

ности, параличу, эпилепсии и другим заболеваниям (рис. 59.3).

Роль фактора загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами в последние годы значительно возросла и, вероятно, удвоится вследствие бурного развития электрохимических производств к 2000 г. (рис. 59.4) [2]. Поэтому следует применять прогрессивные технологии нанесения металлопокрытий, минуя перевод последних в водорастворимое ионное состояние (плазменные, пламенные, диффузионные и другие методы). Однако электрохимические методы нанесения покрытий продолжают широко применяться и поэтому необходимо совершенство-

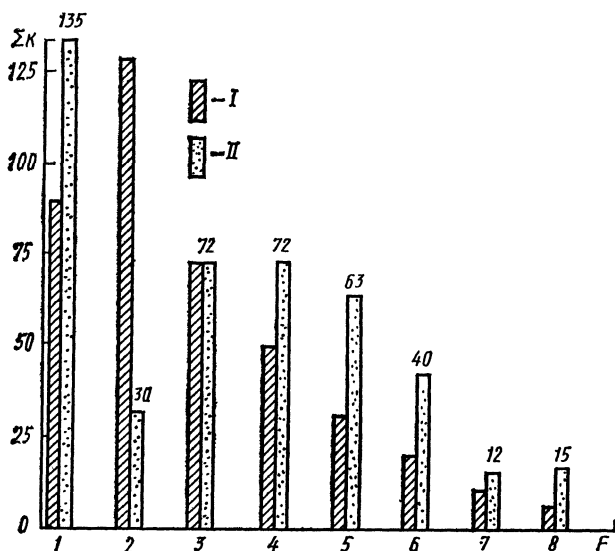


Рис. 59.4. Относительное изменение влияния факторов загрязнения среды в период от 1975 до 1995 г. (ΣK — суммарный индекс Корте [2]; F — фактор загрязнения среды):

1 — тяжелые металлы; 2 — пестициды; 3 — кислые дожди; 4 — потери нефти; 5 — химические удобрения; 6 — радиоактивные отходы; 7 — CO_2 ; 8 — шумы; I — состояние в 1975 г.; II — прогноз на 1995 г.

вать их технологию и предотвращать попадание ионов тяжелых металлов в сточные воды. Основной путь — это создание замкнутых циклов водооборотных систем.

При соблюдении общих норм и требований безопасности в производстве электрохимических покрытий необходимо также использовать более надежные и прогрессивные методы контроля за состоянием воздушной среды помещений; более современные технологии и более современное оборудование, исключающее воздействие и контакт человека с токсичными и вредными веществами данного производства. Особое внимание обращают на хранение и транспортировку ядохимикатов.

При работе с хлорированными углеводородами (трихлорэтилен, фреон и др.) оборудуют индивидуальную приточно-вытяжную вентиляцию. Ванны с цианистыми и цианидферритными электролитами должны оборудоваться двусторонней бортовой вентиляцией и блоки-

Таблица 59.8

**Предельно допустимые концентрации примесей в воздухе
заводских помещений**

Вещество	Концентрация, мг/л	Вещество	Концентрация, мг/л
Цианистый водород	$3 \cdot 10^{-4}$	Оксиды азота	$5 \cdot 10^{-3}$
Хромовый ангидрид	$1 \cdot 10^{-4}$	Свинец и его соединения	$1 \cdot 10^{-5}$
Оксись углерода	$2 \cdot 10^{-2}$	Ртуть металлическая	$1 \cdot 10^{-5}$
Оксись этилена	$1 \cdot 10^{-3}$	Мышьяковистый водород	$3 \cdot 10^{-4}$
Хлористый водород	$5 \cdot 10^{-4}$	Бензин	$1 \cdot 10^{-1}$
Серная кислота	$2 \cdot 10^{-3}$	Спирт метиловый	$5 \cdot 10^{-2}$
Азотная кислота	$2 \cdot 10^{-3}$	Аммиак	$2 \cdot 10^{-2}$
Сероводород	$5 \cdot 10^{-3}$	Анилин, толуидин	$3 \cdot 10^{-3}$

ровкой, сообщающей об ее отключении. Растворы с цианидами готовят в изолированном помещении с обособленной вентиляцией и такими средствами безопасности, как шланговый противогаз, сигнализация, блокировка и т. д. Работающие с цианидами обязаны находиться на рабочем месте в шланговом противогазе. Ванны с цианистыми и кислыми электролитами обеспечиваются отдельной вентиляцией. Для ванн с большим количеством вредных газов помимо оборудования бортовых отсосов предусматривают установку ванн в вытяжные шкафы. При укрытии зеркала ванны поплавками или пеной местную вентиляцию не устанавливают. С целью уменьшения уноса электролита в вентиляционные каналы в раствор вводят специальное средство «Хромин» или зеркало электролита покрывают пенопластом.

При работе с растворителями не следует допускать искрообразования и накопления статического электричества, а также близкого контакта с электро- и теплоносителями.

В табл. 59.8 приведены ПДК наиболее распространенных примесей воздуха заводских помещений.

При наличии в воздухе нескольких вредных веществ их суммарная концентрация не должна превышать допустимого значения для более вредного соединения.

59.4. Токсикологические аспекты защиты от биоповреждений

Воздействие биовредителей на материалы техники и сооружений многообразно (рис. 59.5).

Оценивая экологические и токсикологические последствия микробного разрушения материалов и применения средств защиты, следует отметить следующие факторы, отрицательно влияющие на здоровье человека и на окружающую среду:

патогенность биофактора;

токсичность клеток биофактора или продуктов его метаболизма;

аллергенная активность клеток биофактора и продуктов его метаболизма;

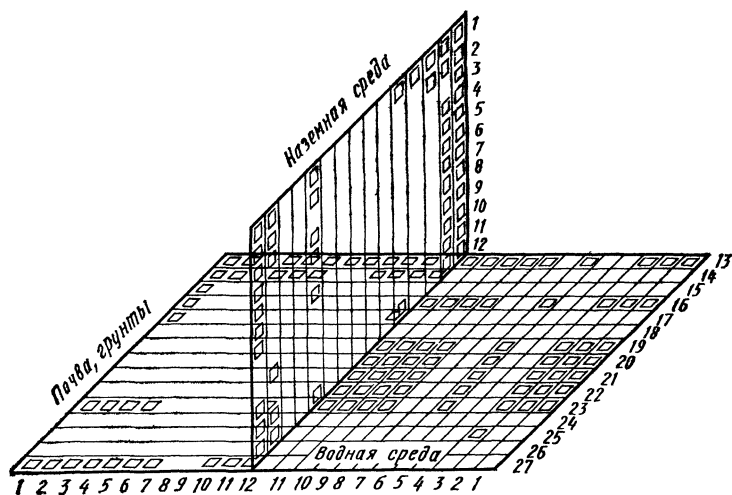


Рис. 59.5. Живые организмы-биофакторы и повреждаемые ими материалы и изделия в разных средах [10]:

1 — кирпич, камень, здания, сооружения; 2 — древесина и изделия из нее; 3 — металл и металлоизделия; 4 — бумага, документы, фото, книги; 5 — музейные коллекции; 6 — краски, клей; 7 — кожи, шерсть, одежда, обувь; 8 — нефть, нефтепродукты; 9 — стекло, силикаты, оптика; 10 — пластмассы, полимеры, резины; 11 — радио- и электрооборудование; 12 — транспорт, дорожные покрытия; 13 — бактерии; 14 — грибы; 15 — лишайники; 16 — водоросли; 17 — высшие растения; 18 — простейшие; 19 — кишечнополостные; 20 — черви; 21 — мшанки; 22 — моллюски; 23 — членистоногие; 24 — иглокожие; 25 — рыбы; 26 — птицы; 27 — млекопитающие

токсичность, аллергенное, мутагенное действие продуктов разрушения материалов (в особенности полимеров и нефтепродуктов);

токсичность, аллергенное, мутагенное действие средств защиты от биоповреждений и биокоррозии.

Некоторые микроорганизмы, вызывающие повреждение материалов, являются патогенными или токсичными.

Непатогенные виды грибов могут выделять биологически активные вещества, вредно действующие на человека, вызывающие токсикозы и аллергию.

Помимо грибов на полимерных материалах могут развиваться бактерии, в том числе патогенные или условно-патогенные — стафилококки, псевдомонады, дифтероиды и другие представители нормальной микрофлоры человека.

Возможность контакта с микроорганизмами, продуктами их метаболизма и продуктами биодеструкции материалов приобретает особенное значение в герметически замкнутых помещениях. Микробные клетки и вредные продукты их жизнедеятельности могут поступать в организм ингаляционным путем, попадать на кожные покровы и слизистые оболочки, загрязнять продукты питания и питьевую воду.

Среди микроорганизмов, разлагающих нефтепродукты, имеются виды, близкие к патогенным. Микробактерии, считающиеся сапрофитными, способны вызывать кожные заболевания.

С учетом возможной патогенности микроорганизмов необходимы следующие меры предосторожности: к работе не допускаются лица с поражениями открытых участков кожи и хроническими заболеваниями дыхательных путей; работающий должен быть обеспечен халатом, шапочкой, резиновыми перчатками, передником, полотенцем и респиратором. Спецодежду каждые 10 сут подвергают дезинфекции и хранят в закрытых шкафах.

В помещениях, где проводят работы, необходима ежедневная влажная уборка с дезинфицирующими средствами. Два раза в день проводят облучение помещения ртутно-кварцевыми (бактерицидными) лампами. Все приборы и оборудование, допускающее облучение ультрафиолетовыми лучами, облучают в течение 20 мин после

предварительной влажной уборки с дезинфицирующими средствами. Мелкий инструмент, микроскоп и рабочий столик протирают спиртом.

Изделия с биоповреждениями дезинфицируют, промывают или протирают раствором фенола или формальдегида, или 10 %-ным раствором перекиси водорода. Оптические детали протирают спиртом. Если не нарушаются работоспособность изделия и его внешний вид, допускается прогрев $8_{\pm 2}$ ч (при температурах, безопасных для данного изделия). Образцы, не представляющие материальной ценности и обильно заросшие грибами, после дезинфекции подлежат уничтожению.

Микроорганизмы и частицы в топливах и других жидкостях можно удалять фильтрацией через мембранные фильтры с размером пор 0,35 ... 0,45 мкм. Характеристика таких фильтров и устройств приведена в табл. 59.9.

Участки, на которых производятся работы с биоцидами (фунгицидами), должны быть изолированы от других производственных процессов, а также оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией. Светильники этих участков, обеспечивающие нормальную освещенность помещения, должны быть выполнены во взрывозащищенном исполнении.

В целях проверки эффективности вентиляции и состояния воздушной среды необходимо проводить систематический анализ воздушной среды на рабочих местах. Результаты измерений состояния воздушной среды должны заноситься в паспорт санитарно-технического состояния условий труда в цехе, на участке, в помещении, а в специальный журнал должны заноситься данные о состоянии вентиляционной установки.

На участках работы с фунгицидами ПДК веществ в рабочей зоне, а также температура, влажность и подвижность воздуха не должны превышать норм, установленных Министерством здравоохранения СССР, санитарных норм проектирования промышленных предприятий, утвержденных Госстроем СССР, и ГОСТ 12.1.005—76.

Механизация и автоматизация процессов, исключение непосредственного контакта с используемыми веществами являются основными условиями безопасности проводимых работ.

Таблица 59.9

Характеристика фильтров, фильтропакетов, фильтрующих чехлов и фильтров-сепараторов

Показатели	ТФ-1М; ТФ4-35; 39СК	ТФ4-150-200К	8Д2966, 063	ФЭП-10	ФГН-60 (60М)	ФГН-120 (120М)	Фильтры-сепараторы СТ-500-2 (3)
Пропускная способность, м ³ /ч	15	30	30	60	60	120	30
Тонкость фильтрования, мкм	15 ... 20	15 ... 20	5 ... 8	5 ... 7	15 ... 20	15 ... 20	20 ... 40
Рабочее давление, МПа	0,2	0,4	0,4	До 1,6	0,8	1,6	0,5
Перепад давлений на фильтре, МПа							
с новым фильтроэлементом	0,02 ... 0,04	0,02 ... 0,04	0,02 ... 0,04	0,02 ... 0,04	0,05	0,05	0,03
максимально допустимый	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Фильтрующий материал	Фильтр-сванбой с капроном	Капрон	Бумага АФБ-1К и бумага АФБ-5	Фторопласт	Нетканый материал	материал	Фильтр-сванбой, смесь волокон хлопка и капрона
Примерный ресурс работы фильтроэлементов до замены или промывки, ч	250	350	2500	—	400	800	

Лица, обслуживающие участки работ с фунгицидами, должны быть осведомлены о степени ядовитости применяемых веществ, а также о мерах оказания первой медицинской помощи при несчастных случаях.

Принимаемые на работу и работающий обслуживающий персонал должны проходить предварительный и периодический осмотр в соответствии с положениями, утвержденными Министерством здравоохранения СССР.

К самостоятельной работе следует допускать лиц только после прохождения обучения, инструктажа, проверки знаний правил техники безопасности труда и пожарной безопасности.

Участки, на которых производится работа с фунгицидами, должны быть обеспечены средствами пожаротушения.

В помещении, на видном месте, должна находиться аптечка с медикаментами для оказания первой помощи при несчастных случаях.

Обслуживающий персонал должен пользоваться индивидуальными средствами защиты (халатами, шапочками или косынками, передниками, перчатками, защитными очками).

При работе с биоцидами необходимо пользоваться респираторами или плотными марлевыми повязками.

Смена спецодежды должна проводиться не реже одного раза в неделю, а стирка ее в прачечных — отдельно от других видов одежды.

После окончания работы и перед принятием пищи необходимо вымыть лицо и руки с мылом, прополоскать рот чистой водой.

При попадании фунгицида на слизистую оболочку глаз необходимо немедленно промыть их 1 %-ным раствором гипосульфита натрия, а затем водой.

Раствор гипосульфита натрия должен храниться в закрытом сосуде вблизи рабочих мест.

При работе с фунгицидами запрещается: работать без спецодежды; применять их не по назначению; хранить в открытом виде; принимать пищу в спецодежде, в которой проводятся работы; курить и принимать пищу в помещениях, где производятся операции по защите изделий и хранение фунгицидов; допускать к работе лиц, предрасположенных к кожным заболеваниям.

59.5. Противопожарные меры безопасности

При выполнении подготовительных и окрасочных работ пожароопасность представляют все применяемые в машиностроении лакокрасочные материалы, растворители и разбавители. Пары многих растворителей при определенной концентрации в воздухе и при наличии источников огня могут взорваться (табл. 59.10 и 59.11) [3].

Подготовку лакокрасочных материалов, обезжиривание поверхностей и окраску проводят только в помещениях, оборудованных приточно-вытяжной вентиляцией с кратностью обмена воздуха, которая обеспечивает удаление выделяющихся паров растворителей. Камеры электроокраски, установки окунания и струйного облива оборудуют системами автоматического пожаротушения.

Арматура для электроламп освещения должна быть герметичной и взрывобезопасной. Электровыключатели и рубильники устанавливают вне помещения для окрасочных работ в закрытых шкафах.

Все окрашиваемые изделия или их агрегаты заземляют во избежание возгорания от статического электричества.

Запрещается наносить полиэфирные лаки в одной распылительной камере с нитролаками. Оседающие в вентиляционных трубах частички нитролаковой пленки могут загореться от тепла, выделяемого при образовании пленок полиэфирных лаков, попадающих в этот же воздухопровод.

Таблица 59.10

Предельно допустимые концентрации паров и аэрозолей растворителей

Вещество	ПДК, мг/л ³	Вещество	ПДК, мг/л ³
Ацетон	$2 \cdot 10^{-1}$	Скипидар	$3 \cdot 10^{-1}$
Бутилацетат	$2 \cdot 10^{-1}$	Сольвент	$1 \cdot 10^{-1}$
Бутиловый спирт	$2 \cdot 10^{-1}$	Толуол	$5 \cdot 10^{-2}$
Гексаметилендиамин	$1 \cdot 10^{-3}$	Трихлорэтилен	$1 \cdot 10^{-2}$
Красочная пыль, не содержащая свинцовых соединений	5	Уайт-спирит	$3 \cdot 10^{-1}$
Ксилол	$5 \cdot 10^{-2}$	Этиловый спирт	1
Метилэтилкетон	$2 \cdot 10^{-1}$	Этилацетат	$2 \cdot 10^{-1}$
		Циклогексанон	$1 \cdot 10^{-2}$
		Этилцеллозоль	$2 \cdot 10^{-1}$

Температуры вспышки и пределы воспламенения
некоторых растворителей

Вещество	Температура вспышки, °С	Предел воспламенения			
		% по объему		мг/м³	
		нижний	верхний	нижний	верхний
Ацетон	-18	2,20	13,00	52,00	310,00
Бутилацетат	+29	2,27	14,60	107,59	696,78
Бутиловый спирт	+34	1,52	7,90	46,12	230,73
Ксилол	+29	0,93	4,50	39,25	195,16
Скипидар	+34	0,80	—	45,00	—
Сольвент каменно- угольный	+36	1,30	8,00	—	—
Растворитель № 646	-7	1,87	—	60,20	—
» № 648	+13	1,65	—	57,50	—
» Р-4	+7	1,65	—	48,00	—
» Р-5	-1	1,83	—	59,60	—
Толуол	+4	1,30	6,70	49,00	250,00
Уайт-спирит	+35	1,40	74,00	—	—
Циклогексанон	+40	0,92	3,78	36,73	138,52
Этиловый спирт	+13	3,60	19,00	68,00	340,00

Не разрешается готовить лакокрасочные материалы, проводить обезжиривание, смывку старых покрытий, окраску вблизи открытых источников огня. Вблизи окрашиваемых или свежеекрашенных поверхностей нельзя выполнять сварочные работы, курить, зажигать спички и др.

Салфетки ветошь, пропитанные лаками, эмалями (особенно масляными и алкидными) и растворителями, необходимо складывать в закрытые ящики и уничтожать. При хранении они могут самовоспламениться. Курить в малярном цехе или отделении, в местах хранения лакокрасочных материалов и при их транспортировке запрещается.

Во избежание взрыва бачки и бидоны, в которых находятся или находились лакокрасочные материалы, нельзя освещать внутри спичками и другими источниками огня, а также электросветильниками открытого типа.

Не разрешается нагревать лаки, краски, эмали на открытом огне, так как это может привести к пожару.

Запрещается открывать банки с лакокрасочными материалами инструментом, который может образовать искры. Вскрывать металлическую тару следует медным или

латунным инструментом. Перемешивать лакокрасочные материалы можно только деревянными или из алюминиевых сплавов лопатками и пневматическими мешалками.

Статическое электричество может накапливаться при транспортировании органических неэлектропроводных сред, сыпучих материалов, в результате трения.

Рекомендуются следующие меры защиты от статического электричества: заземление металлических фланцев, вентиляей, измерительных устройств; применение полимерных оболочек с электропроводящим наполнителем, например сажей; применение защитных оболочек из металлической фольги, проволоки или термопласта, нанесенного на фольгу.

При средней влажности воздуха и удельном электрическом сопротивлении стекла 10^{11} Ом·м защита не требуется, если в окружающем воздухе отсутствуют взрывоопасные газы, пары, жидкости.

При транспортировании по трубопроводам жидкостей со скоростью 1 м/с опасные заряды не возникают. В опасных зонах для стеклянных труб и аппаратов рекомендовано использовать фланцы из диэлектрических материалов.

Список литературы

1. Дубинин Н. П., Пашин Ю. В. Мутагенез и окружающая среда М.: Наука, 1978. 46 с.
2. Зайцев В. А., Макаров С. В., Будрейко Е. Н. Основы создания безотходного производства//Решение экологических проблем электрохимической обработки. Уфа: НТО. 1985, С. 3—5.
3. Кондратьев Е. Т. Прогрессивные способы защиты сельскохозяйственной техники от коррозии. М.: Агрпромиздат, 1985. 64 с.
4. Мельников П. С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении. М.: Машиностроение, 1979. 210 с.
5. Методические рекомендации по оптимизации условий труда работающих с ингибиторами коррозии металлов. Киев: Минздрав УССР. 1984. 17 с.
6. Михайлова А. А., Игнатьев Р. А. Противокоррозионная защита сельскохозяйственной техники: Справочник. М.: Россельхозиздат, 1981 256 с
7. Охрана окружающей среды/С. А. Брылов, Л. Г. Грабчак, В. И. Комашенко и др. М.: Высшая школа. 1985. 269 с.
8. Паустовская В. В. Токсикология ингибиторов коррозии металлов и гигиена труда при работе с ними. Киев, 1982. 27 с.
9. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив: Справочник/Н. Ф. Дубовкин, В. Г. Маланичев, Ю. П. Массур, Е. П. Федоров. М.: Химия, 1985. 240 с.
10. Экологические основы защиты от биоповреждений//Под ред. Ю. П. Нюкца, М.: Наука, 1985 С. 8—21.

Глава 60

Оценка технической целесообразности, экономической эффективности мероприятий по совершенствованию защиты машин, оборудования и сооружений

60.1. Оценка технико-экономической эффективности методов защиты конструкций от факторов среды

Реализуемость мероприятий по повышению стойкости материалов, покрытий к факторам среды и защищенности от коррозии, старения и биоповреждений металлоконструкций в целом определяется технической, экологической целесообразностью и экономической эффективностью.

Техническую целесообразность можно оценить с помощью модели $C = nk_i$, где $i = 1, 2, \dots, n$. Применительно к защитным покрытиям это весьма жесткая оценка. Например, при $i = 5$ и значении каждого $k = 0,9$ получаем $C = 0,59$. Кроме того, здесь не учитывается весомость коэффициентов [3]. Для оценки технической целесообразности методов защиты от биоповреждений предлагается использовать следующую модель [2]:

$$C = n^{-1} \sum k_i a_i,$$

где k_1 — коэффициент сложности (технологичности) выбранного метода; k_2 — коэффициент безопасности (токсичности) применяемого средства защиты; k_3 — коэффициент доступности (стоимость, дефицитность); k_4 — коэффициент перспективы использования изделия (отрасль, межотраслевое); k_5 — коэффициент долговечности (длительность эффекта защиты); a_i — весовые характеристики коэффициентов (наименее значимый $a = 1$, остальные в порядке увеличения значимости имеют значения 1,1 ... 1,5 и т. п.). Значения k_i и C находятся в пределах 0 ... 1. Значения C , близкие к единице, характеризуют технологическую целесообразность мероприятия; значения C , близкие нулю, — нецелесообразность использования его в практике.

Экономическая целесообразность оценивается соотношением $\tau_2 C_2^{-1} > \tau_1 C_1^{-1}$, где τ_1 и τ_2 — сроки службы конструкций до и после мероприятий по защите от коррозии, старения и биоповреждений; C_1 и C_2 — стоимость конструкций до и после этих мероприятий.

Экологическая целесообразность — понятие, характеризующее соответствие мероприятия по защите конструкций от факторов среды требованиям защиты природы от загрязнений. Методы количественной оценки критерия пока не разработаны.

Экономическую эффективность мероприятия рассчитывают по формуле

$$\mathcal{E} = B (C_1 D_2 - C_2 D_1),$$

где B — объем выпуска изделий (строительства сооружений); D_1 и D_2 — долговечность металлоконструкций до и после внедрения мероприятий по защите их от факторов среды.

Кроме того, экономическую эффективность можно оценить по увеличению времени эксплуатации (срока службы τ_2) после внедрения мероприятия по защите от старения, коррозии и биоповреждений; увеличению времени между мероприятиями по ремонтно-техническому обслуживанию; уменьшению объема ремонтно-восстановительных работ; снижению затрат за счет сокращения замен отдельных узлов, агрегатов и приборов; уменьшению расхода материалов для поддержания требуемой долговечности металлоконструкций.

Экономическая эффективность катодной защиты для подземных и подводных сооружений $\mathcal{E} = P_1 - (P_0 + P_3) - P_2$, где P_1 и P_2 — расходы на ремонтно-восстановительные работы до и после внедрения защиты; P_0 — расходы на внедрение защиты; P_3 — эксплуатационные расходы, связанные с поддержанием необходимого уровня защиты.

Экономическую эффективность мероприятий для машин и оборудования, заменяемого в процессе эксплуатации по разным причинам, можно определить по модели

$$\mathcal{E} = QH^{-1} (C_1 - C_2/k_c),$$

где Q — объем работ, выполняемый оборудованием за определенный период времени (год); H — расход единиц

оборудования без проведения мероприятий по защите; k_c — коэффициент повышения стоимости в результате мероприятий ($k_c > 1$), определяется экспериментально или на основании опыта предшествующей эксплуатации.

Экономическая эффективность мероприятий по внедрению новых покрытий определяется ожидаемым экономическим эффектом на этапе конструирования, производства и эксплуатации, а также повышением производительности труда при внедрении новой технологии.

Годовой экономический эффект на этапе конструирования и производства определяют по следующим моделям:

$$\mathcal{E}_r = B(\Delta C + E_D \Delta D); \quad \mathcal{E}_r = \Delta C + E_H \Delta Z,$$

где B — годовой объем изготовления машин, строительства сооружений; ΔC — снижение себестоимости изготовления деталей узлов машин в результате внедрения новой технологии взамен действующей; ΔD — повышение долговечности машин с покрытиями, нанесенными по новой технологии вместо действующей; ΔZ — снижение капитальных затрат в результате внедрения предлагаемого варианта технологии; E_H — нормативный коэффициент эффективности капитальных вложений (для электрохимических производств $E_H = 0,3$); E_D — коэффициент пересчета показателей долговечности в стоимостные показатели.

ΔC определяют по модели $\Delta C = \sum_{i=1}^n \Delta C_i$, где при $n = 6$, ΔC_1 — разность в стоимости основных материалов по старой и новой технологии; ΔC_2 — разность в основной и дополнительной заработной плате производственных рабочих; $\Delta C_3 \dots \Delta C_6$ — экономия за счет снижения начислений на зарплату, по социальному страхованию, цеховых, общезаводских накладных и непроизводственных расходов соответственно.

Экономический эффект от увеличения срока службы металлоконструкций в результате применения новых мероприятий по защите от коррозии \mathcal{E}_c может быть определен отдельно с использованием модели $\mathcal{E}_c = C_0 N_i \Delta \tau / \tau_r - C_p$, где C_0 — оптовая цена машин с защитными покрытиями по действующей технологии; N_i — количество машин

с увеличенным сроком службы; $\Delta\tau$ — увеличение срока службы в годах; τ_r — гарантийный срок службы; C_p — суммарные затраты на проведение работ, связанных с ремонтно-техническим обслуживанием.

C_p определяют по следующей модели: $C_p = \sum_{i=1}^n C_{p_i}$,

где C_{p_1} — затраты на проведение ревизий с учетом расходов, связанных с заменой приборов, применением новых материалов, и на ремонтные работы, C_{p_2} — транспортные расходы для проведения ремонтных работ; C_{p_3} — стоимость ремонтно-технического обслуживания за период $\Delta\tau$.

Эффективность труда \mathcal{E}_T характеризуется общим повышением производительности труда рабочих в результате внедрения новой технологии и определяется по модели

$\mathcal{E}_T = \sum_{i=1}^n \Delta T_i$, где при $n = 3$, ΔT_1 — повышение произв

одительности труда за счет более совершенной технологии ($\Delta T_1 = 0,3 \dots 0,4$); ΔT_2 — повышение производительности труда за счет производства более долговечных узлов и агрегатов ($\Delta T_2 = 0,15 \dots 0,25$); ΔT_3 — повышение производительности труда за счет снижения расхода на обслуживание и ремонт машин ($\Delta T_3 = 0,1 \dots 0,2$).

Общее повышение производительности труда от внедрения в производство новой технологии защитных покрытий может оцениваться $\mathcal{E}_T = 0,55 \dots 0,85$.

Общая экономическая эффективность на этапе эксплуатации определяется общим экономическим эффектом $\mathcal{E}_э$, рассчитываемым по модели $\mathcal{E}_э = B_\tau \Delta Z_{п}$, где $\Delta Z_{п}$ — общие приведенные расходы по ранее применяемым и предлагаемым мероприятиям защиты конструкций от коррозии; B_τ — объем внедрения новых покрытий к n -му году массового применения; τ — плановый период, в годах, в течение которого научно-технический уровень внедряемого метода защиты может считаться прогрессивным ($\tau = 10 \dots 20$ лет).

Годовой экономический эффект на этапе эксплуатации определяется по модели

$$\mathcal{E}_{\text{гг}} = B \Delta Z.$$

60.2. Оценка экологической целесообразности новых методов защиты техники от факторов среды

Используя в больших масштабах методы защиты техники от биоповреждений, особенно воздействием на среду, необходимо, выбирая средство защиты, проанализировать, как оно будет влиять на другие процессы и особенно на организм человека [2]. Если средство небезопасно, то необходимо предусмотреть условия локализации его действия и нейтрализации в случае необходимости, а также обезвреживания остатков; отдавать предпочтение биологическим или химическим экологически правильным методам; применять преимущественно ингибирование (сдерживание роста микроорганизмов), а не методы уничтожения, так как возможно образование экологических ниш с устойчивыми и более приспособленными к материалам конструкций агрессивными микроорганизмами.

Расширение применения ингибиторов коррозии, старения и биоповреждений, в том числе обладающих значительным физиологическим действием на животных и человека (детергенты, производные бензола и т. п.), ведет к накоплению их в воздухе, воде, почве, к воздействию на высшие организмы. Они могут оказывать и косвенное влияние. Накапливаясь в водоемах до концентраций 0,001 ... 1 мг/л, такие вещества тормозят процессы биохимического потребления микроорганизмами кислорода. Изменяются сроки выживания сапрофитных микроорганизмов. Нарушается равновесие самоочищения воды от органических загрязнений, создаются условия развития патогенных бактерий.

Необходимо также предвидеть возможное воздействие средств защиты от биоповреждений на развитие других процессов (коррозии, старения, механических разрушений). Нужно контролировать эффективность действия методов защиты в условиях эксплуатации металлоконструкций. Во избежание нежелательных явлений надо стремиться к применению комплексных методов и средств защиты, целью которых является ингибирование перечисленных процессов повреждения техники под действием факторов среды, находящихся во взаимосвязи (рис. 60.1).

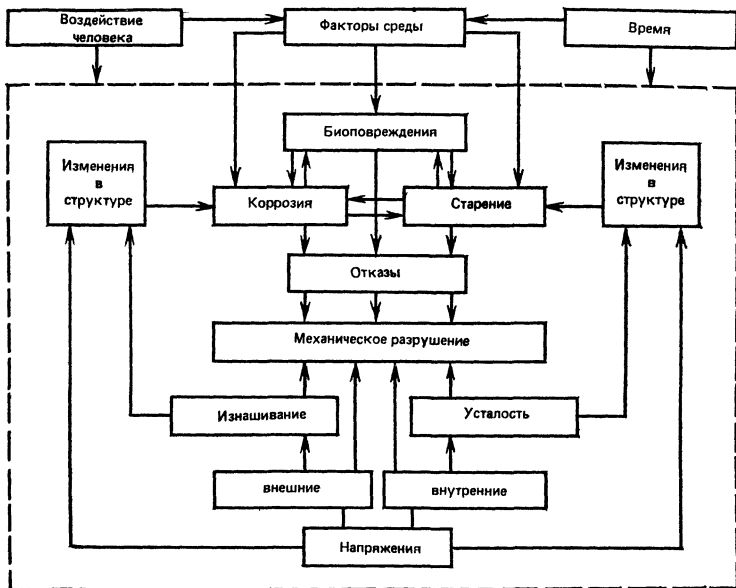


Рис. 60.1. Схема физической модели взаимосвязи процессов повреждения техники и сооружений при воздействии факторов среды и эксплуатационных нагрузок

При совершенствовании мероприятий по защите конструкций техники от повреждений необходимо руководствоваться тремя важнейшими принципами: принцип рассеяния (в отношении расхода материи и энергии); принцип экономичности (в отношении создания новых защитных методов, средств, устройств); принцип региональности (в отношении региона мероприятий по защите).

Два первых принципа в отношении загрязнений объединяют понятием — исключить загрязнения не только для того, чтобы не загрязнять, а также и потому, что загрязнять экономически невыгодно (увеличивается расход вещества и энергии за счет распыления в атмосферу, уноса со сточными водами в гидросферу и литосферу). По третьему принципу наиболее эффективные экологически правильные и экономически выгодные мероприятия по защите техники от воздействия факторов среды необ-

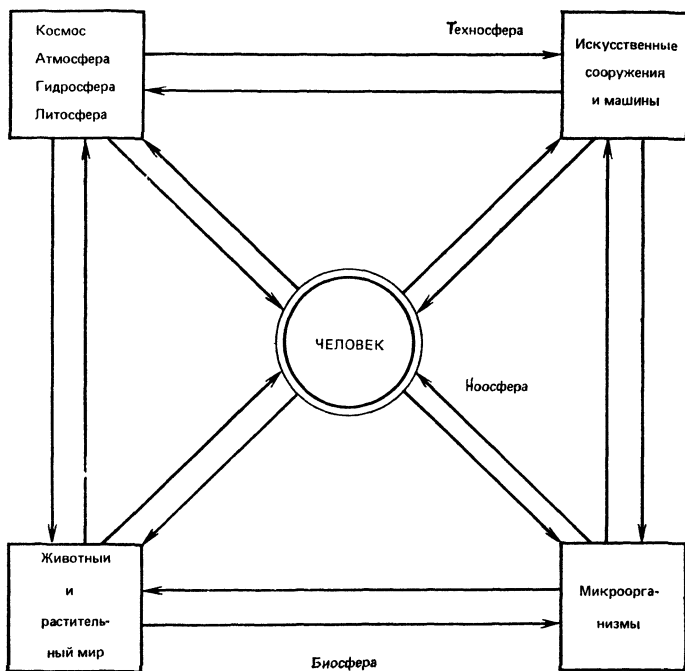


Рис. 60.2. Схема физической модели взаимосвязи деятельности человека и среды

ходимо доводить не только до общесоюзного применения, но и пропагандировать для внедрения за рубежом.

Необходимо помнить, что согласно В. И. Вернадскому, человек, находящийся в ноосфере, своей деятельностью оказывает все большее влияние на атмосферу, гидросферу и литосферу. Эволюционируют микроорганизмы. Направление этой эволюции трудно предвидеть, и перспективы возможны неутешительные. Поэтому, учитывая связи перечисленных сфер (рис. 60.2), органического мира и слаборегулируемого рассеяния элементов, необходимо предусматривать все меры по предотвращению негативных экологических явлений [1].

Сравнительную оценку загрязнения сточных вод электрохимических производств как меру совершенствования технологических процессов при освоении новых методов

защиты от коррозии можно проводить по условному коэффициенту загрязнения

$$k_3 = q_0 \sum_{i=1}^n m_i m_{di}^{-1} \cdot 10^3,$$

где q_0 — объем сточных вод внедряемого процесса, м³; m_i — концентрация i -го компонента, г/л; m_{di} — предельно допустимая концентрация соответствующего компонента, г/л; n — количество компонентов в растворе.

Расчет показал, что для цианистых электролитов цинкования $k_3 = 0,566$, а для электролита с гексаметилентетрамином и полиэтиленполиамином $k_3 = 0,212$, при этом, учитывая, что расход воды снижается в 2 раза, загрязнение сточных вод в целом снижается более чем в 5 раз.

Основные направления совершенствования мероприятий защиты природы от технологических загрязнений заключаются в следующем:

исканение новых эффективных и совершенствование используемых методов, средств и устройств очистки воздуха и воды от технологических загрязнений, включая деструктивный, регенерационный, биологический и другие прогрессивные методы очистки;

совершенствование канализационных и очистительных сооружений;

применение систем с замкнутой воздушной и водной циркуляцией;

исключение из технологических составов высокотоксичных и вредных веществ или снижение их концентрации до минимально возможной [6].

При создании материалов и покрытий с заданным уровнем противокоррозионных и других эксплуатационных свойств, в том числе учитывающих экологические аспекты, целесообразно использовать методы планирования эксперимента.

60.3. Прогнозирование эксплуатационной устойчивости материалов и оптимизация эксперимента при их совершенствовании

Общий подход при прогнозировании эксплуатационной устойчивости материалов. В прогнозировании, формулировке и решении любой прогнозной задачи при-

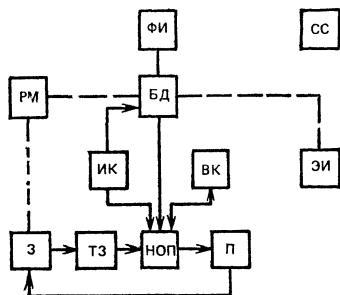


Рис. 60.3. Общая схема взаимодействия специалистов при прогнозировании

с помощью которого получается необходимая дополнительная информация о данном материале и изделии, а также вычислительный комплекс (ВК) для проведения необходимых расчетов. Результат прогнозирования (П) поступает к заказчику, который может переформулировать ТЗ. Банк данных пополняется как за счет работы испытательного комплекса, так и за счет работы разработчиков материала (РМ), фундаментальных исследований (ФИ) и результатов эксплуатации изделий и материалов-аналогов (ЭИ). Весь комплекс исследований регламентируется системой стандартов (СС).

Все элементы схемы всегда присутствуют при прогнозировании ЭУ, однако не всегда точно определены; иногда исполнитель ТЗ по сути один совмещает большую часть этих элементов.

Решение прогнозной задачи (блок НОП) начинается: когда сформулированы требования к материалу в изделии, указана область его эксплуатационной пригодности;

когда определены условия, в которых материал в данном изделии будет эксплуатироваться;

когда выбран материал, который предлагается эксплуатировать в данном изделии;

когда сформулированы требования к надежности и достоверности прогноза.

Решение прогнозной задачи включает следующие этапы:

выбор модели старения материала;

нимают участие различные специалисты. На рис. 60.3 показана общая схема их взаимодействия.

Заказчик (З) дает техническое задание (ТЗ). Система научно обоснованного прогнозирования (НОП) выполняет решение сформулированной в ТЗ прогнозной задачи. При этом используется банк априорной информации, банк данных (БД), испытательный комплекс (ИК),

построение на основе выбранной модели функции старения с точностью до входящих в нее параметров;

определение и уточнение значений входящих в функцию старения параметров с использованием имеющейся информации о материале и изделии (пассивный прогноз) или проведение специальных испытаний (активный прогноз);

формулировка решения прогнозной задачи.

Показателем устойчивости сравнительной оценки материала может быть любая характеристика функции старения этого материала. Общий подход к такому выбору невозможен: слишком разнообразны как функции старения, так и требования, предъявляемые к материалу.

Старение материала включает процессы трех типов:

химическое превращение;

физические релаксационные процессы, направленные на создание равновесной физической структуры материала; процессы переноса, вызываемые как неоднородностью материала, так и неоднородностью внешнего воздействия на материал.

Для учета всех этих процессов может быть написана система моделей шести типов:

модель изменения состава, включающая химическое превращение и массоперенос, $C = f(W_{\text{хим}}, \Delta m)$;

модель изменения термодинамически равновесного состояния материала $Z = f(C)$;

модель релаксации реальной структуры $Z_p \theta = f(Z, Z_p)$;

модель, определяющая локальные условия старения, например механические напряжения в разных точках;

модель, связывающая параметры, входящие в предыдущие модели, с характеристиками локальных условий, например сочетание моделей Журкова и Аррениуса $k = k_0 \exp [(E - \gamma\sigma)/(RT)]$;

модель, определяющая взаимосвязь локальных свойств материала с макроскопическими свойствами; эта модель включает составляющую физико-химической природы, определяющую корреляцию между показателями локальных свойств (например среднюю концентрацию состава материала; составляющую, определяемую конструкцией и формой изделия; составляющую, определяемую динамикой изменения условий старения изделия).

При построении общей модели и функции старения должны быть проанализированы все эти шесть типов приведенных моделей и аргументы, обосновывающие способ учета каждой из них.

Необходимость решения прогнозных задач требует выработки единого языка, понятного всем специалистам и позволяющего обеспечить единство подхода на разных этапах прогнозирования.

Выработка такого языка, обеспечение единства подходов к прогнозированию — одна из задач системы стандартов ЕСЗКС.

ГОСТ 9.707—81 «Методы ускоренных испытаний на климатическое старение» требует построения кинетической кривой изменения показателей свойств материала в разных условиях (табл. 60.1) и экстраполяции полученной зависимости на условия прогноза.

ГОСТ 21126—75 «Методы ускоренных испытаний на долговечность и сохраняемость в агрессивных средах» дополняет ГОСТ 9.707—81. Он может быть образцом приложения элементов теории надежности к прогнозированию.

Существует ряд ГОСТов на прогнозирование изменения свойств некоторых групп материалов в узком диапазоне условий. По своей сути они мало отличаются от рассмотренных выше общих стандартов, в них вводится определенный вид функции старения для конкретного случая.

Оптимизация эксперимента по минимуму затрат при совершенствовании материалов и покрытий. Эффективность применения техники во многом зависит от совершенствования материалов, требования к улучшению свойств которых определяются эксплуатационными параметрами изделий.

Обозначим зависимости свойств материалов (Y_1, \dots, Y_m) от факторов (X_1, \dots, X_n), определяющих условия их создания, с помощью выражений

$$Y_i(X_j) = f_i(X_j) \quad i = \overline{1, m}, \quad j = \overline{1, n} \quad (1)$$

и запишем требования к свойствам материалов в виде условий

$$Y_{i \min} \leq Y_i(X_j) \leq Y_{i \max} \quad i = \overline{1, m}, \quad j = \overline{1, n}, \quad (2)$$

где $Y_{i \min}$, $Y_{i \max}$ — минимальное и максимальное допускаемые значения i -го свойства. Если требования к не-

Таблица 60.1

Сравнительная агрессивность некоторых климатических условий

Пункт	Агрессивность климата	Значение параметра при коэффициенте E , ккал/моль												ΔT , К	$I_{\text{зр}}$, (мэв·ч)/м ²
		5		10		20		30		40		50			
		T_{100}	OE	T_{100}	OE	T_{100}	OE	T_{100}	OE	T_{100}	OE	T_{100}	OE		
Рига	ТВАК	275,0	1,09	278,5	1,08	282,2	1,05	284,4	0,93	285,7	0,71	287,3	0,74	6	650
	ТВСАК	271,6	0,87	279,8	0,82	286,5	0,79	289,0	0,59	291,4	0,49	292,3	0,36		
Владивосток	ТВАК	272,2	0,99	278,0	1,05	282,6	1,11	284,6	0,96	286,8	0,93	287,9	0,89	7	900
	ТВСАК	277,1	1,04	283,8	1,06	289,0	1,06	291,2	0,87	293,7	0,83	294,7	0,73		
Москва	ТВАК	272,1	1	277,3	1	281,8	1	284,8	1	287,1	1	288,3	1	8	800
	ТВСАК	275,9	1	282,9	1	288,5	1	292,0	1	294,5	1	295,8	1		
Батуми	ТВАК	282,4	1,38	286,1	1,74	288,4	2,25	290,4	2,76	291,6	2,93	292,2	3,18	7,5	1500
	ТВСАК	299,0	2,01	298,3	2,49	298,3	3,12	299,5	3,62	300,3	3,71	300,7	3,96		
Ашхабад	ТВАК	272,4	1,00	281,9	1,34	288,7	2,34	292,9	4,29	295,9	7,94	298,1	17,3	13	1700
	ТВСАК	296,4	1,87	300,8	2,86	304,8	6,38	308,0	14,4	310,5	33,1	312,4	89,2		

Примечание. ТВАК — термовлажностная агрессивность климата; ТВСАК — термовлагосветовая агрессивность климата; ΔT — среднее отклонение дневной температуры от среднесуточной; $I_{\text{зр}}$ — средняя суточная доза ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения; T_{100} — температура, приведенная к 100 %-ной влажности; OE — относительная агрессивность климата (среднегодовая скорость старения, отнесенная к скорости старения в условиях Москвы).

которым свойствам заданы в виде $Y_{i \min}$ или $Y_{i \max}$, то соответствующие условия записываются в виде односторонних ограничений.

Задача создания новых материалов состоит в выборе факторов и определении их значений, обеспечивающих выполнение условий (2). Решение ее осуществляется экспериментальным путем.

Важным и трудным этапом в процессе создания материалов является выбор факторов и области экспериментального изменения их значений, которую называют областью экспериментального поиска решений (ЭПР).

Если область ЭПР выбрана верно, то возможно найти значения факторов, удовлетворяющих (2).

Наиболее простой областью ЭПР является область в виде многомерного параллелепипеда, положение которого в факторном пространстве определяется с помощью условий

$$X_{j \min} \leq X_j \leq X_{j \max} \quad j = \overline{1, n}, \quad (3)$$

где $X_{j \min}$, $X_{j \max}$ — минимальное и максимальное значения i -го фактора в области ЭПР.

Область значений факторов, при которых выполняются требования (2), называют областью нахождения оптимальных вариантов (НОВ). Обычно область НОВ не определяется, а находят в ней экспериментальным путем различные значения факторов.

Одним из эффективных путей решения задач создания материалов является построение регрессионных моделей (РМ), описывающих зависимости (1) в области (3), и нахождение по РМ области НОВ. Знание области НОВ и наличие РМ позволяют проанализировать различные варианты создания материалов и выбрать наилучший.

Наиболее простыми для такого решения задач создания материалов являются полиномиальные модели (ПМ). Обычно область (3) выбирается небольшой, и зависимости (1) достаточно точно могут быть аппроксимированы регрессионными ПМ (РПМ) 2-го порядка, для построения которых используются соответствующие методы планирования эксперимента на кубе.

Характерной особенностью экспериментальных исследований материалов является различное влияние исследу-

Таблица 60.2

Матрица четырехфакторного СНКС плана

<i>N</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9
x_1	0	0	+1	-1	+1	-1	+1	-1	0
x_2	+1	-1	0	0	+1	-1	-1	+1	0
x_3	+1	-1	-1	+1	0	0	+1	-1	0
x_4	+1	-1	+1	-1	-1	+1	0	0	0

емых факторов на свойства материалов. Поэтому некоторые из факторов могут оказаться незначимыми и должны быть исключены из модели. В результате этого объем эксперимента может значительно превышать минимально необходимое число опытов, равное числу значимых оценок параметров модели. Данную особенность планирования многооткликового эксперимента не учитывают планы, представленные в работе [5].

С учетом возможности незначимости некоторых факторов для построения РПМ целесообразно использовать трехуровневые сверхнасыщенные квазисимметричные (СНКС) планы 2-го порядка, построение которых производится аналогично СНКС планам 3-го порядка. Матрица четырехфакторного СНКС плана имеет вид, представленный в табл. 60.2.

При исключении в матрице любых двух факторов образуется план B_2 , близкий по свойствам к D -оптимальному плану и имеющий простые формулы для построения РПМ. Для трех факторов СНКС план образуется путем исключения из матрицы последней строки и последнего столбца.

Пятифакторный план представлен в табл. 60.3. Аналогичным образом построены трехуровневые СНКС планы для шести — восьми факторов, число точек которых соответственно равно 15, 21, 28.

При использовании СНКС планов вначале проводится построение РПМ (4) без функции $x_j x_k$. Затем путем анализа РПМ определяются незначимые факторы и для оставшихся факторов производится построение полных РПМ. Так, по результатам опытов пятифакторного СНКС

Матрица пятифакторного СНКС плана

<i>N</i>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
x_1	0	0	0	0	-1	+1	-1	-1	+1	+1	0
x_2	0	-1	-1	+1	0	0	0	+1	+1	-1	0
x_3	+1	0	-1	-1	0	-1	+1	0	0	+1	0
x_4	+1	-1	0	-1	+1	0	-1	0	+1	0	0
x_5	+1	-1	+1	0	-1	-1	0	+1	0	0	0

плана полная РПМ может быть построена для любых трех факторов. С помощью СНКС планов возможно также построить неполные РПМ, содержащие наиболее значимые функции. Затем по данным моделям определяются наиболее вероятные значения факторов, удовлетворяющие (2), а затем они уточняются экспериментально. Результаты дополнительно проведенных опытов используются для уточнения РПМ материалов.

После создания материалов с требуемым уровнем свойств (2) необходимо эффективно использовать их при создании новой техники. В настоящее время в расчеты прочности конструкций закладываются граничные (минимальные или максимальные) значения свойств материалов и не учитывается взаимосвязь свойств, которая такова, что когда одно из свойств имеет, например, минимальное значение, другие свойства имеют значения больше минимальных. Поэтому при расчете допусков для конструкций с учетом коррозионных и других процессов разрушения материалов под действием факторов среды занижается достигнутый уровень свойств и вследствие этого завышается масса конструкций. Наиболее значительно занижается достигнутый уровень свойств материалов с большим разбросом и при отрицательной взаимосвязи свойств. Для эффективного использования материалов необходимо проводить построение по результатам испытаний многомерных областей нахождения возможных значений свойств материалов, в том числе противокоррозионной стойкости металлов и защитной способности покрытий.

Список литературы

1. **Бондарев Л. Г.** Ландшафты, металлы и человек. М.: Мысль, 1976. 72 с.
2. **Герасименко А. А.** Защита машин от биоповреждений. М.: Машиностроение, 1984. 112 с.
3. **Емелин М. И., Герасименко А. А.** Защита машин от коррозии в условиях эксплуатации. М.: Машиностроение, 1980. 224 с.
4. **Слотин Ю. С.** Аппроксимационный поиск оптимальных проектных решений//Прочность и долговечность элементов конструкций. Киев: Наукова думка, 1983. С. 128—137.
5. **Таблицы планов эксперимента:** Справочное издание/Под ред. В. В. Налимова. М.: Металлургия, 1982. 750 с.
6. **Шлугер М. А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов Е. А.** Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1986. 216 с.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Абразив / 571
Абсорбция водорода / 444
Автотрофы 2 460
Агрессивность атмосферы / 141, 145, 162
— газов / 162; 2 138, 312
— нефтепродуктов / 352
— среды / 469, 555; 2 128, 133, 143, 317
— удобрений / 556
Адаптация / 104; 2 463
Адгезия микроорганизмов 2 428
— покрытий / 190; 2 16
Аденды / 76
Адсорбенты минеральные 2 657
— углеводородные 2 657
Адсорбционная способность / 343; 2 428
Адсорбция жидкости / 569
— кислорода / 394
— микроорганизмов / 65; 2 426
Активатор / 243, 606
Активирование поверхности / 317
Активность биохимическая / 64
— воды / 138
— грибов / 322
— грунтов / 205
— грунтовых вод / 207
— коррозионная / 205; 335; 2 128
— окислительная / 360
— почвы / 204
— среды / 204
— ферментативная / 317
— фунгистатическая 2 570
— химическая / 541
— электролита / 336
Актиномицеты / 297; 2 492
Акцептор 2 344
Алгоритмы / 104
Анаэробы факультативные 2 460
Аниониты 2 668
Анод / 243
Анодирование / 681
Антагонизм / 59
Антибиотики 2 468, 488
Антиозонанты 2 316
Антиокислители 2 310
Антиоксиданты / 51

Антирады 2 304
Аппаратура металлоизоляционная 2 41
— стеклянная 2 26
Арматура 2 168
Аскомицеты 2 459
Ассоциации / 321; 2 463
Аустенит (аустенизация) / 470
Азрация / 200, 485, 492, 557
Аэробы / 302; 2 460
Аэрозоли / 156

Б

Бактерии анаэробные / 301; 2 522
— аэробные / 301, 308
— железоокисляющие (железо-бактерии) / 301
— литотрофные / 300; 2 460
— нитратвосстанавливающие / 301
— нитрифицирующие / 300
— сероокисляющие / 300, 303
— сульфатвосстанавливающие / 301, 305
— факультативно-анаэробные 2 522
Бактериостойкость / 56
Бактерицидность / 55
Бактерициды 2 433
Безопасности меры 2 734, 741, 755
— требования 2 734
Бетон / 119; 2 147, 173
Биметалл / 564
Биодеструкция / 56
Биозасорение / 56
Биозащищенность / 70
Биокоррозия / 297
Биомасса / 76; 2 510
Биоповреждения / 54, 299, 312; 2 481
Биоразрушения / 310
Биостатичность / 72
Биостойкость / 70; 329; 2 492
Биосфера / 69
Биофактор / 55; 2 459
Биоценоз / 54, 63; 2 463
Биоциды / 70, 324; 2 478, 489
Бумага ингибированная 2 571
— фольгированная 2 672

В

- Вагоны** изотермические 2 187, 193
 — цистерны 2 182, 194
Верификация 1 114
Вещества агрессивные 1 117
 — бактерициды 1 330
 — гидрофобизирующие 1 324
 — поверхностно-активные 1 356
 — противомикробные 2 250
 — фунгистатические 1 76
Включения 1 453
Влага воздуха 1 64
 — капиллярная 1 145
 — конденсационная 1 172
Влагоемкость 2 657
Влагонепроницаемость 1 120; 2 424
Влагопоглощение 1 120, 169
Влагопроницаемость 2 536, 656
Влажность абсолютная 1 135, 164
 — воздуха 1 154
 — относительная 1 136, 173
 — повышенная 1 161
 — почвы 1 203
 — среды 1 56
Водопоглощение 1 168
Водоросли 1 60
Воздействие грибов 1 319
Воздухообмен 1 154
Воздухопроницаемость почвы 1 205
Волокно бактерицидное 2 534
Воски 2 317, 363
Время увлажнения 1 154
Вулканизация 2 108
Выход радиационно-химический 2 292, 294, 297
Вязущие 2 145

Г

- Газопроницаемость материалов** 2 670
Газы агрессивные 1 141; 2 115
 — инертные 2 669
 — кислые 2 668
Гель 2 657
Герметизация объемов 2 657
 — полная 1 26; 2 46
 — частичная 1 26
Герметики 1 318; 2 643
Герметичность конструкции 1 551
Гермоупорка 2 664
Гетерогенность поверхности 1 473
Гетеротрофы 1 308
Гигроскопичность 1 554; 2 136
Гидроизоляция 2 163
Гидролиз 1 353, 554
Гидрофилизация поверхности 2 586
Гидрофобизация (гидрофобизирующие) грунтов 1 119
 — поверхности 2 586
 — покрытий 1 326
Гидрофобность 1 120, 123
Гифы 1 66
Гомогенность 1 551
Границы зерен 1 471
Графитопласты 2 65
Графиты 1 576; 2 63
Грибостойкость 1 56; 2 496, 593

- Грибы гидрофиты** 1 67
 — кислотообразующие 1 313
 — ксерофиты 1 67
 — мезофиты 1 67
 — микроскопические 1 310
 — мицелиальные 1 64, 310
 — несовершенные 1 64, 310
 — продуценты 1 313
 — психрофилы 1 313
 — разрушители 1 312
 — термофилы 1 313
Грунтование 1 272
Грунтовки 2 29, 37, 86, 612
Грунты 1 553
Грызуны 2 544
Гуммирование 2 107

Д

- Деактивация** 2 376
Деполаризация анодная 1 314; 2 517
 — водородная 1 199
 — катодная 1 533
 — кислородная 1 342
 — микробами 1 308
Деструкция беспорядочная 1 39
 — полимеров 1 67; 2 239
 — термическая 2 232
 — химическая 1 39
 — цепная 1 39
Детали закладные 2 168
Дефекты в пленках 1 389
 — поверхностные 1 579
 — шва 1 494
Деформация высокотемпературная 1 518
 — локальная (местная) 1 518
 — низкотемпературная 1 517
 — пластическая 1 476, 550
Диагностика процессов биоповреждений 1 82
 — коррозии 1 82
 — старения 1 82
Дислокации 1 55
Диссоциация 1 336
Диффузия веществ 2 170, 410, 414
 — водорода 1 452
 — воды 1 285; 2 321
 — в твердых фазах 1 367
 — кислорода 1 267, 285, 308; 2 211, 413
 — углерода 1 471, 476
 — хрома 1 471
Добавки антирадные 2 306
 — бактерицидные 1 324
 — биоцидные 2 466
 — воздухововлекающие 2 149
 — газообразующие 2 153
 — гидрофобизирующие 2 150
 — ингибиторы 2 170
 — комплексные 2 152
 — низкомолекулярные 2 401
 — ПАВ 1 445
 — пластифицирующие 2 150
 — полифункциональные 1 175
 — противокоррозионные 2 466
 — синтетические 2 149
 — технологические 2 278
 — уплотняющие 1 150

- химические 2 146, 148, 170
- Долговечность 1 453, 458
- Достоверность прогноза 2 114
- Древесина 2 116
- Дренаж полиаризованный 1 235
- прямой 2 234
- усиленный 1 237

Ж

- Жаростойкость 1 400, 430
- Железнодорожный транспорт 2 175
- Жидкости гидрофобизирующие 2 538
 - ионные 1 359
 - кремнийорганические 2 519, 529
 - культуральные 1 309
 - технические 2 506
 - технологические 2 506
 - смазочно-охлаждающие (СОЖ) 1 575; 2 521
 - хлороорганические 1 353

З

- Загрязнения агрессивные 1 162
 - биомассой 2 516
 - воздуха 1 140, 169
 - поверхности 1 65; 2 188
 - продуктами коррозии 2 209
 - среды 2 492
 - технологические 2 765
- Заземления 1 259
- Замазки 2 109
- Заменители кожи 2 505
- Замкнутое пространство 1 158, 169
- Зараженность микроорганизмами 2 516
- Засорение биологическое 1 55
 - грибами 2 465
- Защита активная 1 213
 - арматуры 2 174
 - барьерная 2 438
 - временная 1 564
 - герметизация 2 635
 - дополнительная 2 639
 - древесины 2 116
 - дренажная 1 228
 - ингибиторами коррозии 1 291; 2 192, 538, 584
 - индивидуальная 2 743
 - катодная 1 228, 255, 378
 - комплексная 1 121; 2 40
 - локальная 1 283
 - межоперационная 1 564; 2 637
 - обслуживания 1 115; 2 213
 - от биокоррозии 1 324; 2 463, 485, 492
 - от коррозии 1 135; 2 12
 - от микроорганизмов 2 544, 554
 - от наводороживания 1 444
 - от обрастания 2 559
 - от озона 2 316
 - от окисления 2 280
 - от старения 2 222, 244, 361, 368, 370
 - от фотостарения 2 375

- пассивная 1 213
- патентная 1 126
- полимеров от биоповреждений 2 480
- природы 2 765
- протекторная 1 228, 240, 596
- противотермитная 2 554
- радиационная 2 308
- резин от старения 2 492
- сварных соединений 1 510
- стекла 2 444
- топлив 2 514
- фундаментов 2 156
- химическая 2 304
- электродренажная 1 233
- электрохимическая 1 281
- энергетического оборудования 2 193
- Значимость факторов среды 1 83
- Зона анодная 1 200, 256, 306
 - защитная 1 256
 - знакопеременных потенциалов 1 259
 - катодная 1 200, 306
 - пограничная 1 471
 - разрушения 1 527
 - устойчивых потенциалов 1 259

И

- Идентификация 1 104, 321
- Изделия резинотехнические (РТИ) 1 160
- Излучение ионизирующее 1 532; 2 291, 470
- Изнашивание гидроабразивное 1 572
 - коррозионно-механическое 1 568, 572; 2 181
- Износостойкость 1 572
- Изоляция металла 1 606
 - сооружения 1 213
- Ингибирование 1 607; 2 671
- Ингибиторы акцепторного типа 2 587
 - анодные 1 292, 577; 2 586
 - атмосферной коррозии 2 564
 - бактерициды 1 325
 - водомаслорастворимые 2 587
 - водорастворимые 2 584
 - донорного типа 2 587
 - катодные 1 291; 2 586
 - комбинированные 2 588
 - комплексного действия 1 461; 2 564
 - контактные 2 586
 - коррозии 1 291, 577; 2 566
 - летучие 1 465; 2 679
 - маслорастворимые 2 587, 589
 - наводороживания 1 454
 - неорганические 1 291, 295
 - органические 1 295; 2 585
 - пленкообразующие 1 292
 - смешанные 1 294; 2 586
 - старения 1 50
 - экранирующего типа 2 587
- Иницирование 1 296
- Интерполяция 1 112
- Испытания имитационные 1 45

- комбинированные / 45
- комплексные / 45
- коррозионные / 20
- лабораторные / 45
- натурные (в природных условиях) / 19, 496
- светостойкости / 2 373
- ускоренные / 1 23; 2 373
- Исследование биоповреждений / 69**
- металлографическое / 479
- электрохимическое / 473

К

- Кавитация коррозионная / 267**
- Каменное литье / 2 110**
- Катализаторы / 353**
- Катод / 252**
- Кирпич / 2 110**
- Клеи-герметики / 2 645**
- Климатические станции / 1 151**
- зоны / 1 157
- районы / 1 144
- факторы / 1 161
- Комменсализм / 1 59**
- Консервация / 1 328**
- Конструкции железобетонные / 1 119; 2 154**
- деревянные / 2 115
- металлические / 1 119; 2 95
- ограждающие / 1 161
- подземные / 2 154
- Консервация азотом / 2 670**
- Компаунды / 2 646**
- Композиции битумно-полимерные / 2 649**
- органосиликатные / 2 651
- Коррозия арматуры / 2 107**
- атмосферная / 1 15, 135; 2 177
- атомных энергетических установок / 2 208
- бактериальная / 1 297
- бетона / 2 120
- биологическая / 1 56
- блуждающим током / 1 197; 2 177
- в агрессивных средах / 1 469
- в водных средах / 1 262
- в грунтах / 1 196
- в жидких металлах / 1 540
- в неводных средах / 1 335
- в органических средах / 1 334, 848
- в почвах / 1 196
- в расплавах солей / 1 358
- в сыпучей среде / 1 552
- внешним током / 1 197
- высокотемпературная / 1 376
- газовая / 1 406, 413, 417
- грибная / 1 310
- избирательная / 1 17, 485
- контактная / 1 605; 2 177
- локальная / 1 402
- межкристаллитная / 1 469; 2 216
- микологическая / 1 310, 313
- микробиологическая / 1 296
- нитевидная / 1 612
- ножевая / 1 17, 477; 2 178
- подвижного состава / 2 179
- подводная / 1 18

- подземная / 1 197
- под напряжением / 1 16, 579; 2 215
- подповерхностная / 1 17
- при излучении / 1 16, 532
- при сварке / 1 493
- при трении / 1 16, 568; 2 177
- сварных соединений / 1 493
- сплавов циркония / 2 212
- сплошная / 1 18, 197
- структурная / 1 17
- сульфатная / 2 141
- точечная / 1 610
- химическая / 1 16, 568
- щелевая / 1 18, 269, 607
- электрохимическая / 1 15
- язвенная / 1 600
- Коэффициент активности / 1 337**
- диффузии / 1 47
- Краскораспылители / 2 87**
- Культуры накопительные / 1 324**

Л

- Лаки химически стойкие / 2 164**
- Легирование жаростойкое / 1 417**
- Ликвация / 1 473**

М

- Макродефекты / 1 389**
- Макро неоднородность / 1 502**
- Макроорганизмы / 2 540**
- Макрорадиалы / 2 293**
- Масла / 2 515**
- Мастики / 2 117**
- Материалы абразивные / 1 571**
- антифрикционные / 2 64
- водоразбавляемые / 2 30
- герметизирующие / 2 644
- грунтовочные / 2 164
- каменные / 2 110
- керамические / 2 112
- композиционные / 1 567; 2 117
- консервационные / 2 34
- конструкционные / 1 566
- коррозионно-стойкие / 2 50
- лакокрасочные / 1 355; 2 28, 36, 95, 115
- неорганические / 2 109
- органосиликатные / 2 649
- плавные / 2 110
- пленочные / 2 535
- полимерные / 1 47
- полиуретановые / 1 355
- природные / 2 109
- присадочные / 1 508
- синтетические / 2 505
- смазочные / 1 573
- строительные / 2 109, 525
- сыпучие / 1 568
- твердые / 1 568
- углеродитовые / 2 63
- упаковочные / 2 674
- электроизоляционные / 2 535
- Мероприятия профилактические / 1 65**
- Метабиоз / 1 59**

Метаболизм / 66
Метаболиты / 314
Металл жидкий / 540
 — наплавленный / 477
 — тугоплавкий / 426
 — щелочной / 382
Металлизация / 104
Металлогидроизоляция / 119
Металлоконструкции / 18, 26
Металлопокрытия / 436
Металлофонд / 18
Методы биологические / 76
 — биохимические / 123
 — графические / 402
 — защиты / 11
 — идентификации / 104
 — комбинированные / 47
 — металлографические / 21
 — прогнозирования / 113
 — радиационные / 76
 — статистические / 113
 — физические / 368
 — физико-химические / 368
 — химические / 123
 — экологические / 76, 123
 — электрохимические / 368
Механизм биоповреждений / 63
 — коррозии / 191, 2 120
 — реакции / 306
 — термического старения / 2 235, 314
 — фотостарения / 373
Механохимия / 2 345
Миграция веществ / 2 401
Микробы / 2 521
Микровоски / 2 652
Микрогрибы / 320
Микродефекты / 389
Микронеоднородность / 502
Микроорганизмы / 56, 64, 65
 — автотрофные / 2 459
 — гифальные / 2 462
 — космополиты / 2 466
 — литотрофные / 2 460
 — органотрофные / 2 460
 — фототрофные / 2 459
 — хемотрофные / 2 459
Микротрещины / 473
Микроэлементы / 472
Мицелий грибов / 66, 153, 2 462
Млекопитающие / 2 540
Модели адаптивные / 104
 — вероятностные / 89
 — гипотетические / 91
 — детерминированные / 89, 102
 — знаковые / 90
 — информационные / 90
 — кибернетические / 102
 — комбинированные / 90
 — комплексные / 98
 — коррозионных процессов / 2 83
 — логико-математические / 91
 — математические / 101
 — материальные / 90, 93
 — морфологические / 90
 — мысленные / 90
 — сбалансированные / 90
 — предметно-математические / 92
 — прогностические / 106
 — смешанные / 90, 102
 — стохастические / 108

— структурные / 90
 — физические / 93
 — функциональные / 90
Моделирование биоповреждений / 82, 99
 — коррозии / 82, 99
 — математическое / 99
 — старения / 82, 99
 — физическое / 99
Модификаторы продуктов коррозии / 2 629
 — ржавчины / 2 611
Модификация поверхностная / 2 363
Мосты / 2 190
Мутуализм / 59

Н

Наводороживание металлов / 444
 — стали / 446
Надежность машин / 185
 — требуемая / 126
 — фактическая / 126
Напряжения внешние / 389
 — внутренние / 390
 — локальные / 471
 — механические / 451
 — остаточные / 477, 521
 — растяжения / 522
 — сварные / 521
 — сжатия / 522
 — термоупругие / 390
 — циклические / 2 177
Непровар / 526
Нефтепродукты / 348; 2 186
Номограммы окисления / 420
 — рассеивающей способности / 688
 — утечки тока / 225

О

Обесцинкование / 484
Обмазки / 2 174
Обработка поверхности биоданная / 55
 — взрывом / 522
 — дополнительная / 187
 — дробеметная / 104
 — дробеструйная / 454
 — плазмохимическая / 2 457
 — термическая / 483
Обрастание / 61
Обрастатели морские / 2 561
 — пресноводные / 2 559
Оборудование атомной промышленности / 2 208
 — безвоздушного распыления / 278, 2 88
 — радиоэлектронное (РЭО) / 169; 2 537
 — теплоэнергетическое / 2 198
Объекты детерминированные / 110
 — исследования / 68 153
 — смешанные / 110
 — стохастические / 110
Объем внутренний / 164
 — замкнутый / 164
Окалина / 32, 389

Окисление высокотемпературное / 389, 2 264
 — низкотемпературное 2 247
 — полимеров 2 247, 264
 Оксидирование / 379
 Оксиды / 368
 Оргстекло (органическое стекло) 2 444
 Осаждение покрытий в вакууме / 327
 Осадки катодные / 283
 Осушитель 2 659
 Осушка воздуха динамическая / 327, 2 664
 — статическая / 327; 2 656
 Отбор грибов / 322
 Очистка изделий 2 92
 — поверхности 2 91

П

Паропроницаемость 2 535
 Пассивация / 343, 367
 Пастеризация / 57
 Пасты защитные 2 91
 — ингибированные травящие 2 91
 Пестициды 2 733
 Плакирование алюминиевых сплавов / 564
 Планирование эксперимента / 126
 Пластизолы 2 646
 Пленки адсорбционные / 154
 — влаги / 145
 — воды / 153
 — защитные / 560
 — квазижидкие / 153
 — окисные / 294
 — оксидные / 370
 — полимерные 2 535, 640
 — пористые / 574
 — рыхлые / 552
 — фазовые / 154
 Пленкообразующие ингибированные нефтяные составы (ПИНС) 2 594
 Плитка керамическая 2 112
 Повреждения биологические / 61; 2 540
 — бумаги 2 503
 — водными организмами 2 559
 — грызунами / 61; 2 542
 — древесины 2 500
 — локальные / 541
 — масел 2 521
 — микрогрибами / 323
 — млекопитающими 2 540
 — молями 2 556
 — насекомыми 2 550
 — оптических систем 2 525
 — полимеров 2 481
 — птицами / 61; 2 557
 — смазочно-охлаждающих жидкостей 2 522
 — смазочных материалов 2 515, 518
 — стекла 2 532
 — термитами 2 554
 — топлив 2 506
 — электронной техники 2 535

Подход методологический / 126
 — системный / 122, 124
 Показатели безопасности / 127
 — коррозии / 655
 — назначения / 127
 — патентно-правовые / 127
 — сохраняемости / 127
 — стандартизации / 127
 — технологичности / 127
 — транспортабельности / 127
 — унификации / 127
 — экологические / 127
 — экономические / 127
 — эргономические / 127
 Покрытия защитная способность / 185
 — алюминидные / 436
 — битумно-полимерные 2 649
 — битумные / 216
 — временные / 31
 — водоразбавляемые 2 30
 — возобновляемые / 31
 — восстановления / 32
 — гидрофобизирующие 2 451
 — декоративно-защитные / 29
 — диффузионные / 432, 2 192
 — изоляционные / 246
 — ингибированные ЛКП 2 601
 — ингибированные полимерные 2 606, 637
 — жаростойкие / 442
 — защитные / 28; 2 18
 — комбинированные / 29; 2 27, 33, 48, 105, 682
 — композиционные / 285; 2 79
 — конверсионные / 174, 326
 — коррозионно-стойкие 2 50
 — лакокрасочные / 29, 273, 354; 2 28, 36, 85, 95, 192, 197
 — металлзакционные 2 103, 197
 — металлические / 29, 2 14, 33, 40
 — металлополимерные 2 16
 — многокомпонентные / 441
 — многослойные / 31, 290
 — неорганические 2 23, 35, 44
 — оксидные / 443
 — органические / 29, 2 35, 44
 — оргстекло 2 446
 — полимерные / 443
 — полиуретановые / 354
 — постоянные / 31
 — промежуточные / 174
 — противадгезионные 2 25
 — противокоррозионные / 285
 — противообледенительные 2 25
 — силицидные / 437, 441
 — специальные / 28, 2 24
 — стеклокристаллические 2 79
 — стекломалевые 2 77
 — трещиностойкие ЛКП 2 47
 — усиленные / 214
 — химически стойкие 2 80
 — химические / 31
 — цементные 2 24
 — цинконаполненные / 272
 — цинковые / 185
 — цинксиликатные / 275
 — экономнолегированные 2 52
 — эластомерные 2 366

— электрохимические / 32, 174
 — эмалевые / 74
 — оксидные / 272; 2 / 17
Полимеры водорастворимые / 2 488
 — кремнийорганические / 2 645
 — термостойкие / 2 405
 — эластичные / 2 644
Поляризация анодная / 1 203, 386
 — катодная / 1 228
 — концентрационная / 1 202, 341
 — химическая / 1 342
Помещения / 161
Портландцемент / 2 174
Порча коррозионная / 1 12
Потенциал активирования / 1 473
 — защитный / 1 282
 — нормальный / 1 340
 — окислительно-восстановительный / 1 365
 — пассивации / 1 380
 — перепассивации / 1 473
 — поляризационный / 1 253
 — равновесный / 1 200
 — стационарный / 1 201, 244
 — электродный / 1 202, 504
Потери добавок полимерами / 2 417
 — коррозионные / 1 12
Предельно допустимые концентрации (ПДК) / 2 735, 749
Преобразователи грунтовок / 2 613
 — ржавчины / 2 26, 611
Присадки биоцидные / 2 510
 — в топливо / 1 355; 2 520
 — СОЖ / 2 523
 — ингибирующие / 2 527
Прогноз / 1 106
Прогнозирование процессов / 1 106
 — экстраполяцией / 1 111
Продукты жизнедеятельности микроорганизмов / 1 67, 316
 — летучие / 1 387; 2 239
 — деградации полимеров / 2 241, 274
 — кислые / 1 353
 — коррозии / 1 12, 472
 — метаболизма / 1 56, 314
 — радиолиза / 1 534
 — старения полимеров / 2 274
Проницаемость диэлектрическая / 1 336
Протекторная установка / 1 252
Протекторы / 1 243
Противоутомители полимеров / 2 356
Прочность адгезионная / 2 454
Процессы адсорбционные / 1 137
 — анодные / 1 198, 263
 — биоповреждений / 1 54
 — катодные / 1 198, 263
 — коррозии / 1 11
 — механохимические / 2 345
 — окислительно-восстановительные / 1 58
 — старения / 1 33

Р

Рабоче-консервационные смазочные материалы / 2 515
Равномерность покрытий / 1 662

Радиолиз / 1 533, 2 305
Разрушение коррозионное / 1 560
 — в морской воде / 2 562
 — металла / 1 349, 470
 — сварных соединений / 1 496
Расплавы металлов / 1 543
 — солей / 1 358
 — щелочей / 1 368
Распределение металла / 1 667
 — тока / 1 667
Рассеивающая способность электролита / 1 666
Растворимость воды в нефтепродуктах / 1 351
 — газов / 1 365
 — ингибиторов / 2 585
 — кислорода / 1 429, 2 405
 — металлов / 1 550
 — низкомолекулярных веществ / 2 319
 — пластификаторов / 2 411
 — полимеров / 2 319
 — соли / 1 339
 — стабилизаторов / 2 408
Растворители амфотерные / 1 334, 342
 — кислые / 1 336
 — протолитические / 1 335
Растворы водные / 1 541
 — кислот / 1 487, 2 182, 187, 194
 — солей / 1 339
 — спиртовых / 1 337
 — твердые / 1 478
Растрескивание водородное / 1 450
 — коррозионное / 1 452, 498, 502, 2 185, 195
Рациональное конструирование / 1 118, 269
 — проектирование / 2 85
Реакция анодная / 1 291
 — катодная / 1 264, 291
 — ферментативная / 1 55
 — электрохимическая / 1 341
Режим сварки / 1 509
 — температурно-влажностной / 1 160
 — электролиза / 1 175
Рельсы / 1 227; 2 177, 188, 195
Ремонт / 1 285; 2 178
Ремонтно-техническое обслуживание / 1 31, 118
Ржавчина / 1 12

С

Сварка / 1 473
Светостабилизаторы / 2 375
Свойства бактерицидные / 2 526
 — защитные / 1 289
 — каталитические / 1 352
 — механические / 1 429
 — прочностные / 1 550
Силикагель гранулированный / 2 657
 — крупнозернистый / 2 657
 — крупнопорный / 2 657
 — модифицированный / 2 657
Симбиоз / 1 59
Синергизм биоповреждений / 1 67
 — при светостабилизации / 2 381
 — стабилизации / 1 49
Система автоматизированная / 1 192

- гетерогенная / 494
 - коррозионная / 11
 - металлическая / 387
 - экологическая / 61
 - Ситалл** / 532
 - Скорость биоповреждений** / 70
 - коррозии / 104, 2 211
 - старения / 47
 - Слой адсорбционный** / 465
 - диффузионный / 367; 2 15
 - оксидный / 369
 - пассивирующий / 600
 - плакирующий / 564
 - поверхностный / 463
 - прикатодный / 281
 - Смеси синергические** 2 285
 - цементные / 119
 - Смывки** / 2 32
 - Соединения агрессивные** / 300
 - высокомолекулярные / 348
 - интерметаллические / 551
 - комплексные / 295
 - органические / 353
 - разъемные / 551
 - сварные / 479
 - стыковые / 528
 - химические / 300
 - Соли расплавленные** / 359
 - Сооружения бетонные** / 326
 - гидротехнические / 325
 - металлические / 213
 - подземные / 205
 - строительные / 2 44, 83
 - Сорбенты** / 327; 2 656
 - Сорбция паров** / 320
 - Составы гидрофобизирующие** / 326
 - консервационные / 736
 - микровосковые / 2 652
 - пленкообразующие / 2 594
 - подвижные / 2 193
 - фунгиостатические / 78
 - химические / 551
 - Состояние агрегатное** / 2 127
 - активное / 470
 - напряжение / 532
 - пассивное / 470
 - Сохраняемость** / 127
 - Сплавы алюминийные** / 561
 - двойные (бинарные) / 404, 417
 - жаропрочные / 410
 - жаростойкие / 420, 422
 - многокомпонентные / 422
 - протекторные / 283
 - сложнoleгированные / 419
 - титановые / 567
 - урановые / 532
 - Спорообразование** / 314
 - Споры** / 313
 - Среда агрессивная** / 489; 2 15, 124
 - влажная / 558
 - водная / 325
 - воздушная / 164
 - воздушно-абразивная / 569
 - газовая / 2 668
 - газообразная / 11
 - жидкая / 11
 - ингибированная / 2 671
 - кислородсодержащая / 406
 - коррозионная / 11, 267; 2 123
 - неводная / 335
 - нейтральная / 325, 2 668
 - окислительная / 11, 2 184
 - органическая / 334
 - питательная / 300
 - специфическая / 334
 - сухая / 558
 - сыпучая / 556
 - твердая / 554, 2 136
 - электропроводящая / 334
 - Средства защиты активной** / 2 681
 - комбинированной / 2 681
 - пассивной / 2 681
 - Срок назначенный** / 126
 - службы / 45, 2 724
 - сохраняемости / 127
 - фактический / 126
 - Стабилизаторы старения** / 49; 2 245, 437
 - Стабилизация полимеров** / 50; 2 280, 431
 - Стали аустенитные** / 473; 2 13, 185
 - высоколегированные / 573; 2 14
 - двухслойные / 564
 - для парогенераторов / 2 205
 - жаростойкие / 421
 - малолегированные / 540
 - перлитные / 611, 2 204
 - углеродистые / 540, 564
 - Стандартизация ЕСЗКС** / 128, 134
 - международная (ИСО) / 11
 - общесоюзная / 11
 - СЭВ / 134
 - Станции катодные** / 256
 - Старение атмосферное** / 40
 - биологическое / 39
 - избирательное / 38
 - климатическое / 2 385
 - многофакторное / 40
 - неравномерное / 38
 - окислительное / 39
 - полимеров / 39, 42, 2 222
 - при воздействии микроорганизмов / 39
 - равномерное / 38
 - радиационное / 38; 2 290
 - световое / 39, 2 370
 - термическое / 38; 2 222, 232
 - Стекло** / 2 67
 - Стеклование** / 38
 - Стеклоэмали** / 2 77
 - Стерилизация** / 57
 - Стимуляторы наводороживания** / 446
 - Стойкость коррозионная** / 500
 - ЛКП / 2 165
 - микробиологическая / 56
 - полимеров / 2 325, 388, 545
 - радиационная / 2 290
 - химическая / 2 167, 325
 - Структурирование** / 37
 - Сублиматор** / 2 672
 - Субстраты** / 311
 - Сшивание** / 37
- Т**
- Температура критическая** / 512
 - плавления / 436

— среды / 57
 Теплостойкость 2 223
 Термодеструкция 2 234
 Термообработка / 440
 Термоокисление 2 247
 Термостойкость / 443
 Тест-культуры / 311, 323
 Тест-организмы / 64
 Техника безопасности 2 741, 754
 Техническая жесткость климата / 157
 — целесообразность / 126
 Технофилы / 64
 Ток блуждающий / 208
 — коррозии (коррозионный) / 291
 — переменный / 255
 — постоянный / 255
 Токсикологические аспекты 2 17, 729
 Токсикология 2 736
 Токсикометрия ингибиторов коррозии 2 737
 Токсичность 2 750
 Топливо углеводородное 2 507
 Травление кислотное / 457
 — стали / 492
 Трение поверхностей / 568
 — скольжения / 575
 Трубы бесшовные 2 115
 — биметаллические / 574
 — стеклянные 2 70

У

Увлажнение атмосферы / 146
 — поверхности металла / 150
 — фазовыми пленками / 155
 Углеводороды непредельные / 352
 — хлорированные / 348
 Уголь активированный / 327
 Удаление агрессивных веществ 2 668
 Удобрения / 559; 2 181
 Укупорки 2 643
 Ультразвук 2 474
 Упаковки / 169; 2 669
 Уплотнение / 681
 Управление качеством покрытий / 185
 Условия экологические / 63
 — эксплуатации 2 724
 Усталость коррозионная / 597; 2 177
 Установка безвоздушного распыления 2 88
 — воздухоосушительная 2 665
 — для сваривания пленок 2 639
 — дренажная / 238
 — моечная 2 742
 — электродренажная / 237
 — электроокраски 2 89
 Участки анодные / 473
 — катодные / 473

Ф

Факторы атмосферные / 156
 — биологические / 56
 — влияющие / 11

— внешние / 245
 — гидронезолирующие / 288
 — коррозии / 13
 — масштабные / 45
 — механические / 569
 — температурные / 153
 — технологические / 13
 — физические / 56
 — химические / 57
 — эксплуатационные / 13
 — электрохимические / 288
 Фенопласты 2 53
 Ферменты / 316; 2 483
 Феррогель / 327
 Фитонциды / 123
 Фотостарение 2 370
 Фреттинг-коррозия / 16
 Фторлоны 2 54
 Фторопласты 2 53
 Фунгистатичность / 55
 Фунгицидность / 55
 Фунгициды / 120; 2 505

Х

Химкаты / 558
 хлопчатобумажные изделия 2 504
 Хранение машин / 160
 — нефти / 352
 — техники / 158

Ц

Целесообразность техническая / 126
 — экологическая 2 762
 — экономическая / 126
 Цемент 2 43, 110, 142
 Цементирование / 275
 Цеолиты / 327; 2 660
 Цистерны железнодорожные 2 182, 194

Ч

Частицы абразивные / 571
 — почвы / 64
 — пыли / 64
 — твердые / 142, 145
 Чугуны / 574

Ш

Швы сварные / 479; 2 178, 195
 Шероховатость 2 104
 Шерстяные ткани 2 504
 Шкала балльная / 21
 — коррозионной стойкости / 568
 — оценок коррозии / 21
 Штамм грибов / 323
 — микроорганизмов / 68

Э

Эбониты 2 107
 Экосистемы / 62

- Эксперимент активный** / 126
 — вычислительный / 92
 — пассивный / 126
 — физический / 126
Экспертные оценки / 83
Эксплуатация древесины 2 500
 — машин / 139
 — полимеров / 272
 — сооружений / 185
Экспресс-испытания / 23
Экстраполяция / 113
Эластомеры 2 361
Электрод / 335
Электролит почвенный / 198
Электропроводимость воды / 154
Электропроводимость радиационная 2 290
Элемент легирующий / 547
 — электрохимический / 240
Эмали 2 36, 73, 101
Эмалирование 2 73
Энергия активации / 337, 476
Эрозия коррозионная / 267
Этапы биоповреждений / 64
Эффект биоцидный 2 476
 — деструктурирующий / 532
 — допустимый / 126
 — коррозионный / 11, 25, 154
 — механоэлектрохимический / 579
 — повреждения / 12, 70, 124
 — радиолитный / 532
 — Ребиндера / 569
 — синергический (синергизма) / 63
 — стабилизирующий / 51
 — суммарный / 321
 — фактический / 126
 — фоторадиационный / 532
 — щелевой / 580
 — экономический / 120
Эффективность защиты / 368
 — стабилизаторов полимеров 2 43]

Я

- Ячейка измерительная** / 667
 — моделирующая / 667
 — щелевая / 673
 — электрохимическая / 666

Справочник специалиста

**Анатолий Андреевич Герасименко,
Анатолий Константинович Баталов,
Борис Васильевич Бочаров и др.**

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ, СТАРЕНИЯ И БИОПОВРЕЖДЕНИЙ МАШИН, ОБОРУДОВАНИЯ И СООРУЖЕНИЙ

Т. 2

Редакторы *В. А. Боков, И. С. Лицов*
Художественный редактор *А. С. Вершинкин*
Технический редактор *Л. А. Макарова*
Корректоры *Л. Л. Георгиевская, О. Е. Мишина*

ИБ № 4350

Сдано в набор 28.01.87. Подписано в печать 23.06.87. Т-14847.
Формат 84×108^{1/32}. Бумага книжно-журн. Гарнитура литературная.
Печать высокая. Усл. печ. л. 41,16. Усл. кр.-отт. 41,16. Уч.-изд. л. 45,47.
Тираж 27 500 экз. Заказ 19. Цена 2 р. 60 к.

Ордена Трудового Красного Знамени издательство «Машиностроение»
107076, Москва, Стромьинский пер., 4

Ленинградская типография № 6 ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР
по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
193144, г. Ленинград, ул. Моисеенко, 10,