

Драгомир Василев Пенчо Стойчев

ХИМИЯ



доц. д-р инж. Драгомир Стоянов Василев
доц. д-р инж. Пенчо Ангелов Стойчев

Х И М И Я

Университетско издателство „Васил Априлов“ Габрово
2022

Съдържанието на учебника е съобразено с учебните програми по дисциплината “Химия” от учебните планове на специалностите, които я изучават в Технически университет – Габрово. Структурирано е в раздели, които включват теория в обем, достатъчен за подготовка на студентите.

© Драгомир Стоянов Василев – автор, 2022

© Пенчо Ангелов Стойчев – автор, 2022

© Университетско издателство “Васил Априлов” – Габрово, 2022

Рецензент: проф. дн Пантелей Денев

ISBN: 978-954-683-663-2

С Ъ Д Ъ Р Ж А Н И Е

РАЗДЕЛ 1. ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА МЕТАЛИТЕ	5
1.1. Свойства на металите	5
1.2. Качествен анализ на сплави	5
РАЗДЕЛ 2. РАЗТВОРИ	8
2.1. Дисперсни системи	8
3.2. Концентрация на разтворите	10
3.3. Електролитна дисоциация	11
3.4. Йонно произведение на водата.....	13
3.5. Водороден показател	14
3.6. Хидролиза на соли	14
РАЗДЕЛ 3. ЕЛЕКТРОХИМИЯ	17
3.1. Електроден потенциал	17
3.2. Електролиза	20
4.3. Химични източници на енергия	23
4.4. Практически приложения на електрохимичните процеси	28
РАЗДЕЛ 5. КОРОЗИЯ НА МЕТАЛИТЕ	31
5.1. Видове корозия	31
5.2. Химична корозия	32
5.3. Електрохимична корозия.....	33
5.4.Фактори влияещи върху скоростта на електрохимичната корозия... 35	
РАЗДЕЛ 6. ЗАЩИТА НА МЕТАЛИТЕ ОТ КОРОЗИЯ	38
6.1. Класификация на методите за защита на металите от корозия	38
6.2. Защита чрез нанасяне на покрития	38
6.3. Защита чрез обработка на корозионната среда	48
6.4. Електрохимична защита	48
6.5. Защита чрез легиране	49
6.6. Рационално конструиране	49
РАЗДЕЛ 7. СМАЗОЧНИ И СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЩИ МАТЕРИАЛИ.	
ГОРИВА	50
7.1. Класификация и функции на смазочните материали.....	52
7.2. Масла	52
7.3. Пластични смазочни материали.....	56
7.4. Твърди смазки	57
7.5. Газови смазки	57
7.6. Смазочно-охлаждащи материали	57
7.7. Горива	61
РАЗДЕЛ 8.ВИСОКОМОЛЕКУЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРИ)	69
8.1. Обща характеристика. Основни понятия.....	69
8.2. Класификация на полимерите	70
8.3. Методи за получаване на полимери.....	72

8.4. Особенности на полимерните материали.....	76
8.5. Агрегатни, фазови и физични състояния на полимерите	78
8.6. Деформационни свойства на полимерите. Механична якост	80
8.7. Реакции на превръщане в полимерите	87
8.8. Основни представители на полимерите.....	90
8.9. Пластмаси.....	94
8.10. Еластомери (каучуци). Гума.....	96
ЛИТЕРАТУРА	103

РАЗДЕЛ 1. ХИМИЧНИ СВОЙСТВА НА МЕТАЛИТЕ

1.1. Свойства на металите

Електронната структура на металите се характеризира с малък брой валентни електрони, разположени на външния електронен слой. Те са най-отдалечени от ядрото и връзката им с него е слаба. Това определя тяхното типично свойство – редуccionна активност. По степен на активност металите са подредени в ред на електродните потенциали.

Металите, които се намират преди водорода проявяват голяма химична активност. Те се окисляват непосредствено от кислорода на въздуха, редуцират H^+ йони и могат да ги изместват от водата, от водните разтвори на киселините и от основите. При киселини с неокислително действие (солна, оцетна, въглеродна, разредена сярна киселина) този процес е съпроводен с отделяне на водород. Киселините с окислително действие (азотна, перхлорна, концентрирана сярна киселина) също реагират с тези метали, но водород не се отделя, тъй като протичат вторични окислителни процеси.

Металите, разположени след водорода се характеризират с малка химична активност. За разлика от активните метали, които могат да взаимодействат както с кислород, така и с основи и слабо разредени киселини, по-слабо активните метали взаимодействат само с киселини с повишена окислителна способност (концентрирани киселини).

1.2. Качествен анализ на сплави

Названието „метална сплав” произхожда от един от начините за получаването им – едновременно стапяне (сплавяне) на два или повече метала. При кристализиране на стопилката се получава сплав. Например при стапяне на мед и цинк се получава сплавта месинг, а на мед и калай – бронз.

Сплавите са твърди вещества с метални свойства, в състава на които влизат атоми на два или повече химични елемента.

Най-често в състава на сплавите влизат атоми на елементи с метален характер, но в някои от най-важните и използвани в практиката сплави се съдържат и атоми на елементи с неметален характер. Например стоманата е сплав, в която основен елемент е желязото, но важен компонент е и въглеродът (до 2% под формата на Fe_3C). Стоманата може да съдържа още манган, силиций, никел, хром, азот и др.

Свойствата на сплавите са различни от свойствата на изходните метали. Те зависят не само от природата на сплавените метали, но и от количественото им съотношение. Така например, електропроводимостта на месинга е по-лоша от електропроводимостта на чистата мед, но механичните му свойства са многократно по-добри.

В зависимост от атомите на колко химични елемента са изградени, сплавите се разделят на дву-, три- и многокомпонентни. Тази класификация обаче няма нито научен, нито практически смисъл. Това не обяснява в каква форма са

свързани или се намират свободно внесените в сплавта компоненти. Много често единият метал е преобладаващ, а другите компоненти само подобряват някои от свойствата му. Добавените компоненти се наричат легиращи. Например никелът и хромът са легиращи компоненти за стоманата. При съдържание на никел 8 % и на хром 18 %, стоманата става химически устойчива на окисляващи киселини, на слаби органични киселини и на окисление от водата и кислорода. Често пъти такава стомана се нарича неръждаема, благородна и т.н.

Друг признак за класификация е кристалната структура. Тази класификация съдейства по-добре да се опознава строежът на сплавите, да се прогнозира техните свойства, както и да се прилагат оптимални методи за получаването им. По този класификационен белег сплавите биват монофазни, двуфазни и полифазни.

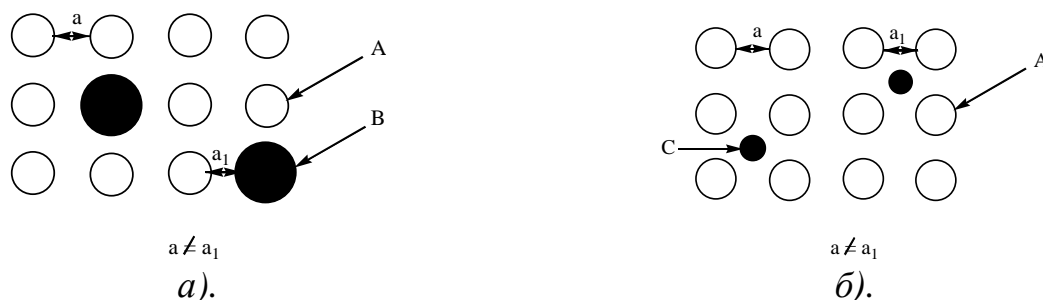
Монофазните сплави се състоят от кристалчета, имащи един и същ химичен състав и кристална решетка. Кристалната решетка отговаря с малки изменения на структурата на единия метал, влизащ в състава на сплавта.

Ако сплавта се състои от атомите на два химични елемента, например А и В, то в монофазните сплави може да има следните два случая:

- кристалите на сплавта са с кристална решетка на метала А;
- отделните възли в тази решетка вместо от атоми А са заменени с атоми В.

Условие за такова заместване е атомните радиуси на двата елемента да не се различават много (не повече от 15 %). Тогава кристалната решетка на метала А запазва своите свойства и симетрия и само слабо се изменят разстоянията между възлите в елементарната клетка.

На фиг. 1.1, *а* е дадена такава решетка, когато количествата на атомите А и В са такива, че те могат да се подредят в същата решетка, като се създаде определена координация от точен брой атоми В за всеки атом А или обратното, тогава се образува подредена структура (фиг. 1.2, *а*). Когато атомите В са хаотично разпределени в кристалната решетка на атомите А, по структура сплавта прилича на обикновен разтвор. Но понеже са в твърдо състояние, този тип разтвори се наричат твърди разтвори. На фиг. 1.1, *а* е показан твърд разтвор, получен чрез заместване на един вид атоми с друг. За разлика от този разтвор кристалната решетка, дадена на фиг. 1.1, *б* е също твърд разтвор, но получен чрез внедряване на други атоми в решетката. Този вид твърди разтвори се получават, когато размерите на атомните радиуси на двата елемента се различават съществено. Тогава атомите на единия химичен елемент, например С, се вмъкват в празни места на кристалната решетка. Такива твърди разтвори се наричат твърди разтвори с внедряване.



Фиг. 1.1. Образуване на твърди разтвори, получени чрез заместване *а).* и чрез внедряване; *б).* на други атоми в кристалната решетка;

Освен хаотично разпределение на атомите, съществуват и два случая на образуване на твърди разтвори със симетрични подреждания на заместващия или внедрен атом (фиг. 1.2, а, б). Получават се т.нар. подредени твърди разтвори. Някои от свойствата на подредените твърди разтвори се различават от свойствата на неподредените.



Фиг. 1.2. Образуване на твърди разтвори със симетрични подреждания на заместващия (а) или внедрен атом (б)

Вторият тип сплави са *двуфазните*. Те са съставени от два вида кристалчета. Кристалчетата могат да бъдат от различен тип. Най-често това са кристали, представляващи твърди разтвори на един метал в друг. Могат да бъдат и кристали на химични съединения (напр. стомана). Сплавите от този тип са конгломерат от кристалчета. Съответно свойствата на такива сплави ще се различават силно от свойствата на кристалите на чистите метали.

Третият тип сплави са *полифазните*. Те са най-разпространени и представляват конгломерат от равномерно разпределени, вращали едно в друго кристалчета от три или повече вида твърди разтвори, чисти метали или химични съединения. Вследствие проникване на атоми от повърхността на едните кристалчета в другите се получава изделие с голяма механична здравина. Обикновено полифазните сплави се приготвят за специални цели.

РАЗДЕЛ 2. РАЗТВОРИ

2.1. Дисперсни системи

Системи от две или повече вещества, в които частиците на едното са равномерно разпределени между частиците на другото, се наричат дисперсни. Веществото, което се намира в раздробено състояние се нарича *диспергирано вещество* или още *дисперсна фаза*, а веществото, в което е разпределено диспергираното вещество се нарича *дисперсна среда*.

Дисперсна среда е веществото, чието агрегатно състояние съвпада с агрегатното състояние на системата като цяло (при хетерогенни системи понятието агрегатно състояние е условно). При еднакво агрегатно състояние на двете вещества, за дисперсна среда се приема веществото, което е в по-голямо количество – напр. в дисперсната система въздух дисперсна среда е азотът.

Дисперсните системи биват *хомогенни* и *хетерогенни*. Хомогенни са тези системи, в които не се различават нееднородни частици. Хетерогенни са системите, които се състоят от обособени разнородни части, разделени една от друга с гранична повърхност.

Фаза е тази хомогенна част на една хетерогенна система, която се отличава с общ състав и свойства и която е отделена от другите части с гранична повърхност – фазова граница. Диспергираното вещество и дисперсната среда могат да бъдат в еднакво агрегатно състояние и въпреки това системата да бъде двуфазна. Например системата бензин-вода се състои от две течни вещества, две несмесващи се течности, разделени с фазова граница. Двуфазна може да бъде система, която се състои само от едно вещество, но в различно агрегатно състояние (например системата лед-вода), в която двете фази имат еднакъв състав, но различни свойства.

Класификацията на дисперсните системи се извършва най-често въз основа на два признака:

- *Агрегатно състояние* на диспергираното вещество и на дисперсната среда;
- *Големина на частиците* на диспергираното вещество – така наречената *степен на дисперсност*.

Видовете дисперсни системи в зависимост от агрегатно състояние на двете вещества са представени в таблица 2.1.

Табл. 2.1. Класификация на дисперсните системи по агрегатно състояние на диспергираното вещество и на дисперсната среда

Дисп. с-ми	Дисперсна фаза	Дисперсна среда	Пример
Газо-образни	Газ	Газ	Въздух
	Течност	Газ	Аерозоли – мъгла
	Твърдо вещество	Газ	Аерозоли – дим
Течни	Газ	Течност	Пяна
	Течност	Течност	Емулсии – мляко
	Твърдо вещество	Течност	Суспензии – варно мляко
Твърди	Газ	Твърдо вещество	Твърди пени, пенопласти
	Течност	Твърдо вещество	Течни включвания в кристали
	Твърдо вещество	Твърдо вещество	Минерали, сплави

В зависимост от степента на дисперсност са възможни три типа дисперсни системи:

- *грубо дисперсни системи* – степен на дисперсност по-голяма от 100 nm ($1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m}$); такива системи са неустойчиви и нямат особено значение;
- *колоидно-дисперсни системи* – със степен на дисперсност между 1 и 100 nm, поради което се наричат още *микрехетерогенни системи*. Това са системи, които са относително устойчиви и притежават много особени свойства; такива системи представляват по-голямата част от живите организми;
- *истински разтвори* – хомогенни дисперсни системи, в които степента на дисперсност е под 1 nm – дисперсната фаза е с размерите на йони или молекули, поради което тези системи или разтвори се наричат още *молекулни или йонни разтвори*. Истинските разтвори са устойчиви системи, в които диспергираното вещество се нарича *разтворено вещество*, а дисперсната среда – *разтворител*. Най-голямо значение и разпространение от истинските разтвори имат *истинските течни разтвори*, а от тях – водните разтвори, при които разтворител е водата.

3.1.1. Разтвори. Механизъм на разтварянето

Разтворът е *хомогенна (еднородна) система с променлив състав от две или повече вещества*, в която молекулите или йоните на едното вещество са равномерно разпределени между тези на другото.

Разтварянето е сложен физико-химичен процес. За да се разтвори едно вещество в даден разтворител е необходимо:

- да се преодолеят силите на привличане между градивните частици (йони или молекули) на разтвореното вещество;
- да се преодолеят силите на привличане между молекулите на разтворителя.

За извършването на тези два процеса е необходимо да се внесе енергия отвън, т.е. те са *ендотермични* и техният топлинен ефект може да се означае с $(-Q)$. При разтварянето на веществата не винаги се консумира топлина – в някои случаи се отделя такава. Така например топлинният ефект на разтваряне (Q) на KNO_3 е $Q < 0$, на NaOH е $Q > 0$, а на NaCl $Q \cong 0$.

При разтварянето се извършва и *процес на взаимодействие между частиците на разтвореното вещество и молекулите на разтворителя*. Този процес е екзотермичен и се нарича най-общо процес на *солватация* (ако разтворителят е вода – *хидратация*). Следователно при разтварянето последователно се извършват *ендотермични $(-Q)$ и екзотермични $(+Q)$ (солватационни) процеси*

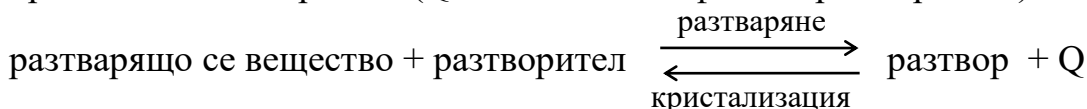
3.1.2. Разтворимост на веществата. Фактори, влияещи върху разтворимостта

Свойството на веществата да образуват разтвори в подходящи разтворители се нарича *разтворимост*. Определено количество разтворител може да разтвара само определено количество от разтварящото се вещество. Разтворимостта се определя от редица фактори - на първо място от *природата на разтварящото се вещество и разтворителя*.

Вещества с йонна или полярна връзка в молекулата си, каквито са солите, минералните киселини, алкалните и алкалоземни хидроксида, се разтварят много лесно в полярни разтворители, каквато е водата, и много трудно или практи-

чески са неразтворими в органични неполярни разтворители като хлороформ (CHCl_3), тетрахлорометан (CCl_4) и др. Вещества с неполярни молекули, каквито са повечето органични съединения, се разтварят много лесно в неполярни органични разтворители и практически не се разтварят във вода.

Разтвор, който при дадени условия не може да разтваря допълнителни количества от разтварящото се вещество, се нарича *наситен*. Между наситения разтвор и разтварящото се вещество се установява динамично равновесие. Например, при разтваряне на твърдо вещество с повишаване на концентрацията му в разтвора расте и вероятността за сблъскване на неговите частици с повърхността на неразтворената част от веществото. В резултат от това те могат отново да се включат към кристала. Този процес, противоположен на разтварянето, се нарича *кристализация*. Следователно, ако разтворът се намира в допир с неразтвореното вещество, протичат и двата процеса (Q е топлинният ефект на разтварянето):



Когато скоростите на двата процеса се изравнят, количеството на разтвореното вещество за съответната температура остава постоянно и разтворът става наситен. Разтворимостта на едно вещество в даден разтворител се измерва с концентрацията на неговия наситен разтвор за дадена температура.

3.2. Концентрация на разтворите

Количеството разтворено вещество в определена масова или обемна част разтвор или чист разтворител определя *концентрацията на разтвора*. Методите за изразяване на концентрацията са различни, съобразно конкретните изисквания на лабораторната и промишлената практика.

В една двукомпонентна система съставът на разтвора може да се изрази чрез следните видове концентрации: *процентна, моларна, нормална* или чрез *титър*.

- *Процентна масова концентрация* – изразява се чрез отношението на масата на разтвореното вещество към масата на целия разтвор, изразено в проценти.

$$W_x = \frac{m_x}{m_{\text{разтвора}}} \cdot 100$$

където m_x е маса на разтвореното вещество, $m_{\text{разтвора}}$ – масата на разтвора;

- *Процентна обемна концентрация* – изразява се чрез отношението на обема на разтвореното вещество към обема на целия разтвор, изразено в проценти.

$$\Psi_x = \frac{V_x}{V_{\text{разтвора}}} \cdot 100$$

където V_x е обема на разтвореното вещество, $V_{\text{разтвора}}$ – обема на разтвора;

- *Масова плътност* – изразява отношението на масата на разтвора към неговия обем. Изразява се в g/cm^3 или в g/dm^3 .

$$\rho = \frac{m_{\text{разтвора}}}{V_{\text{разтвора}}}$$

където $m_{\text{разтвора}}$ – масата на разтвора, $V_{\text{разтвора}}$ – обема на разтвора;

- **Моларна концентрация** – изразява броя молове разтворено вещество в 1 l разтвор. Изразява се в mol/l или с M .

$$C_M = \frac{n_x}{V_{p-pa}} = \frac{m_x}{M_R \cdot V_{p-pa}}$$

където n_x е броя молове на разтвореното вещество, V_{p-pa} – обема на разтвора в литри, M_R – молекулната маса на разтвореното вещество, m_x – масата на разтвореното вещество;

- **Нормална (молеквивалентна) концентрация** – изразява броя еквиваленти разтворено вещество в 1 l разтвор. Изразява се в mol-eq/l или с N .

$$C_N = \frac{n_{eq}}{V_{p-pa}} = \frac{m_x}{E_x \cdot V_{p-pa}}$$

където n_{eq} е броя молове на разтвореното вещество, V_{p-pa} – обема на разтвора в литри, m_x е маса на разтвореното вещество, E_x – химични еквивалент;

Химичният еквивалент (E_x) се изчислява по следните начини:

$$E_x (\text{химичен елемент}) = \frac{A_R}{\text{валентност на хим. елемент}}$$

$$E_x (\text{основи}) = \frac{M_R}{\text{брой } OH^-}$$

$$E_x (\text{киселини}) = \frac{M_R}{\text{брой } H^+}$$

$$E_x (\text{соли}) = \frac{M_R}{\text{брой } Me^{n+} \cdot \text{валентността на } Me}$$

$$E_x (\text{окислителни / редуктори}) = \frac{M_R (\text{окислителя / редуктора})}{\text{брой } e^- \text{ участвали в прехода}}$$

- **Титър** – изразява грамове разтворено вещество в 1 ml разтвор.

3.3. Електролитна дисоциация

3.3.1. Същност на електролитната дисоциация

Същността на електролитната дисоциация на водни разтвори на електролити се заключава в следните основни положения:

- При разтваряне във вода електролитите се разпадат спонтанно на положително и отрицателно заредени йони – *катиони и аниони*;

- Електролитите се разпадат в различна степен в зависимост от природата и концентрацията на електролита, природата на разтворителя и температурата на разтвора;

- Под действие на постоянен електричен ток катионите се придвижват към катода, а анионите – към анода.

Опитните данни за електропроводността на електролитите показват, че за даден момент само част от молекулите на електролита са дисоциирани на йони. Затова се въвежда понятието *степен на електролитна дисоциация* (α), което по-

казва каква част от всички разтворени молекули на електролита са се разпаднали на йони:

$$\alpha = \frac{n \text{ (брой дисоциирани молекули)}}{N \text{ (общ брой разтворени молекули)}}$$

Степента на електролитна дисоциация (α) зависи от природата на електролита и на разтворителя, от концентрацията и температурата на разтвора и др. Изразява се с число от 0 до 1 или в проценти. В зависимост от степента на електролитна дисоциация електролитите се делят на силни ($\alpha > 30\%$), средни ($3\% < \alpha < 30\%$) и слаби ($\alpha < 3\%$). Степента на електролитната дисоциация на силните електролити се изменя сравнително слабо с повишаване на концентрацията на разтвора. Степента на електролитната дисоциация на слабите електролити с разреждане на разтвора първоначално нараства поради увеличаване на контакта между молекулите на разтворителя и тези на електролита, а след това намалява поради увеличаване на разстоянието между молекулите при големи разреждания.

Според количествената теория на Сванте Арениус киселина е веществото, което се дисоциира във водни разтвори и дава водородни катиони (H^+), а основа е вещество при чиято дисоциацията се получават хидроксидни аниони (OH^-).

Според протонната теория на Брьонсед и Лоури, всяко вещество, което може да отдаде протон е киселина, а това, което може да приеме отдадения протон – основа. С нея изискването за водни разтвори престава да бъде ограничение и всяко вещество може да се окаже киселина или основа в зависимост от взаимодействието, в което участва.

Вещества, които спонтанно се разпадат на йони в разтвор или стопилка се наричат електролити – такива са веществата с йонна кристална решетка, със силно полярни молекули. Електролити са киселините, основите и солите. Противно на електролитите, неелектролитите са вещества, чиито водни разтвори или стопилки не съдържат йони. Най-често неелектролитите са вещества с ковалентна връзка, които имат слабо полярни или неполярни молекули. Неелектролити са например захар, етанол, нишесте и др.

3.3.2. Механизъм на електролитната дисоциация

Разтварянето на твърдите вещества във вода се дължи преди всичко на строежа на водните молекули. Те са силно полярни и затова между частиците на веществото (молекули или йони) и водните молекули възникват сили на привличане. В резултат на това частиците се откъсват от кристала и преминават в разтвора. Силите на привличане между водните молекули и разтворените частици продължават да действат и в разтвора. В резултат на това всяка разтворена частица се оказва обградена от полярните молекули на водата. Образуват се сложни групировки, наречени хидрати. Процесът, при който полярните водни молекули обграждат частиците на разтвореното вещество и образуват с тях хидрати, се нарича хидратация.

При вещества с йонна или полярна ковалентна връзка (електролити) електролитната дисоциация в среда на полярни разтворители (каквото е водата), протича спонтанно и е толкова по-голяма, колкото по-голяма е полярността на молекулите на разтворителя.

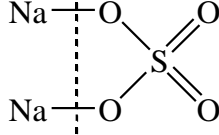
Дисоциацията на съединенията с полярна връзка протича по-сложно и преминава през няколко етапа – хидратация, йонизация и дисоциация.

Свойствата на получените при дисоциацията йони са коренно различни в сравнение със свойствата на съответните атоми – например хлорът Cl_2 е жълто зелен газ, с остра неприятна миризма, силно отровен – едно от първите бойни отровни вещества. Хлоридните йони Cl^- са без цвят, не са отровни и човек приема ежедневно хлоридни йони чрез храната (например чрез готварската сол).

Изразяване на електролитната дисоциация

В таблица 2.2. е показан алгоритъма за изразяване на електролитната дисоциация на електролитите.

Таблица 2.2. Изразяване на електролитната дисоциация:

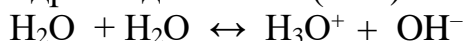
Действие	Пример
1. В лявата страна на уравнението се записва химичната формула на електролита, а в дясната – химичните знаци и зарядите на йоните	$FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + Cl^-$
2. Определят се и се записват моловете за всеки йон, като се знае, че алгебричната сума от положителните и от отрицателните заряди на получените йони е равна на нула.	$FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3 Cl^-$ (3+) + 3 (1-) = 0
При електролити с по-сложен строеж се разкъсва йонната или най-силно полярната връзка. В резултат на това се получават прости (H^+ , Na^+) и сложни (OH^- , SO_4^{2-}) йони.	$Na-O-H \rightarrow Na^+ + OH^-$  $\longrightarrow 2 Na^+ + SO_4^{2-}$
3. При дисоциация сложните йони не променят състава си	

3.4. Йонно произведение на водата

Водата се дисоциира в много малка степен. При постоянна температура се достига до равновесно състояние, което се характеризира с дисоциационна константа:

$$K_D = \frac{C_{H^+} \cdot C_{OH^-}}{C_{H_2O}}$$

В действителност при дисоциацията два мола вода взаимодействат до хидроксониев катион (H_3O^+) и хидроксиден анион (OH^-).



Може да се приеме, че концентрацията на недисоциираните молекули е практически постоянна, $C_{H_2O} = \text{const}$. Тогава $K_D \cdot C_{H_2O}$ е също константа и се бележи с K_W :

$$K_W = K_D \cdot C_{H_2O} = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = \text{const}.$$

Произведението от равновесните концентрации на водородните и на хидроксидните йони е постоянна величина за дадена температура и се нарича йонно произведение на водата K_w .

$$K_w = C_{H^+} \cdot C_{OH^-} = 10^{-7} \text{ mol/l} \cdot 10^{-7} \text{ mol/l} = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2, \text{ при } t = 22^\circ \text{ C}.$$

Йонното произведение на водата е постоянна величина при определена температура не само за чистата вода, но и за разредените разтвори на електролити. K_w не зависи от концентрацията на H^+ и на OH^- . Ако се повиши концентрацията на H^+ , то концентрацията на OH^- ще намалява.

3.5. Водороден показател

Химичният характер на даден разтвор се определя чрез концентрацията на водородните катиони H^+ . Използва се отрицателният десетичен логаритъм от концентрацията на водородните катиони, наречен водороден показател или рН.

$$pH = -\lg C_{H^+}$$

За водни разтвори рН-скалата се простира в границите 0 – 14.

Видове разтвори според рН:

- Разтвор с неутрален химичен характер – концентрацията на H^+ е равна на концентрацията на OH^- :

$$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH = 7.$$

- Разтвор с киселинен химичен характер – концентрацията на H^+ е по-голяма от концентрацията на OH^- :

$$[H^+] > [OH^-], \text{ т.е. } [H^+] > 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH < 7.$$

- Разтвор с основен химичен характер – концентрацията на H^+ е по-малка от концентрацията на OH^- :

$$[H^+] < [OH^-], \text{ т.е. } [H^+] < 10^{-7} \text{ mol/l} \Rightarrow pH > 7.$$

Характерът на средата се определя качествено с помощта на индикатори. Това са естествени или синтетични вещества, които променят цвета си в зависимост от характера на средата. Количественото измерване на рН се извършва с помощта на уреди, наречени рН-метри.

3.6. Хидролиза на соли

Хидролизата е процес на *обратно взаимодействие на йоните на разтворимите соли с йоните на водата*, което води до изменение в съотношението между концентрациите на водородните и хидроксидните йони в разтвора, т.е. до промяна на неговата киселинност (рН). Хидролизата е обратим процес – тя е обратна реакция на неутрализацията.

В разтвор на такива соли, хидролизират съответно йоните на слабата киселина или слабата основа до съответния слаб електролит. В зависимост от това, каква част от йоните хидролизират, се въвеждат хидролизната константа K_x и степента на хидролиза β .

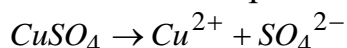
Видове хидролиза

Хидролизата е характерна за соли получени при неутрализация на:

- *силна киселина + слаба основа*
- *слаба киселина + силна основа*
- *слаба киселина + слаба основа*

I случай. Соли получени при неутрализация на *силна киселина и слаба основа*. Например: NH_4Cl , CuSO_4 , $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ и др.

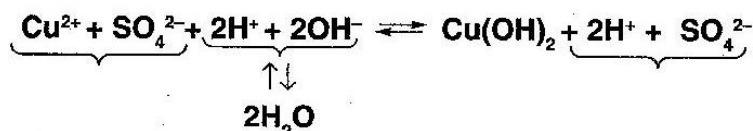
Например: CuSO_4 е сол на слаба основа – $\text{Cu}(\text{OH})_2$ и силна киселина – H_2SO_4 . Във водния разтвор солта се дисоциира електролитно по уравнението:



Водата е слаб електролит



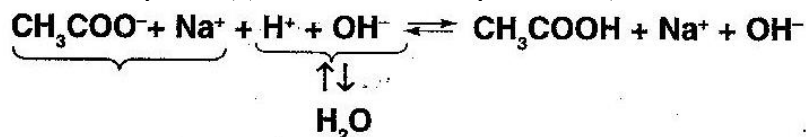
Обратимият хидролизен процес се записва по следния начин



В разтвора остават свободни H^+ и SO_4^{2-} , защото сярната киселина е силен електролит и наличието на водородни катиони определя киселинния характер на разтвора. Разтворите на такива соли хидролизират и имат киселинен характер (определя се от силната киселина). В резултат на хидролизния процес равновесието на водата се нарушава, променя се съотношението на концентрациите като концентрацията на водородните катиони е по-голяма от концентрацията на хидроксилните аниони, т.е. разтворът е с киселинен характер (има $\text{pH} < 7$).

II случай. Соли получени при неутрализация на *слаба киселина и силна основа*. Например: CH_3COONa , Na_2CO_3 и др.

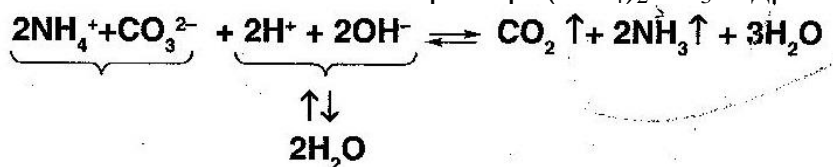
Например: Натриевият ацетат се дисоциира на натриеви катиони (Na^+) и на ацетатни аниони (CH_3COO^-). Във водния разтвор ацетатните аниони и водородните катиони се свързват до слабия електролит оцетна киселина – CH_3COOH .



В разтвора остават натриевите и хидроксидните йони. Концентрацията на хидроксидните йони определя основния характер на разтвора.

Тези соли хидролизират и разтворите им имат алкална реакция (определя се от силната основа). В резултат на хидролизния процес равновесието на водата се нарушава, променя се съотношението на концентрациите като конц. на хидроксидните аниони е по-голяма от концентрацията на H^+ , т.е. $\text{pH} > 7$.

III случай. Соли които се разглеждат като получени при неутрализация на *слаба основа и слаба киселина*. Например: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и др.



Тези соли хидролизират в най-голяма степен, като реакцията на разтворите им е или неутрална, или слабо кисела, или слабо алкална, в зависимост от относителната сила на двата слаби електролита. При неутрална реакция съотношението на концентрацията на водородните катиони и хидроксилните аниони не се нарушава и $\text{pH} \approx 7$.

IV случай. Соли които се разглеждат като получени при неутрализация на силна киселина със силна основа. Това са соли, чиито метални катиони са на елементи от I A група (алкалната група) и на алкалоземните елементи (Ca, Ba), а анионите са на силни киселини. Например: NaCl, K₂SO₄, Ca(NO₃)₂ и др. В разтворите на такива соли хидролиза не протича.

РАЗДЕЛ 3. ЕЛЕКТРОХИМИЯ

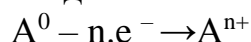
Електрохимията е дял от химичната наука, който изучава процесите на превръщането на електричната енергия в химична и обратно. В този смисъл обект на електрохимията са две групи процеси:

- процеси, при които електричната енергия се трансформира в химична – при пропускането на електричен ток през разтвор или стопилка на електролити, върху електродите на електрохимичната система се извършват химични реакции; процесите са познати под името *електролиза*;

- процеси, при които енергията на химичната реакция се превръща в електрична енергия – протичат в химичните източници на енергия (гальваничните елементи и акумулаторите).

Химичен процес, който протича с обмен на електрони и в резултат на това, промяна в степените на окисление на атомите или йоните, се нарича *окислително-редукционен процес*. Окислително-редукционният процес включва две паралелно протичащи реакции:

- *Окисление* – процес на отдаване на електрони:



- *Редукция* – процес на приемане на електрони:



Електрохимичната система, в която се осъществява електрохимичния процес, се състои от следните елементи:

а). електроди (от метали, графит или други проводящи твърди материали) – върху повърхността им се извършва обмен на електрони с участниците в електрохимичния процес;

б). електролит – разтвор или стопилка на вещество (проводници от втори род), съдържащи положителни и отрицателни йони в резултат на дисоциация на молекулите му; електролитът осъществява пренасянето на електричеството посредством насоченото движение на йоните;

в). източник на електрична енергия и метални проводници (проводници от първи род), които свързват електродите и осигуряват протичането на електричния ток по външната верига на електрохимичната система.

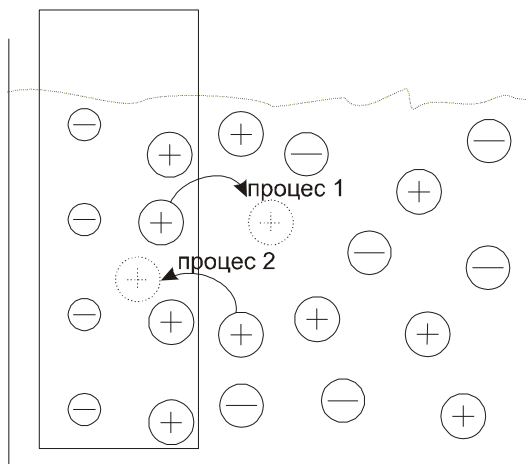
Следователно електрохимията изучава процесите на пренасянето на електрически заредени частици през граничната повърхност между проводник от първи род (метал) и проводник от втори род (разтвор на електролит).

3.1. Електроден потенциал

3.1.1. Равновесен електроден потенциал

При контакт на две електропроводящи фази (твърда/твърда; твърда/течна; течна/течна и т.н.), на граничната повърхност между тях настъпва пространствено преразпределение на електричните заряди. В резултат на това възниква *двоен електричен слой* и потенциален скок (потенциал), който е различен в зависимост от контактуващите фази: контактен – при контакт на два метала, дифузионен – между два разтвора, адсорбционен – между метал и разтвор.

За електрохимичните процеси от значение е потенциалът, който се формира



Фиг. 3.1. Действие на опростена електрохимична схема

при контакт на метала с разтвор, съдържащ собствените му йони. Такава електрохимична система, състояща се от метал и електролит, съдържащ йони на метала, се нарича *електрод* или още *полу-елемент*.

При потапяне на метал в разтвора на негова сол започва преминаване на метални йони, разположени във възлите на кристалната решетка: от метала към разтвора (процес 1) или обратно (процес 2) – от разтвора към метала (фиг. 3.1). Посоката на първоначалния процес зависи от природата на метала.

В резултат на този преход на граничната повърхност настъпва преразпределение на зарядите (електрони и йони), формира се двоен електричен слой и потенциален скок, наречен *електроден потенциал* (E). Обменът на метални йони между метала и разтвора протича обратимо – процес, предизвикан от възникналата потенциална разлика. Когато скоростите на процесите в двете посоки се изравнят (динамично равновесие), се формира *равновесен електроден потенциал* (E_p).

В зависимост от първоначалната посока на прехода на метални йони, стойността на равновесния електроден потенциал може да бъде положителна или отрицателна (Фиг. 3.2):

а). Отрицателна стойност на E_p – при преминаване на йони от метала към разтвора и възникване на двоен електричен слой от вида (а);

б). Положителна стойност на E_p – при преминаване на йони от разтвора към метала и възникване на двоен електричен слой от вида (б).



Фиг. 3.2. Схема на различни видове двоен електричен слой:
а). отрицателен; б). положителен

Теорията, която описва процесите, протичащи на фазовата граница между метала и разтвора на неговата сол, е създадена от немския учен Валтер Нернст и е известна като „Теория на електродния потенциал” или още теория на

Нернст. Стойността на равновесния електроден потенциал на дадения електрод се описва от уравнението на Нернст:

$$E_p = E^\circ + \frac{R.T}{n.F} \cdot \ln C_{M^{n+}}$$

където:

E_p е равновесен потенциал, V;

E° – стандартен електроден потенциал, V;

R – универсална газова константа (R=8,314 kJ/kmol.K);

T – абсолютна температура, K;

F – константа на Фарадей (96 494 C);

n – брой електроните, участвали в реакцията;

$C_{M^{n+}}$ – концентрация на металните йони в разтвора, mol/l.

Стойността на E_p зависи от природата на метала и на разтворителя, от концентрацията на металните йони в разтвора и от температурата.

Ако в уравнението се заместят стойностите на константите при 18 °C (291 K) и се премине в десетичен логаритъм се получава:

$$E_p = E^\circ + \frac{0,059}{n} \cdot \lg C_{M^{n+}}$$

Абсолютните стойности на електродните потенциали (E_p и E°) не могат да се измерят директно. Поради това се определят относителните им стойности по отношение на електрод, чиито потенциал е известен (стандартен водороден електрод, стъклен електрод, каломелов и др.).

4.1.2. Стандартен електроден потенциал

Равновесният потенциал на даден електрод, който се формира при концентрация на металните йони $C_{Me^{n+}} = 1$, се нарича *стандартен електроден потенциал*. По стойността на *стандартния електроден потенциал* металите се подреждат в *ред на стандартните електродни потенциали*. Особено място в реда заема *водородния електрод*, чиито потенциал се приема за нула. (табл. 3.1).

Таблица 3.1. Ред на стандартните електродни потенциали

Електрод	Електродна реакция	E° , V
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3.045
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ → K	-2.925
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ → Ca	-2.866
Na ⁺ /Na	Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2.714
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-2.363
Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1.662
Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1.180
Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0.763
Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0.744
S ²⁻ /S	S + 2e ⁻ → S ²⁻	-0.510
Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0.440
Cr ³⁺ , Cr ²⁺ /Pt	Cr ³⁺ + e ⁻ → Cr ²⁺	-0.408
Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0.403
Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0.277

Електрод	Електродна реакция	E° , V
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0.250
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0.136
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0.126
H⁺/H₂, Pt	H⁺ + e⁻ → 1/2 H₂	0.000
Sn ⁴⁺ , Sn ²⁺ /Pt	Sn ⁴⁺ + 2e ⁻ → Sn ²⁺	+0.150
Cu ²⁺ , Cu ⁺ /Pt	Cu ²⁺ + e ⁻ → Cu ⁺	+0.153
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+0.337
OH ⁻ /O ₂ , Pt	1/2 O ₂ + H ₂ O + 2e ⁻ → 2OH ⁻	+0.401
Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	+0.521
I ⁻ /I ₂ , Pt	I ₂ + 2e ⁻ → 2I ⁻	+0.535
Fe ³⁺ , Fe ²⁺ /Pt	Fe ³⁺ + e ⁻ → Fe ²⁺	+0.771
Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0.799
Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ → Pd	+0.987
Br ⁻ /Br ₂ , Pt	Br ₂ + 2e ⁻ → 2Br ⁻	+1.065
Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+1.200
Cl ⁻ /Cl ₂ , Pt	Cl ₂ + 2e ⁻ → 2Cl ⁻	+1.359
Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ → Au	+1.498
Au ⁺ /Au	Au ⁺ + e ⁻ → Au	+1.691
SO ₄ ²⁻ /S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻ - 2 e ⁻ → S ₂ O ₈ ²⁻	+ 2.010
F ⁻ /F ₂ , Pt	F ₂ + 2e ⁻ → 2F ⁻	+2.870

Металите, разположени преди водорода, имат отрицателен електроден потенциал и се наричат *електроотрицателни*. Металите, намиращи се след водорода са с положителен електроден потенциал и се наричат *електроположителни*.

Разположението на металите в реда на стандартните електродни потенциали позволява да се изведат няколко следствия, които се използват при практическото приложение на електрохимичните процеси:

- Металите с най-отрицателен потенциал проявяват най-голяма склонност да отдават електрони (силно изразени редукиционни свойства и висока химическа активност)
- Металите с най-положителен потенциал проявяват най-малка склонност към отдаване на електрони (слабо изразени редукиционни свойства, ниска химическа активност;
- Всеки метал в реда може да измести стоящите след него метали с по-положителен електроден потенциал от разтвори на техните съединения
- Металите, намиращи се преди водорода в реда на стандартните електродни потенциали, могат да го изместват от разтвори, съдържащи водородни йони (разредени киселини, вода).

3.2. Електролиза

Електролизата е процес, при който електричната енергия се превръща в химична: при пропускане на електричен ток през разтвор или стопилка на електролити, върху електродите на електрохимичната система се извършват окислително-редукиционни процеси, в резултат на които се получават чисти вещества или се променя зарядът на йоните.

В зависимост от компонентите на електрохимичната система, електролизата може да бъде няколко вида. В зависимост от *вида на електродите* различаваме:

- *електролиза с разтворими (метални) електроди* – в този случай електродите участват в процесите;
- *електролиза с неразтворими (инертни) електроди* – електродите не участват в химичните процеси, а служат само за място за протичането им.

В зависимост от *вида на електролита* електролизата може да бъде:

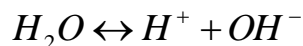
- *електролиза от разтвор* на веществото – в резултат на електролитната дисоциация, в електролита присъстват както йоните на веществото, така и йоните на разтворителя (най-често вода);
- *електролиза от стопилка* на веществото – тъй като разтворителят отсъства, в електролита присъстват само йоните на веществото, получени в резултат на термичната дисоциация.

Пример за електролиза от разтвор с разтворими електроди е електролизата на воден разтвор на меден дихлорид (CuCl_2) с медни електроди. Електрохимичната система е съставена от два медни електрода, потопени във воден разтвор на CuCl_2 и източник на постоянен ток (фиг. 3.3).

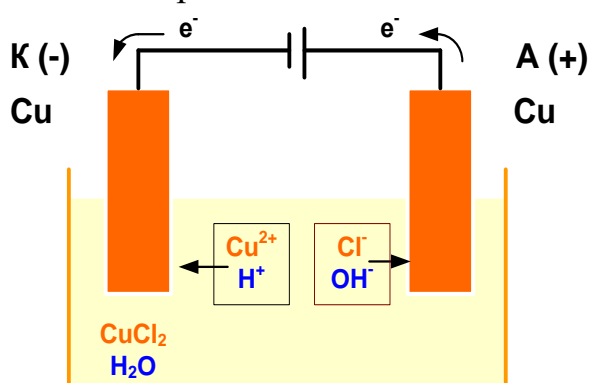
Под действие на молекулите на разтворителя в електролита протича разпадане на CuCl_2 на йони (електролитна дисоциация):



Водата (макар и слаб електролит) също се дисоциира на йони:



Преди включването на електролизната вана към източника на ток, двата медни електрода се отнасят по идентичен начин: при потапянето им в развора

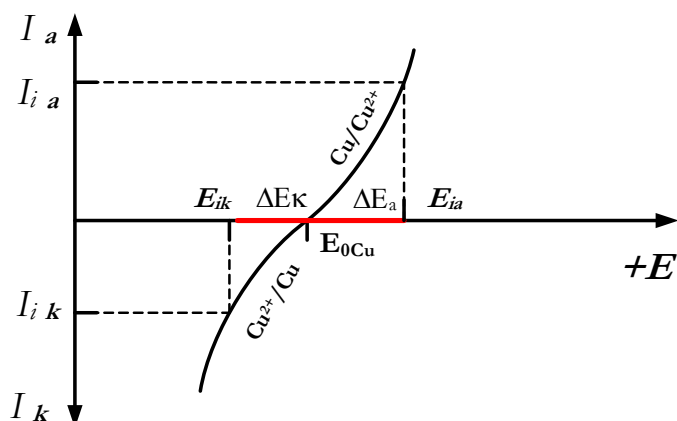


фиг. 3.3. Електрохимична система за електролиза на воден разтвор на CuCl_2

на CuCl_2 на граничната повърхност метал/електролит започва обмен на медни йони Cu^{2+} , първоначално насочен от развора към метала (фиг.4.3). При установяване на равновесие с възникналия обратен процес (от метала към развора) се формира положителен равновесен електроден потенциал, който се подчинява на уравнението на Нернст (уравнение 3.3).

Включване на външен източник на ток извежда двата електрода от равновесие, потенциалът им вече не се подчинява на уравнението на Нернст, а стойността му зависи от силата на тока. Зависимостта на стойността на електродния потенциал от силата на тока се изразява чрез поляризационни криви (фиг. 3.4). Към единият от електродите започва приток на електрони и потенциалът му се измества в отрицателна посока – формира се отрицателния електрод. В другият електрод движението на електроните е в обратна посока – от електрода към източника и потенциалът му се измества в положителна

посока – формира се положителния електрод. На всяка стойност на силата на тока I съответства определена стойност на потенциала на електрода, наречен „потенциал под ток” (E_I) (фиг. 3.4).



Фиг.3.4. Поляризационни криви (анодна и катодна поляризация)

Отместването на електродния потенциал от равновесния се означава като *електродна поляризация* – стойността и за даден електрод се определя като разликата между потенциала под ток E_I и равновесния електроден потенциал E_p :

$$\Delta E = E_I - E_p$$

Тъй като потенциалът на катода се измества в отрицателна посока стойността на катодната поляризация $\Delta E_k <$

0. Обратно – анодната поляризация винаги е $\Delta E_A > 0$.

Изместването на потенциала на електрода от равновесния потенциал (електродна поляризация) може да бъде резултат не само от действието на електричния ток, но и от забавена електрохимична реакция (*активационна* поляризация), забавен пренос на участващите в реакцията частици (*концентрационна* поляризация) или други причини. Електродната поляризация, за възникването на която е установена конкретната причина, се означава като *свръхнапрежение* (например, водородно свръхнапрежение).

Чрез електростатичното привличане йоните в електролита се насочват към противоположния по знак електрод: Cu^{2+} и H^+ към отрицателния електрод, а Cl^- и OH^- – към положителния. Възможните процеси са следните:

- на отрицателния електрод – процеси на редукция (приемане на електрони):
 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0.34V$
 $2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$ $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0V$
- на положителния електрод – процеси на окисление (отдаване на електрони):
 $2\text{Cl}^- - 2e^- \rightarrow \text{Cl}_2$ $E^\circ(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2) = + 1.36V$
 $4\text{OH}^- - 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $E^\circ(\text{O}_2/\text{OH}^-) = + 0.82V$
 $\text{Cu} - 2e^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0.34V$

Прието е в електрохимичните системи електродите да се определят като „катод” и „анод” не според знака, а според процеса, който протича върху тях:

- мястото, електродът или участъкът върху който протича приемане на електрони (редукция), се означава като „катод”;
- мястото, електродът или участъкът върху който протича отдаване на електрони (окисление), се означава като „анод”.

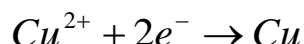
При електролизата отрицателният електрод е в ролята на *катод*, а *положителния* – на *анод*.

От възможните процеси на съответния електрод протича този, който изисква минимален разход на енергия:

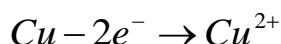
- тъй като с включването на тока потенциалът *на катода* се измества в отрицателна посока, върху него започва процеса с най-положителен потенциал;
- тъй като потенциалът *на анода* се измества в положителна посока, върху него започва процеса с най-отрицателен (най-нисък по стойност) потенциал.

Въз основа на стойностите на потенциалите (таблица 4.1) процесите, които действително протичат върху двата електрода при електролизата на воден разтвор на меден дихлорид (CuCl_2) с медни електроди са следните:

- На катода:



- На анода:



Анодът се разгражда, а получените медни йони се електронеутрализират (редуцират) до чиста мед на катода.

Количествената връзка между параметрите на електролизния процес се описва от законите на Майкъл Фарадей.

Първи закон на Фарадей за електролизата: количеството вещество, окислено или редуцирано върху даден електрод при електролизата е пропорционално на количеството електричество, преминало през електролита. Аналитичният израз на закона е:

$$m = K \cdot Q = K \cdot I \cdot \tau,$$

където: m – масата на отделеното вещество, g; K – електрохимичния еквивалент на веществото, g/A.s; I – силата на тока, A; τ – времето на протичане на тока, s.

Електрохимичният еквивалент K е масата на веществото, което се отделя под действие на 1 C количество електричество (т. е. при протичането на ток с големина 1 A за 1 s).

Втори закон на Фарадей за електролизата: количествата вещества, окислени или редуцирани на електродите при преминаване на едно и също количество електричество през различни по състав електролити, са пропорционални на химичните им еквиваленти :

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_1}{E_2},$$

където m_1 и m_2 са масите на редуцираните или окислените вещества, g; E_1 и E_2 – съответните им химични еквиваленти;

4.3. Химични източници на енергия

Химичните източници на енергия (ХИЕ) са електрохимични системи, които превръщат енергията на химичната реакция в електрична. В зависимост от посоката на протичане на реакцията, ХИЕ се разделят на:

- *Източници от I род (непрезаредими, галванични елементи)* – химичните реакции протичат еднопосочно (необратимо) и затова те се използват еднократно;
- *Източници от II род (презаредими, акумулатори)* – химичните реакции

протичат двупосочно (обратимо) и позволяват многократното зареждане и разреждане, и многократната им употреба.

- Горивни елементи (горивни клетки).

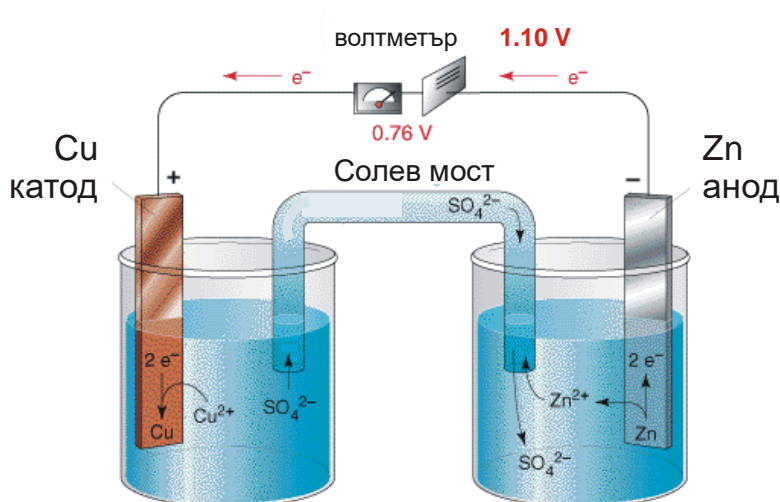
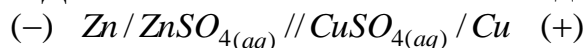
4.3.1. Химични източници на енергия от I род. Галванични елементи

Галваничен елемент може да се създаде от два електрода (полуелемента) с достатъчна разлика между потенциалите. Пример за електрохимичен елемент е галваничният елемент на Даниел-Якоби (фиг. 3.5). Той е съставен от цинков и меден електрод:

- цинков електрод, Zn/Zn^{2+} , съставен от цинк потопен в разтвор на цинков сулфат $ZnSO_4$;
- меден електрод, Cu/Cu^{2+} , съставен от мед, потопена в разтвор на меден сулфат $CuSO_4$.

Двата електрода са свързани с електролитен (солев) „мост“ – тръбичка, запълнена с наситен разтвор на електролит (KCl).

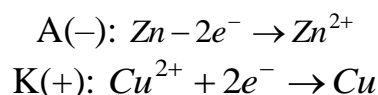
Съгласно международно приетите правила за означаване на галваничните елементи, елементът на Даниел-Якоби се записва по следния начин:



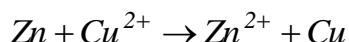
Фиг. 3.5. Галваничен елемент на Даниел-Якоби

При потапяне на цинковата пластина в разтвора на $ZnSO_4$ започва преход на цинкови йони Zn^{2+} от метала към разтвора и при установяване на равновесие, съгласно теорията на Нернст, на граничната повърхност се установява отрицателен равновесен електроден потенциал. Напусналите пластината йони оставят в нея некомпенсирани електрони. Тъй като процесът е отдаване на електрони (окисление), цинковият електрод е в ролята на анод и е със знак (-). На медния електрод прехода на метални йони първоначално е от разтвора към метала – медните йони от $CuSO_4$ се редуцират върху медната пластина. При установяване на равновесие се формира положителен електроден потенциал. Тъй като процесът, който се извършва е редукция, медният електрод е в ролята на катод и е със знак (+). При осъществяването на галванична връзка между двата електрода, некомпенсирани електрони от цинковия електрод (анода) се придвижват към медния електрод (катода) и се генерира енергия.

Процесите, които протичат са следните:



Сумарна реакция:



Ролята на солевия мост в тези процеси е да осигурява обмен на сулфатните йони SO_4^{2-} между двата полуелемента – от медния електрод, където са в относителен излишък, към цинковия, където са в недостиг (фиг. 3.5).

Основните величини, които характеризират галваничните елементи са:

- *електродвижещото напрежение* (ΔE), което представлява разликата между потенциалите на катода и анода:

$$\Delta E = E_K - E_A$$

- *електрохимичния капацитет* – той може да бъде *токов* и *енергиен*: под *токов* (*амперчасов*) *капацитет* се разбира количеството електричество, което галваничният елемент отдава при определени условия; *енергийният* (*ватчасов*) *капацитет* представлява количеството енергия, която галваничният елемент е способен да отдаде при определени условия.

4.3.2. Химични източници на енергия от II род. Акумулатори

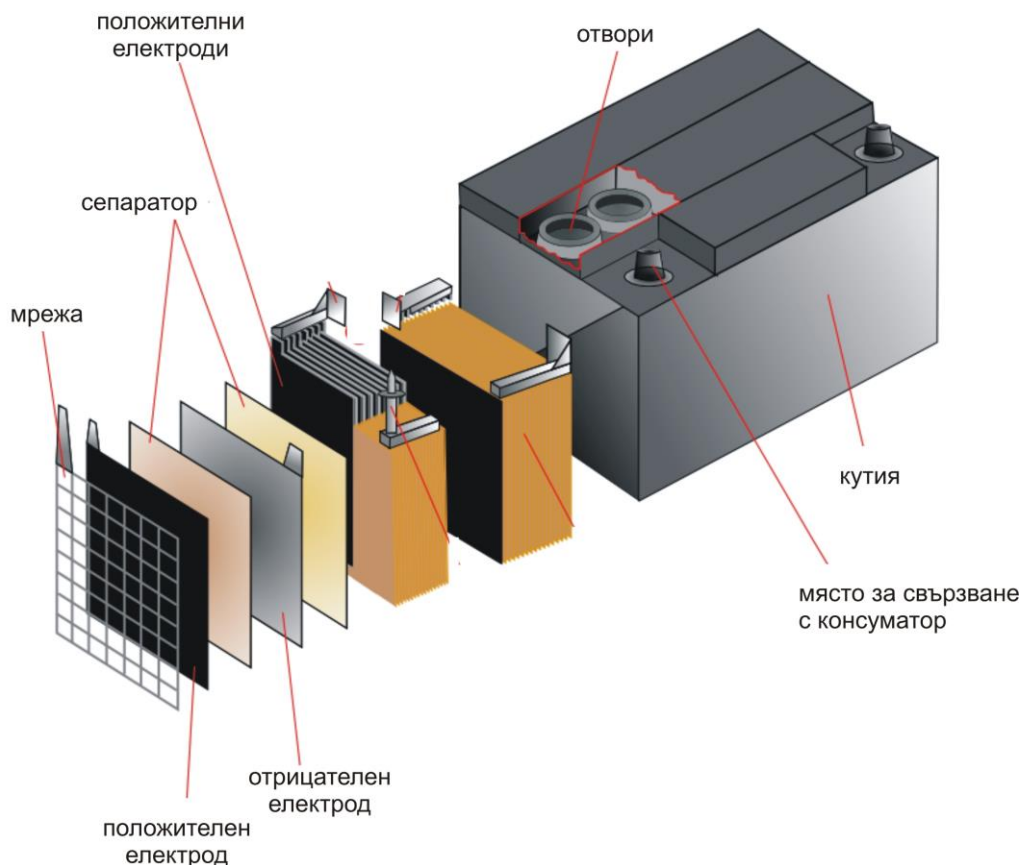
Химичните източници на енергия, които се основават на обратим химичен процес, се наричат *акумулатори* или още *презаредими батерии*. Възможността за многократното разреждане и зареждане позволява многократното използване на акумулаторите.

Според вида на използвания електролит акумулаторите се делят на *кисели* – електролитът е сярна киселина с определена плътност и концентрация, и *алкални* – електролитът е най-често калиева или натриева основа.

Най-голямо приложение в практиката е намерил оловният акумулатор. Принципът му на действие е открит и патентован от френския учен Гастон Планте (1859 г.). Съвременният оловен акумулатор е изграден от следните елементи (фиг. 3.6):

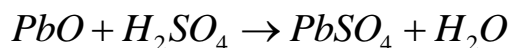
- *кутия* – най-често от полипропилен или полиетилен;
- два вида *електроди* – единият вид под формата на плътни оловни плочи с добавка на антимонон, другият вид – под формата на оловни решетки; в клетките на решетките е пресована активната маса на акумулатора, чиято основна съставка е оловния оксид (PbO);
- *електролит* – 30-35 % разтвор на сярна киселина с плътност 1,2-1,3 g/cm³;
- *сепаратори* – най-често от порест поливинилхлорид.

Всички компоненти на съвременните оловни акумулатори са рециклируеми и могат да се използват повторно.



Фиг. 3.6. Устройство на оловен акумулатор

При наливането на електролита в сухия акумулатор протича реакция между електролита и оловния оксид от оловната паста:

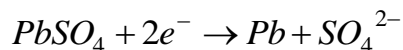
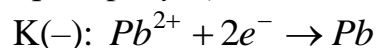


Режимите на работа на акумулатора са два: *зареждане* и *разреждане*.

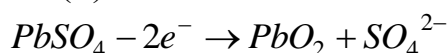
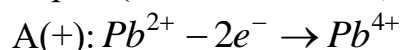
Зареждане. При зареждане акумулаторът се включва към източник на електричен ток, под действието на който върху електродите се извършва *процес на електролиза* – в нея участват йоните на оловния сулфат, получен при реакцията на електролита с оловната паста (Pb^{2+} и SO_4^{2-}), и на водата (H^+ и OH^-).

Процесите, които протичат върху електродите са следните:

- на отрицателния електрод (*редукция, катод*):



- на положителния електрод (*окисление, анод*):

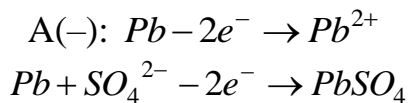


Т. е. при зареждане, в резултат на електролизата, оловният сулфат се превръща в олово и оловен диоксид.

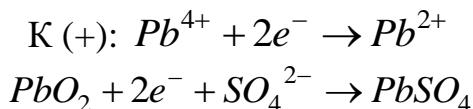
Разреждане. При разреждане акумулаторът работи като химичен източник на енергия от I род, т.е. като *гальваничен елемент*. Електродите на този елемент са съставени от продуктите, получени в резултат на протеклата при зареждане-

то електролиза: на отрицателния електрод олово (Pb), а на положителния – оловен диоксид (PbO₂). Процесите са следните:

- на отрицателния електрод (*окисление, анод*):



на положителния електрод (*редукция, катод*):



Т. е. при разреждане, в резултат на работата на формирания източник на енергия, оловният сулфат се възстановява.

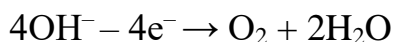
Уравненията показват обратимостта на процесите, протичащи върху електродите при двата режима на работа на акумулатора.

При зареждане и разреждане на акумулатора протичат и процеси, които са нежелани. При зареждането, след като всички оловни йони се превърнат в олово и оловен диоксид, а захранването не бъде изключено, електролизата продължава със следващите по потенциал йони – H⁺ и OH⁻ на водата. В резултат на това върху електродите започват да се отделят водород и кислород:

- на катода се извършва редукцията на H⁺ :



- на анода се извършва окислението на OH⁻ :



Процесите са известни като „*кипене на акумулатора*”.

При разреждане, използването на акумулатора под определена граница на електродвижещото напрежение, води не само до възстановяване на оловния сулфат, но и до *необратима сулфатизация* на плочите.

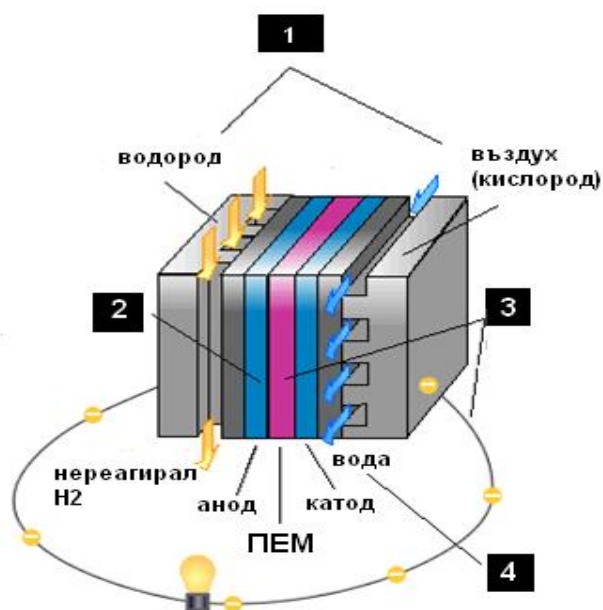
И в двата случая процесите са нежелани, тъй като скъсяват живота на акумулатора.

3.3.3. Горивни елементи (*горивни клетки*)

Горивните елементи са химични източници на енергия, които се основават на химично взаимодействие между вещество „гориво” и окислител (кислород или атмосферен въздух). За разлика от конвенционалните химични източници на енергия, които съхраняват химичната енергия в затворена система, горивните елементи консумират реагенти, които трябва да бъдат непрекъснато доставяни. Електродите на конвенционалните източници участват в химичните процеси и се променят в хода на цикъла „зареждане/разреждане”, докато тези на горивните елементи са относително стабилни.

Принципът на действие на горивния елемент е познат още от 1838 година. Разработването и използването на съвременните горивни елементи обаче започва едва през 60-те години на миналия век, с развитието на космическите изследвания – тяхното първо приложение е за захранване с енергия на космическите кораби.

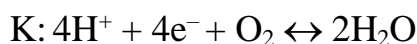
Класическият горивен елемент е изграден от два електрода от пореста платина (метал, каталитично активен спрямо водорода), потопени в електролит



фиг. 3.7. Схема на горивен елемент с гориво водород

(разтвор на KOH) (фиг.4.7). Между тях е разположена полимер-електролитна мембрана. Към единият от електродите (*анода*), от външен източник постъпва поток от H_2 , служещ като „гориво”, а към другия (*катода*) – поток от кислород или атмосферен въздух като *окислител*. На анода под действие на катализатора (Pt) горивото H_2 се разпада на H^+ и e^- . Полимерната мембрана позволява на H^+ да преминават еднопосочно към катода. Електроните се придвижват по външната верига към катода, генерирайки електричен ток. На катода H^+ и e^- реагират с кислорода на въздуха до вода, която при условията на процеса (150-

200°C) е под формата на пара. Процесите са следните:



За разлика от класическия процес на горене, при който в резултат на окислението на горивото се отделя *топлина*, при горивния елемент в резултат на окислението на горивото се *генерират електрони* (електричен ток). Тъй като страничен продукт от реакцията е водата, на практика горивният елемент е екологичен източник на енергия.

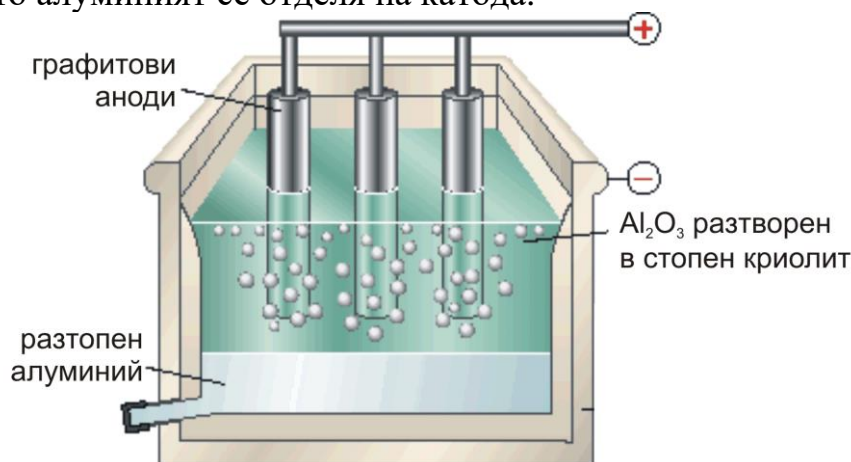
Понастоящем, на различен етап от създаването и приложението си са над 40 вида горивни елементи, които ползват като гориво водород, и се различават от класическия по вида на електролита (фосфорна киселина, стопилка на смеси от соли, твърди високотопими оксиди и др.) или вида на електродите (вместо платина се използва никел). Недостатъците на горивните елементи, които ограничават приложението им за целите на бита са скъпите електроди и високата работна температура, която за конвенционалните е в диапазона 150-200°C, а при някои от експерименталните достига 1000°C.

В последните няколко години се работи за замяна на водорода като гориво с по-достъпни и безопасни вещества, като например метилов алкохол (CH_3OH). Горивните елементи с такова гориво са вече с работна температура 50-120°C и могат да се използват за захранване с енергия на уреди за бита.

4.4. Практически приложения на електрохимичните процеси

Електрохимичните процеси намират широко приложение в практиката. По-важните от тях са:

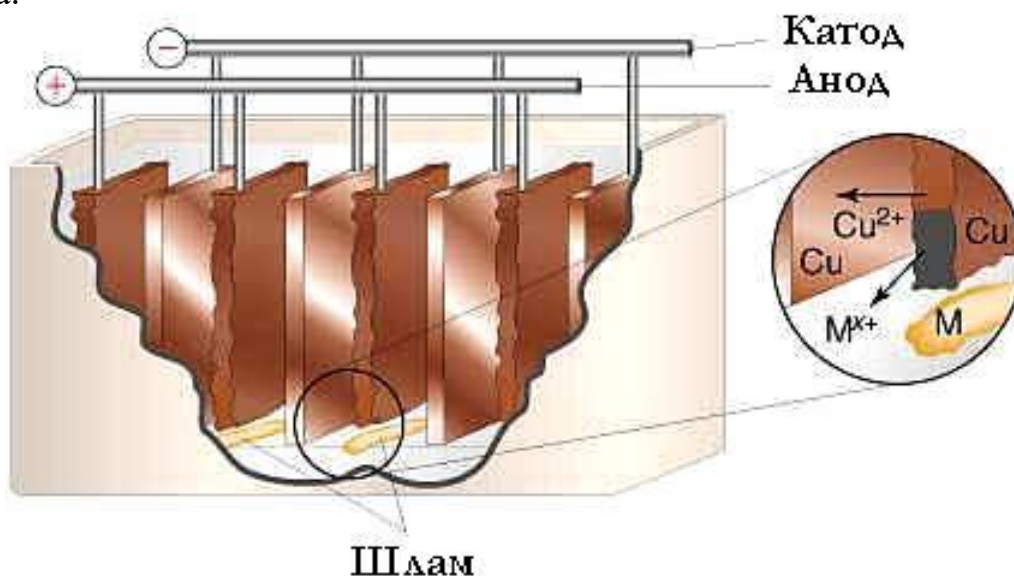
- *Получаване на чисти вещества* (метали и газове) чрез процеси на електролиза: например водород, кислород, алуминий и др. Пример за електрохимично получаване на метали е получаването на алуминий (фиг. 3.8). чрез електролиза на стопилка от алуминиев оксид и натриев хексафлуороалуминат (криолит), като алуминият се отделя на катода.



фиг. 3.8. *Електрохимично получаване на алуминий*

Пример за електрохимично получаване на газове е електролизата на воден разтвор на NaCl с графитови електроди, позната още като *хлоралкална електролиза*. Освен за получаване на H₂ и Cl₂, хлоралкалната електролиза се използва при производство и на натриева основа NaOH, тъй като концентрацията на натриеви и хидроксидни йони в разтвора се увеличава.

- *Електрохимично рафиниране* на метали: например рафинирането на техническата мед (фиг. 3.9) се извършва чрез електролиза на разтвори на медни соли – за аноди се използват получена при металургичния процес мед, съдържаща онечиствания, а за катода – много тънко фолио от мед с висока степен на чистота.



фиг. 3.9. *Електрохимично рафиниране на мед*

При електролизата анодите се разграждат, получените медни йони се редуцират на катода до чиста мед, а примесите се утаяват на дъното на ваната като шлам който по-нататък е източник за получаване на редица ценни метали;

- *Електрохимична размерна обработка* на металите – това е електрохимична обработка на металите, при която чрез отнемане на метал се придава определена конфигурация на изделието. Нарича се още “химично фрезование”. При нея обработваният детайл служи за анод, а като катод се използва инструментът за обработка. Чрез анодно разграждане на метала в процеса на електролиза, детайлът придобива формата на „инструмента”, с който се обработва. Методът се прилага за електрохимично рязане, пробиване и разширяване на отвори, за придаване на специфичен профил на повърхността, или за локално възстановяване на износени покрития. Той е незаменим за обработка на металите в случаите, когато конвенционалните методи за това са неприложими;

- *При защита на металите от корозия* – за подготовка на металната повърхност, за отлагане на защитни покрития, за електрохимична защита;

- *Получаване на електрична енергия*;

- *Електрохимични уреди* (електролитни кондензатори, хемотрони). Хемотроните са устройства и системи за автоматизация и измерване, ефектът на които се основава на електрохимичните процеси и явления, протичащи на границата електрод/електролит, при пропускане на електричен ток. На базата на хемотронните устройства са създадени миниатюрни усилватели, токоизправители, релета, време интегратори, нелинейни функционални преобразуватели, датчици (за ускорение, скорост, температура, вибрации и др.). Хемотронните устройства се различават от електромеханичните, електромагнитните и електронни устройства с висока чувствителност, ниска консумация на енергия, ниско ниво на шум и висока надеждност.

РАЗДЕЛ 5. КОРОЗИЯ НА МЕТАЛИТЕ

Корозията е процес на *необратимо разрушаване на металите под действие на химични, електрохимични и биологични фактори*. Процесът протича основно на повърхността на метала и е свързана с отдаване на електрони (окисление):



От гледна точка на химичната термодинамика корозията е *самоволен процес*, тъй като протича без участие на външна енергия. Той протича с намаляване на свободната енергия на метала и води до *по-устойчивото му състояние като термодинамична система*. По своята същност корозията е *процес обратен на металургията*, при която се получават чисти метали чрез редукцията на металните йони от съединенията, влизащи в състава на рудата:



За разлика от корозията металургията е *принудителен процес*, тъй като за да протече се изисква външна енергия.

5.1. Видове корозия

Корозионните процеси могат да бъдат класифицирани по няколко признака.

Според механизма на процесите корозията се дели на:

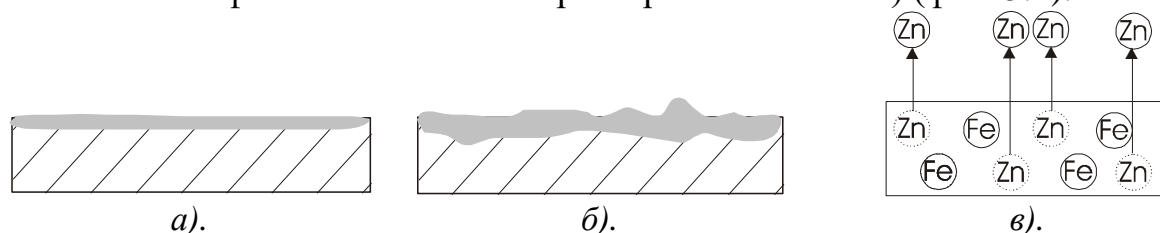
- *Химична корозия* – протича в среди, в които отсъства влага и е резултат от хетерогенен химичен процес между метала и обкръжаващата го среда;
- *Електрохимична корозия* - протича в присъствие на влага и е резултат от електрохимичен процес.

В зависимост от условията на протичане корозията е:

- Корозия в сухи газове и неелектролити – по механизъм на процесите се отнасят към химична корозия;
- Атмосферна корозия, почвена корозия, корозия в електролит, контактна корозия, корозия в резбови съединения, корозия под напрежение и др. – по механизъм на процесите всички те се отнасят към електрохимична корозия;
- Биохимична корозия – протича под въздействието на микроорганизми и по механизъм на процесите е също електрохимична корозия.

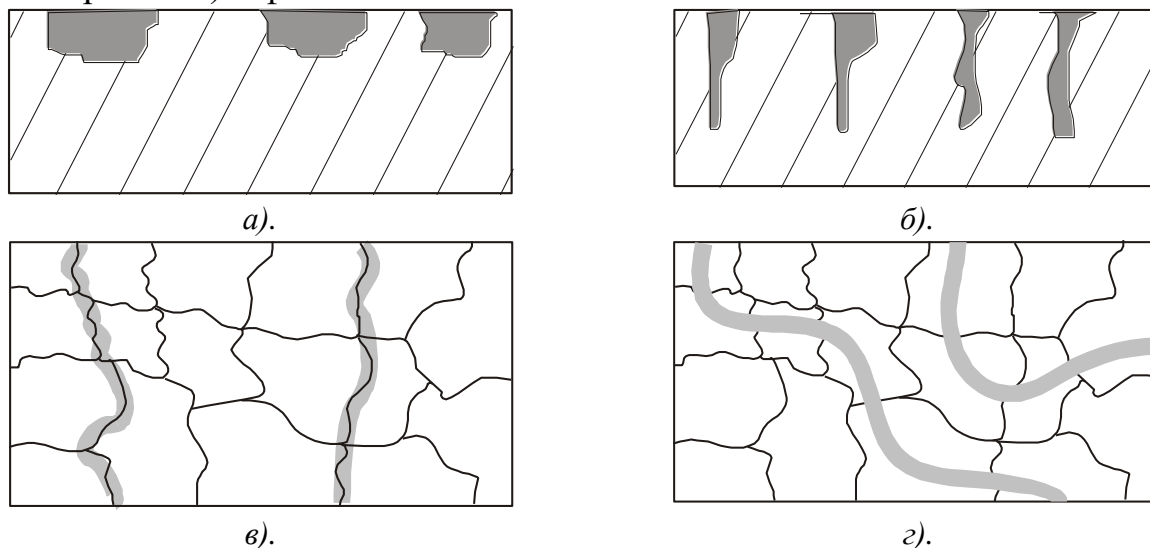
Според характера на разрушаване на метала корозията е:

- *Обща корозия* – корозията обхваща цялата повърхност на метала и в зависимост от дебелината на слоя корозионни продукти може да бъде *равномерна обща корозия* (слоят е разпределен равномерно върху повърхността на метала), *неравномерна обща корозия* (слоят корозионни продукти по металната повърхност е с различна дебелина) и *селективна корозия* (засяга определен компонент или фаза от метала и е характерна за сплавите) (фиг. 5.1).



Фиг. 5.1. Обща корозия: а).равномерна; б).неравномерна; в).селективна;

- **Локална корозия** – корозията засяга отделни участъци от повърхността на метала и според степента на разпространение може да бъде *язвена* (разпределена на по-голяма площ от повърхността, но на по-малка дълбочина), *точкова* или *още питингова* корозия (разпределена на малка площ от повърхността, но на по-голяма дълбочина), *интеркристална* (разпространява се по граничната повърхност на кристалите) и *транскристална* корозия (разпространява се през самите кристали) – фиг. 5.2.



Фиг. 5.2. Локална корозия:
 а). язвена; б).точкова; в). интеркристална; г).транскристална;

5.2. Химична корозия

Химичната корозия *протича в отсъствие на влага* и върху повърхността на метала се образува слой от метални съединения, най-често оксиди. Структурата, химичните и механичните свойства на този слой определят по-нататъшното протичане на процеса. Установено е, че при определени условия на средата, състав и структура на слоя, той може да забави или ограничи корозионния процес, т. е. да изпълнява *пасивираща* функция. Опитно е установено, че пасивиращата функция на оксидния слой се определя от отношението между специфичния му обем ($V_{ок}$) и специфичния обем на метала ($V_{Ме}$):

- При $V_{ок}/V_{Ме} < 1,20$ оксидният слой не е с достатъчна плътност и няма пасивиращи свойства (характерно е за Mg, Na, K, Li, Ca);
- При $2,14 > V_{ок}/V_{Ме} > 1,21$ оксидният слой е с оптимална плътност и може да служи като бариера за по-нататъшната корозия на метала (характерно е за Al; Cd; Ni; Cu; Cr и др.);
- При $V_{ок}/V_{Ме} > 2,15$ плътността на слоя е голяма, в него възникват напрежения, които причиняват напукването му и той няма пасивиращи функции.

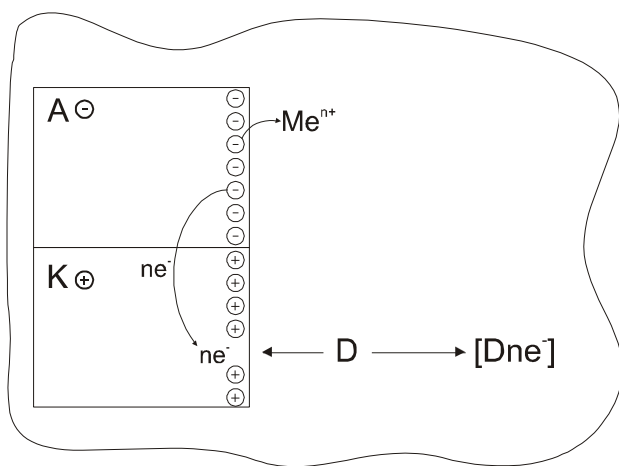
Факторите, които влияят върху скоростта на химичната корозия са:

- чистотата на метала;
- големината на повърхността;
- наличие на агресивни газове (SO_2 , H_2S) – ускорява химичната корозия;
- температурата – повишаването ускорява корозията.

5.3. Електрохимична корозия

Електрохимичната корозия *протича в среди, в които присъства влага* – чрез разтворените в нея вещества от околната среда върху повърхността на метала се формира слой електролит, съдържащ йони, молекули, радикали и др. Най-честата причина за електрохимичната корозия на метала е неговата термодинамична нестабилност – тя може да се изразява в по-висока свободна повърхностна енергия или наличие на наранявания по металната повърхност, на участъци – концентратори на напрежения и др.

В зависимост от механизма на процеса, който предизвиква разрушаването на металите, електрохимичната корозия е два вида: *галванична и електрична*.



Фиг. 5.3. Най-общ пример за електрохимична корозия

Галванична корозия. Под въздействие на слоя електролит върху повърхността на метала, там където повърхностната енергия е по-висока, възниква участък, на който металът започва да се разгражда – металните йони напускат кристалната решетка и преминават в електролита (фиг.5.3):



Процесът е отдаване на електрони (окисление), затова участъкът може да се означи като „аноден”. Останалите в метала електрони предизвикват термодинамичната му неустойчивост, затова той се стреми да се освободи от тях –

те се придвижват по метала и на определен участък от повърхността се приемат от молекули, атоми, органични радикали или частици на други външни вещества (в зависимост от състава на слоя електролит) наречени най-общо *деполяризатори (D)*:



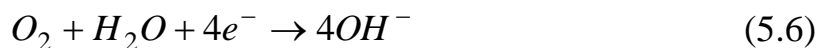
Тъй като процесът е приемане на електрони (редукция), участъкът на който протича, може да се означи като „катоден”. Катодният процес при електрохимичната галванична корозия се нарича още *деполяризация*. Двата участъка и връзката между тях, осъществена от метала, на практика представляват *галваничен елемент*. Т.е. електрохимичната галванична корозия е резултат от действието на множество *корозионни галванични елементи, възникнали* върху металната повърхност в резултат на въздействието на средата.

Видът на деполяризационния процес се определя от състава и характера на средата на повърхностния слой електролит. Най-често срещани при корозия на металите са два процеса на деполяризация:

- *водородна деполяризация* – протича в кисела среда ($pH < 7$) и деполяризатор са водородните йони H^{+} :



- *кислородна деполяризация* – протича в неутрална и основна среда ($pH \geq 7$) и деполяризатор са молекулите кислород от въздуха O_2 :



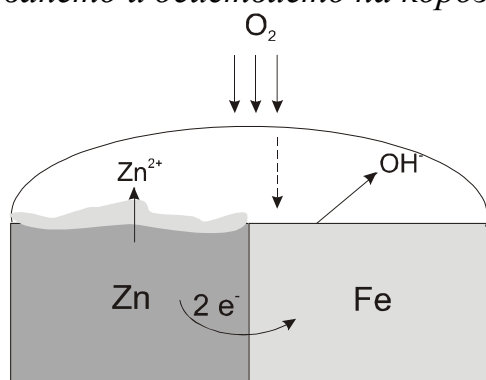
Термодинамичното условие за да започне електрохимична корозия на метала с даден вид деполяризация е потенциалът на метала да е по-отрицателен от този на деполяризатора:

$$E_{Me^{n+}/Me} < E_{H^+/H_2} \quad (5.7)$$

$$E_{Me^{n+}/Me} < E_{OH^-/O_2} \quad (5.8)$$

От това условие и неравенства 5.7 и 5.8 следва, че металите, разположени преди водорода в реда на потенциалите, могат да кородират с водородна и кислородна деполяризация – най-често протича корозия със смесена деполяризация. Металите, разположени в реда след водорода (чийто потенциал вече е по-положителен от този на водорода), могат да кородират само с кислородна деполяризация. Металите с потенциал по-положителен и от този на кислорода, кородират с друг вид деполяризация, в зависимост от състава на слоя електролит. Най-често срещаната електрохимична корозия в природата е тази с кислородна деполяризация.

Електрохимичната корозия е самоволен, хетероген окислително-редукционен процес, протичащ на повърхността на метала в резултат на възникването и действието на корозионни (паразитни) галванични елементи.



Фиг. 5.4. Макрокорозионен галваничен елемент Zn/Fe

При пряк контакт на два различни метала кородира преимуществено този, който е по-активен, т.е. е с по-малък (по-отрицателен) потенциал – той играе ролята на анод и кородира, а металът с по-голям (по-положителен) потенциал играе ролята на катод и върху него се извършва деполяризация.

Електрохимичната корозия може да протече с образуването на следните видове корозионни галванични елементи:

Макрокорозионен галваничен елемент.

По този начин протича контактната корозия (корозия при контакт на два метала). Например корозията на цинка в контакт с желязо (фиг. 5.4). Тъй като потенциалът на цинка ($E_{Zn/Zn^{2+}} = -0.76V$) е по-отрицателен от този на желязото ($E_{Fe/Fe^{2+}} = -0.44V$), цинкът ще играе роля на аноден участък и ще кородира – цинковите йони ще напускат метала и ще преминават в повърхностния слой електролит:



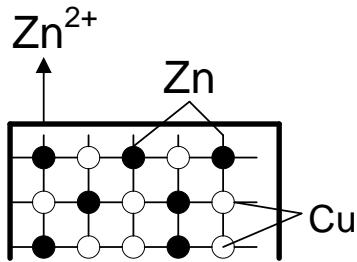
Желязото е с по-положителен потенциал и ще играе роля на катоден участък, върху който протича процесът на деполяризация – електроните от разграждането на цинка, чрез контакта на двата метала, преминават в желязото и от неговата повърхност се приемат от деполяризатора – т.е.:



Получените при корозията на цинка йони се свързват с получените при деполяризацията OH^- и в електролита протича процесът:



Микрокорозионен галваничен елемент. С образуване на микрокорозионни галванични елементи протича корозията на сплавите или още селективната корозия. Пример за такъв вид корозия е тази на месинга (сплав на мед и цинк) (фиг.5.5). Тъй като $E_{\text{Zn}} < E_{\text{Cu}}$, цинкът кородира – цинковите атоми на повърхността на сплавта отдават електрони (окисление) и получените йони напускат кристалната решетка на сплавта. С напредване на процеса повърхността на сплавта се обогатява с



Фиг.5.5. Селективна корозия на месинг в резултат на микрокорозионни галванични елементи

мед.

мед.

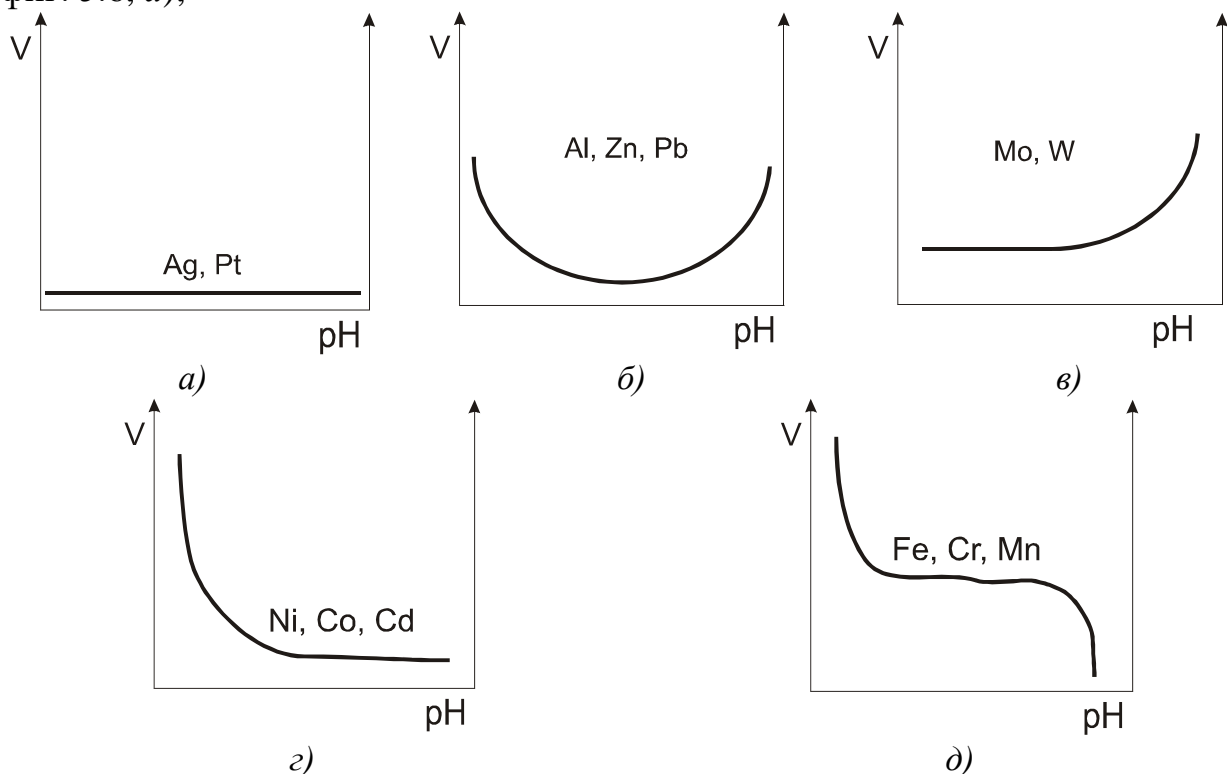
5.4. Фактори влияещи върху скоростта на електрохимичната корозия

Скоростта на електрохимичната корозия зависи от две групи фактори: *външни и вътрешни*.

Група на външните фактори отчита влиянието на характеристиките на средата – рН, температура, концентрация на деполяризатор и др.

Влияние на рН на средата. Опитно е установено, че по отнасянето си при корозия в среда с различен характер, металите могат да бъдат условно разделени в пет групи:

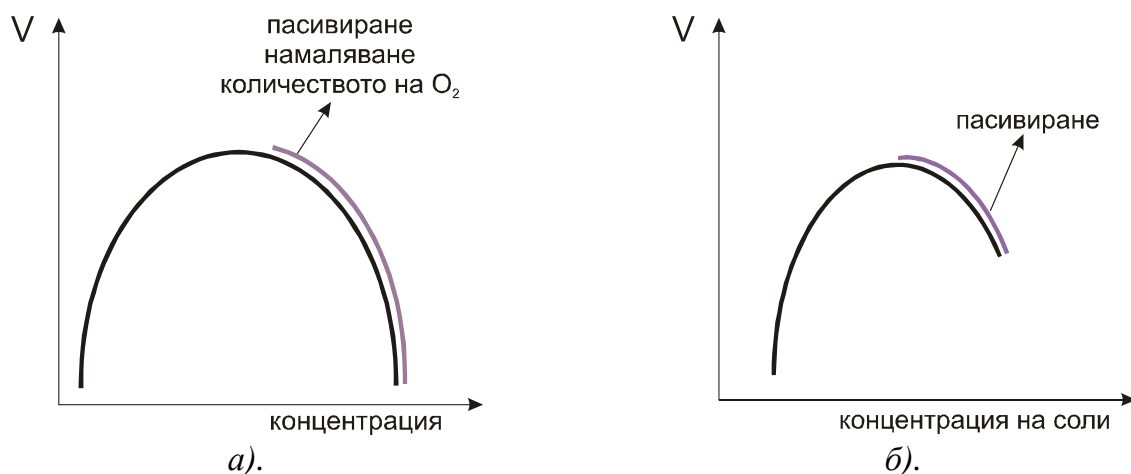
- при металите от първата група като платина, сребро, злато, скоростта на корозията е ниска и не зависи от стойността на рН – те са устойчиви на корозия (фиг. 5.6, а);



Фиг. 5.6. Влияние на рН на средата върху скоростта (V) на електрохимичната корозия

- Металите от втората група като Al, Zn, Pb (амфотерни метали) са устойчиви в неутрална среда, а кородират с висока скорост в кисела и алкална среда, при ниски и високи стойности на рН (фиг. 5.6, б);
- Третата група метали (като Mo и W) са устойчиви в кисела и неутрална среда, а кородират в алкална среда (фиг. 5.6, в);
- Металите като Ni, Co, Cd, обратно, са устойчиви в алкална и неутрална среда, а кородират в кисела среда (фиг. 5.6, г);
- Металите от петата група (Fe, Cr, Mn) се пасивират при високи стойности на рН и скоростта на корозия в тези условия намалява (фиг. 5.6, д).

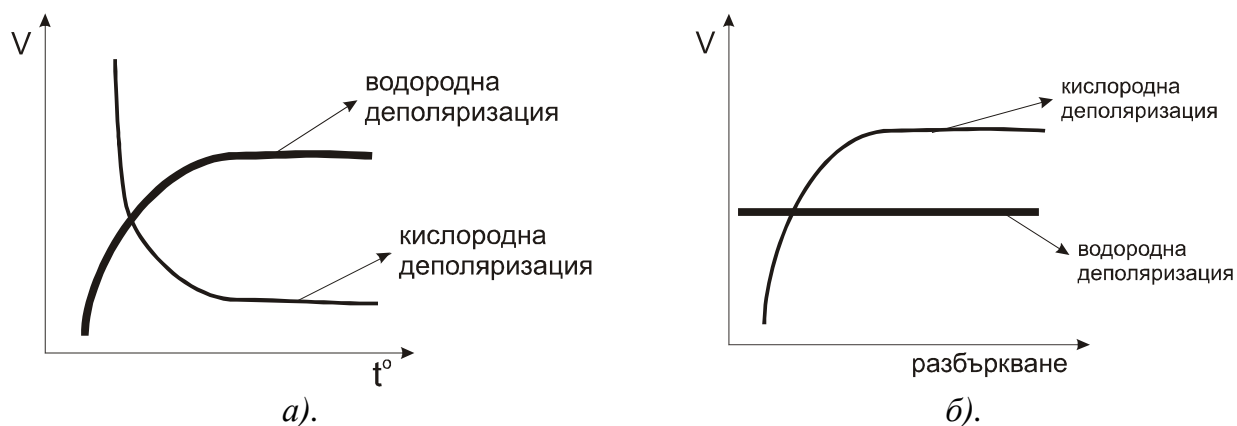
Влияние на концентрацията на разтворения в електролита кислород (фиг. 5.7, а). Най-често електрохимичната корозия се извършва с кислородна деполяризация и количеството на разтворения в електролита кислород оказва влияние върху скоростта на процеса. Установено е, че с нарастването на концентрацията на O_2 в електролита скоростта на корозията нараства. След определена концентрация кислородът окислява металната повърхност до оксиден слой, който осъществява пасивиращ ефект – това води до забавяне на корозията.



Фиг. 5.7. Влияние на концентрацията на: а). кислорода; б). разтворените соли;

Влияние на вида и концентрацията на разтворените в електролита соли (фиг. 5.6, б). Влиянието на концентрацията на разтворените в електролита соли е аналогично на разтворения кислород. До определена концентрация разтворените соли ускоряват корозията. По-нататъшното увеличаване на концентрацията им води до образуване на пасивиращ слой, което води до намаляване на скоростта на електрохимичната корозия.

Влияние на температурата (фиг. 5.8, а). Температурата влияе различно върху скоростта на електрохимичната корозия в зависимост от вида на деполяризацията. При корозията с водородна деполяризация с повишаването на температура подвижността на водородните йони нараства (намалява водородното свръхнапрежение), катодния процес се ускорява и като цяло общата скорост на корозия нараства. При корозията с кислородна деполяризация с повишаване на температурата намалява количеството на разтворения в електролита кислород – намалява скоростта на деполяризационния процес и от там намалява общата скорост на корозията.



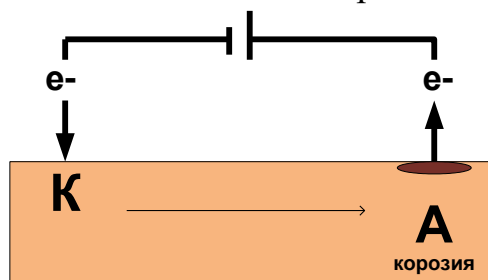
Фиг. 5.8. Влияние на: а). температурата; б). разбъркването на електролита;

Влияние на разбъркването на електролита (фиг.5.8,б). Интензивността на разбъркване на електролита също влияе на електрохимичната корозия различно в зависимост от вида на деполяризацията. При корозията с кислородна деполяризация разбъркването увеличава количеството на разтворения в електролита кислород и ускорява деполяризацията, а от там и целия процес на корозия. При корозията с водородна деполяризация разбъркване не оказва влияние върху скоростта на процеса.

Вътрешните фактори, които влияят върху скоростта на електрохимичната корозия, са свързани със състоянието и термодинамичната устойчивост на метала, или с действието на механични фактори – наличието на вътрешни напрежения, получени при обработката на детайла, механични въздействия при експлоатация и др.

Електрична корозия.

Електричната корозия е вид електрохимична корозия, която протича по различен механизъм от галваничната. Процесът протича в метални съоръжения под въздействието на блуждаещи токове, които се получават от захранвани с електричество превозни средства в близост до съоръжението (фиг. 5.9) – токът влиза в метала, придвижва се по него и на участък, с термодинамична неустойчивост напуска съоръжението. На входа на тока в металното съоръжение се оформя катоден участък (деполяризация), а на изхода – аноден участък, на който металът кородира. Тъй като протича под действие на електричния ток, електричната корозия е с механизъм електролизен процес.



Фиг.5.9. Схема на електрична корозия

РАЗДЕЛ 6. ЗАЩИТА НА МЕТАЛИТЕ ОТ КОРОЗИЯ

6.1. Класификация на методите за защита на металите от корозия

Защитата на металите от корозия се извършва чрез няколко основни групи методи:

- Изолиране на металната повърхност от въздействието на корозионната среда – това са методите за *защита чрез нанасяне на покрития*;
- Обработка на корозионната среда за намаляване количеството на корозионно действащите вещества или деполяризатора – това са методите на *инхибиторна защита*;
- Въздействие върху термодинамичната устойчивост на метала – това са методите на *електрохимична защита и защита чрез легиране*;
- Превантивно ограничаване на корозията още при създаване на конструкцията – това са методите на *рационално конструиране*.

6.2. Защита чрез нанасяне на покрития

Това е най-широко използваната в практиката група методи за защита на металите от корозия. Според *химичния си състав* покритията могат да се класифицират като *метални и неметални*, или *органични и неорганични*. По *защитна функция* се класифицират като *защитни, защитно-декоративни и декоративни* (последните нямат защитна функция).

Защитните свойства на едно покритие се определя до голяма степен от адхезията между него и повърхността на защитавания метал. Основен фактор, определящ високата адхезия, а от там и добрата защитна функция на покритието е качеството на подготовка на металната повърхност.

6.2.1. Подготовка на металната повърхност за нанасяне на покрития

Подготовката на металната повърхност има за цел да отстрани натрупаните върху нея корозионни продукти, смазочни материали, механични частици и други замърсители, които биха препятствали отлагането на качествено покритие, и да и придаде максимална гладкост. Методите, които се използват са *механични, химични и електрохимични*.

Механична подготовка. Механичната подготовка има за цел отстраняване на корозионните продукти чрез обработка на металната повърхност с абразивни материали. Видовете обработки, които се използват са *шлайфане, полиране, крейцване, пясъкоструйна и хидроабразивна обработка*. Изборът на абразивен материал се извършва в зависимост от целта на обработката и от обработвания метал, като се преценяват твърдостта, големината и формата на зърната.

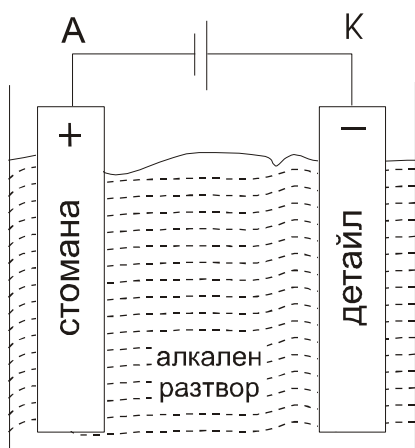
Химична и електрохимична подготовка. Тя има за цел по химичен или електрохимичен път да отстрани останалите след механичната обработка замърсявания от металната повърхност. Извършва се в определена технологична последователност и включва *обезмасляване, байцване, полиране и декапиране*.

Обезмасляване. Отстраняват се масните онечиствания, попаднали при изработката или съхранението на детайлите върху металната повърхност. Методите за обезмасляване са следните:

- *Чрез органични разтворители* – използват се бензин, толуен, тетрачлорметан, дихлоретен и др.;

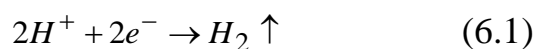
- *Чрез химична обработка* – извършва се разтвори на алкално-действащи вещества (NaOH, Na₂CO₃ и др.), при загряване (70-100°C), за време 15-60 min – при тези условия протича осапунването на мазнините;

- *Чрез процес на електролиза (електрохимично обезмасляване)* – в зависимост от това с кой от полюсите на източника на ток е свързан детайлът, електрохимичното обезмасляване се изпълнява в два варианта:



Фиг. 6.1. Електрохимично катодно обезмасляване

- *катодно обезмасляване* – детайлът, който ще се обезмаслява е свързан с отрицателния полюс на ваната и служи за катод, а за анод се използват стоманени пластини (фиг. 6.1). Процесът, който осъществява обезмасляването е:



Отделящият се водород механично разкъсва и отделя масления слой от повърхността на детайла, а осапуняемите компоненти допълнително се осапунват от останалите след изчерпването му в катодното пространство OH⁻ (основен характер). Недостатък на катодното обезмасляване е опасността от проникване на отделящия се водород в повърхността на детайла (*водородна крехкост*).

водород в повърхността на детайла (*водородна крехкост*).

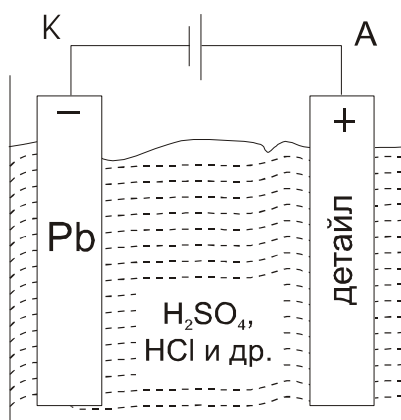
- *анодно обезмасляване* – детайлът е свързан с положителния полюс на ваната (анод), върху него в резултат на окислението на OH⁻ се отделя кислород, който разкъсва и отделя масления слой от повърхността:



Недостатък на анодното обезмасляване е опасността от окисляване на металната повърхност или разграждане на метала (нарушаване на размерите на детайла) при неправилно провеждане на процеса.

Байцване. Обработката има за цел да отстрани от металната повърхност по химичен или електрохимичен път останалите след механичната обработка корозионни продукти, или такива, които са се образували на междинните етапи при изработката на детайлите.

Байцването се извършва по два начина:



Фиг. 6.2. Електрохимично анодно байцване

- *химично байцване*, в разтвори на киселини или основи – изборът на байцващ разтвор се извършва според вида на метала: например, химичното байцване на черни метали се извършва в разтвори на сярна или солна киселина (или техни смеси);

- *електрохимично байцване* – извършва се чрез процес на електролиза, в два технологични варианта, подобно на електрохимичното обезмасляване – анодно и катодно

байцване: при анодното байцване детайлът се поставя като анод, а като катод най-често се използват оловни пластини (фиг. 6.2); при катодното – детайлът е в ролята си на катод. Механизмът на процесите и в двата случая е същият, както при електрохимичното обезмасляване.

Декапиране. Целта на обработката е да се отстранят образуваните тънки корозионни слоеве при престоя на детайла между отделните операции, непосредствено преди нанасянето на защитно покритие. Извършва се със същите вещества, с които се провежда байцването на метала, но в значително по-ниски концентрации. Затова декапирането е известно още като „слабо байцване”.

Електрохимично полиране. Електрохимичното полиране е контролирано отстраняване чрез електролизен процес на тънък слой от металната повърхност – в резултат на това се заличават грапавините останали след абразивната обработка, постига се висока степен на гладкост и се осигурява максимална адхезия със защитния слой. Извършва се чрез *анодна обработка* на метала в подходящи електролити (киселини и техните смеси). Методът е особено ефективен за обработка на детайли със сложна форма, при които механичното полиране е невъзможно.

6.2.2. Защита на металите от корозия чрез метални покрития

Методите за нанасяне на метални покрития са обединени в две групи: *физикомеханични и химични.*

Физикомеханични методи за нанасяне на метални покрития

Горещо метализиране. Това е един от най-старите методи за отлагане на метално покритие. Принципът на отлагане е прост: детайлът, който ще се металзира, се потапя в стопилка на метала, от който ще се отлага покритието. След изваждането му върху повърхността застива слой от покритието. Изискванията за отлагане на качествено покритие са покриващият метал да е нискотопим и да образува твърд разтвор или химично съединение със защитавакия.

Предимствата на метода са лесно изпълнение и голяма скорост на метализация. Недостатъци са неравномерната дебелина на покритието и големия разход на метал.

Пулверизация. Покритието се създава посредством нанасяне на разтопен метал върху повърхността на защитавакия чрез сгъстен горещ въздух или инертен газ. Стапянето се извършва по различни начини: чрез електрична дъга, ацетилен-кислороден пламък, високотемпературна плазма и др. Методът намира приложение за отлагане на декоративни покрития от Zn, Cd, Sn, Pb, Cu, Ni, или възстановяване на износени покрития върху детайли.

Вакуумна метализация. Същността на метода се основава на процесите „изпарение/кондензация” и се изразява в получаване на пари на защитния метал с последващата им кондензация върху защитаваната повърхност до образуване на еднороден метален слой. Процесът се провежда в затворена камера, в условията на вакуум. Методът позволява нанасяне на покрития от всякакви метали (включително и метали с висока температура на топене), както и метализиране на диелектрици.

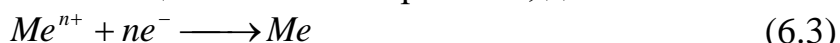
Дифузионен метод. Състои се в загряване на защитавакия метал в прах или пари на летливи съединения от защитавакия, в неутрална или редуцираща среда. Механизмът на създаване на покритието е дифузия на метала, изграждащ

покритието, в защитаваия метал. Дебелината на отложеното покритие зависи от температурата и продължителността на обработка. Методът е приложим за нанасяне на метални покрития от Al, Cr, Zn, а също и за изграждане на покрития от други елементи (азот, бор, силиций и др.).

Механотермичен метод (плакиране). По този метод се нанася метално покритие под формата на фолио, като се използва система от два вала, въртящи се един към друг – покритието се „пресова“ върху защитаваната повърхност чрез едновременно прилагане на механично въздействие и нагряване. Методът е подходящ за нанасяне на покрития (във вид на фолио) върху плоски детайли (ламарина, прокат).

Химични методи за нанасяне на метални покрития

Химичните методи за отлагане на метални покрития се основават на редукцията на йоните на метала, от който ще се отлага покритието, до чист метал:

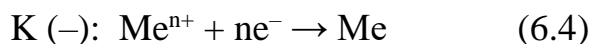


В зависимост от източника на електроните, необходими за редукционния процес, отлагането на покритието може да бъде:

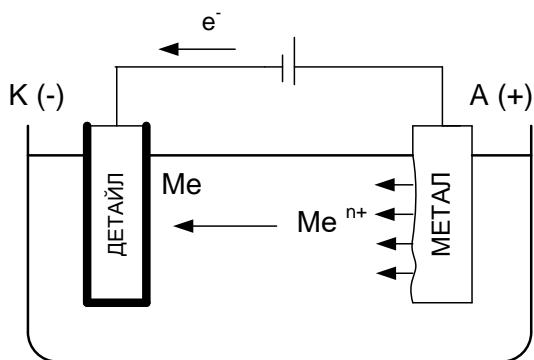
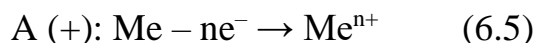
- **Електрохимично, чрез процес на електролиза (галванизация)** – електроните се доставят от външния източник на ток;
- **Химично (безтокова метализация)** – електроните се доставят от вещество в електролита, което се разгражда в процеса на метализиране, или по друг начин.

Електрохимична метализация (галванизация). Галванизацията е най-разпространеният метод за отлагане на метални покрития. Той се основава на електролиза на воден разтвор на сол на метала, от който се изгражда покритието (фиг.6.3). Детайлт, който ще се галванизира, се свързва като катод и на него

протича редукцията на металните йони до чист метал:



Когато разходът на метални йони за отлагане на покритието е голям, се използват аноди от същия метал (електролиза с разтворими електроди), които в процеса на електролизата се разграждат и поддържат постоянна концентрация на метални йони в електролита:



Фиг. 6.3. Принципна схема на галванизация

Когато разходът на метални йони е незначителен, електролизата се провежда с неразтворими (инертни) електроди.

Електрохимичното отлагане има редица предимства, които определят широкото му приложение в промишлеността: минимален разход на метал; прецизно регулиране на дебелината на покритието; висока корозионна устойчивост на получените покрития; ниска поръзност и висока адхезия на покритието към защитаваия метал; високи декоративни качества на покритието.

Химична метализация. При този метод металното покритие се получава също чрез редукция на металните йони, но без участие на електричен ток. В за-

висимост от източника на електроните, необходими за редуцията, химичната метализация е три вида:

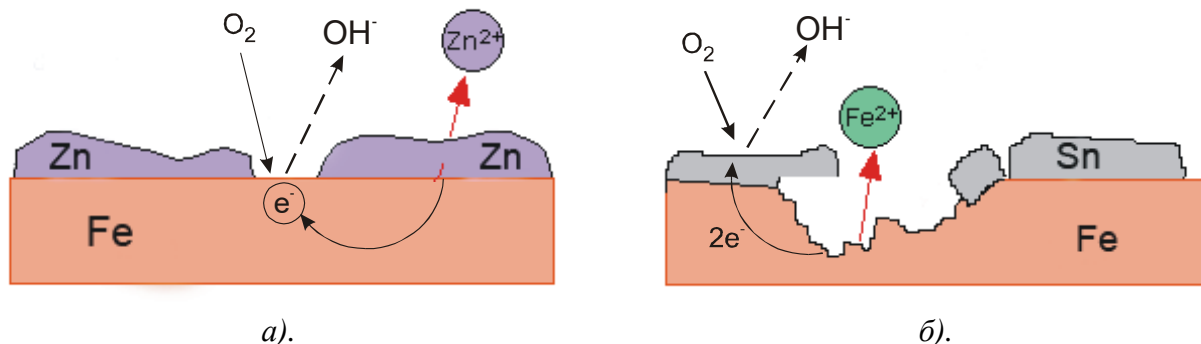
- *Обменна*: защитавания метал се обработва в разтвор на сол на метал с по-положителен потенциал; методът няма практическо приложение;
- *Контактна (вътрешна електролиза)*: защитаваният метал се свързва чрез галванична връзка с друг метал, наречен *помощен*, чиито потенциал е по-отрицателен. Двата метала се потапят в разтвор на сол на трети метал, чиито потенциал е по-положителен от този на помощния. При тези условия помощния метал играе ролята на анод и се разтваря, а получените при това електрони редуцират йоните на третия метал до покритие върху защитавания, който служи за катод;
- *Редукционна*: металът, подлежащ на химично метализиране, се потапя в разтвор, съдържащ сол на отлагания метал. Електроните, необходими за редуцията на металните йони се получават от вещество – редуктор, намиращо се в разтвора. Редукционната метализация може да се проведе по два начина – върху каталитично-активна повърхност или чрез неконтролируемо отлагане на метала.

Защитна функция на металните покрития

В процеса на корозия защитаваният метал и покритието образуват макрокорозионен галваничен елемент. Ролята на покритието в него, а от там – и защитната му функция, се определя от съотношението на електродните потенциали на покритието и основния метал. В този смисъл, по защитна функция металните покрития се делят на *анодни* и *катодни*:

- Когато потенциалът на покритието е по-отрицателен от този на защитавания метал, покритието играе роля на *анод* в корозионния галваничен елемент и се разгражда в процеса на корозия – такова покритие е *анодно* по защитна функция спрямо защитавания метал (например цинковото покритие спрямо стоманата, фиг. 6.4, а).

- Когато потенциалът на покритието е по-положителен от този на защитавания метал, покритието играе роля на *катод* в корозионния галваничен елемент и върху него протича деполяризация – такова покритие е *катодно* по защитна функция спрямо защитавания метал (например медното покритие спрямо стомана, фиг. 6.4, б).



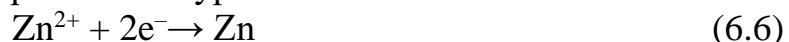
Фиг. 6.4. Защитна функция на металните покрития:
а).анодно покритие; б).катодно покритие;

Най-често използвани метални покрития

Поцинковане (Zn). Цинковото покритие е едно от най-широко използваните в практиката за защита на стомана. Това се обуславя от свойствата на покритието (устойчиво при умерено съдържание на влага и агресивни газове), както и от защитната му функция – *анодно спрямо желязото*.

Нанасянето на цинкови покрития се извършва практически чрез всички описани по-горе методи. Най-голямо приложение намира галваничното поцинковане от два вида електролити: *кисели и алкални*.

• *Киселите електролити* са създадени на базата на прости соли ($ZnSO_4$, $ZnCl_2$ и др.), които при дисоциацията си доставят в електролита Zn^{2+} , необходими за създаване на покритието по уравнението:



Тези електролити се характеризират с ниска разсейвателна способност – отлага се едрокристално, неравномерно по дебелина покритие покритие, със сравнително добра адхезията към защитаваания метал. Това е причина за приложението на тези електролити за поцинковане на детайли с проста форма.

Поради безпрепятствената редукция на йоните, електродната поляризация е ниска и използваемостта на тока е почти 100%.

• *Алкалните електролити* (цианови и цинкатни) са на базата на комплексни соли, които при дисоциацията си дават комплексен йон, включващ в себе си цинковия: $[Zn(CN)_4]^{2-}$ и $[Zn(OH)_4]^{2-}$. Разсейвателната способност на алкалните електролити е висока – отлаганите покрития са равномерни, ситнокристални, с висока адхезия към основния метал. Поради затрудненото отлагане на покритието, породено от електронеутрализирането на комплексния йон, катодната поляризация е висока, а използваемостта на тока е по-ниска. Поцинковането от алкални електролити се използва при детайли със сложна форма.

И при двата вида поцинковане се използват разтворими аноди.

Помедяване (Cu). Медното покритие се характеризира с еластичност, добра адхезия с основния метал (Fe, Ni, Cr, Ag), висока електропроводимост и ниско съпротивление. По защитна функция покритието е *катодно спрямо желязото* – по тази причина то се използва най-вече в монослойните покрития (най-често като основа поради добрата си еластичност и адхезия с основния метал).

Помедяването се извършва предимно електрохимично или химично. И в двата случая покритието се отлага в резултат на редукцията на медните йони:



Галваничното помедяване се извършва в два вида електролити – кисели и алкални (цианови), с разтворими медни аноди. Характеристиките на електролитите за помедяване най-общо са аналогични на тези за поцинковане. Основен недостатък на киселите електролити при помедяване на желязо е контактното отделяне на мед, което влошава адхезията и от там защитните свойства на покритието.

Никелиране (Ni). Никелът е блестящ метал, който на въздуха се пасивира без да загуби блясъка си. Това го прави устойчив на атмосферни въздействия и определя широкото му приложение за защитно-декоративни покрития за целите

на машиностроенето, електрониката, медицината, бита. Тъй като потенциалът на никела е по-положителен от този на желязото, никеловото покритие се явява *катодно* по защитна функция спрямо него и сплавите му. Защитната му функция се постига чрез отлагане на многослойни покрития – само от никел, или в комбинация с друг метал, най-често мед и хром.

Покритието се отлага най-често по електрохимичен или химичен път. Галваничното никелиране се извършва от кисели електролити на базата на прости соли (NiSO_4 , NiCl_2).



Поради близостта на потенциалите, заедно с никела на катода се отделя и водород:



Процесът е нежелан, тъй като прави покритието нееднородно и влошава защитните му свойства. Избягването на съвместното отделяне на водород се постига чрез контролиране на характера на средата (стойностите на рН на електролита).

Електролизата се провежда с разтворими никелови аноди:



Хромиране (Cr). Хроменото покритие притежава редица свойства, които са наложили приложението му в практиката: на въздуха образува прозрачен устойчив оксиден слой, който пасивира метала и прави покритието устойчиво на кислород, влага, SO_2 , SO_3 , CO_2 , конц. HNO_3 , основи, органични киселини; притежава висока отражателна способност, поради което се използва за рефлектори; поръозньо е, поради което задържа добре маслата и намалява триенето.

Тъй като електродният потенциал на хрома е по-отрицателен от този на желязото, хроменото покритие *би трябвало да е анодно по защитна функция* спрямо него. В действителност то се явява *катодно покритие*, тъй като формираният оксиден слой измества електродния потенциал към по-положителни стойности.

Покритието се нанася по галваничен път. Електролитите съдържат CrO_3 и H_2SO_4 (съотношение 100:1), а поради ниския разход на метал анодите са инертни (оловни).



Подобно на никелирането, на катода заедно с метала се отделя и водород:



Отделянето на водород в случая има положителен ефект, тъй като част от него се включва в кристалната решетка на покритието и повишава твърдостта му. В зависимост от количеството на включения водород, хромирането може да бъде *обикновено и твърдо*.

Поради отделянето и на водород в процеса на електролизата, използваемостта на тока е ниска – едва 15-20% от него отиват за редуцията на хромните йони.

Родирание (Rh). По свойства родиевото покритие се доближава до хроменото: устойчивост на атмосферен O_2 , S и серни съединения, азотни оксиди, O_3 , окислително действащи среди; висока отражателна способност (за рефлектори Ag-Rh); висока твърдост, близка до тази на Cr. Заедно с това то притежава и уникални свойства, които го правят незаменимо в електротехниката, а именно:

ниско електрично съпротивление (3 пъти по-ниско от това на платината), което не се променя с температурата; химически устойчиво до $\sim 500^{\circ}\text{C}$.

Покритието се отлага изключително по електрохимичен път, от кисели електролити на базата на $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)$, с разтворими родиеви аноди:



Отделеният съвместно с родия водород придава повишената твърдост на покритието.

Кадмиране (Cd). Кадмият е метал, който на въздуха се пасивира и по тази причина, с времето кадмиевите покрития губят блясъка си. Жилавостта на кадмия го прави широко приложим за метални покрития върху резбови съединения.

Потенциалът на кадмия е близък по стойност до този на желязото. Поради това, в зависимост от условията на корозионната среда, кадмиевото покритие може да бъде както *анодно*, така и *катодно* по защитна функция спрямо него. Кадмирането се извършва най-често чрез галванизация от кисели електролити на базата на прости соли.

6.2.3. Защита на металите от корозия чрез покрития от метални съединения

В резултат на въздействието на околната среда, при експлоатация или съхранение на металните изделия, върху металната повърхност се образува слой корозионни продукти с различен химичен състав (най-често оксиди). В зависимост от физичните си характеристики и химичния си състав, слойът може да има пасивираща (защитна) функция. Този принцип е в основата на методите за защита на металите от корозия чрез съединения на металите: целенасочено обработване на металната повърхност за създаване на защитен слой от метални съединения. Най-често използваните в практиката методи са *оксидиране* и *фосфатиране*.

Оксидиране

Оксидирането е окислителен процес, при който върху повърхността на метала се образува защитно оксидно покритие. В технологично отношение оксидирането може да се извърши по три начина: *термично*, *химично* и *електрохимично*.

Оксидиране на стомана. Оксидирането на стомана се извършва и по трите изброени по-горе метода. Съставът на покритието е Fe_3O_4 .

Термичното оксидиране се извършва при нагряване $400\text{-}800^{\circ}\text{C}$ с последващо охлаждане в подходящи течности.

Химичното оксидиране се извършва в алкални разтвори, при определена температура и продължителност.

Електрохимичното оксидиране се извършва *върху анода*, най-често в кисели електролити.

Оксидиране на алуминий. Алуминият се оксидира най-вече електрохимично чрез анодна обработка. Образуваното оксидно покритие (Al_2O_3) е плътно и защитава надеждно метала от корозия. Оксидите на алуминия много добре се оцветяват с различни оцветители и придобиват добър декоративен вид.

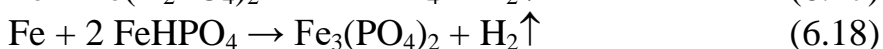
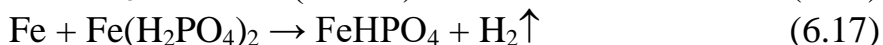
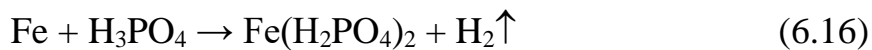
Фосфатиране

Фосфатирането е един от най-старите методи за нанасяне на покрития. Състои се в създаване на пасивиращ слой от неразтворими и малко разтворими фосфати на Fe, Mn и Zn върху металната повърхност. Покритието е поресто и може да бъде подходяща основа за нанасяне на филмообразуващи вещества. Притежава висока адхезия с основния метал. Характеризира се с добри диелектрични свойства (високо пробивно напрежение) и широк температурен интервал на експлоатация (от -75 до 500°C). Заедно с това притежава ниска твърдост и изнosoустойчивост и е неустойчиво в киселини и основи.

Фосфатирането на стоманата се извършва най-вече по химичен път, в две разновидности:

- *Студено фосфатиране* (при стайна температура).
- *Нормално (горещо) фосфатиране* (в разтвори на дихидроген фосфати на Fe, Mn, Zn, при $95-100^{\circ}\text{C}$);

При горещото фосфатиране, вследствие на хидролизата на дихидроген фосфати се получава ортофосфорна киселина H_3PO_4 – при взаимодействието на металната повърхност с нея се образуват три вида фосфати: дихидроген фосфат $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, който е разтворим; хидроген фосфат FeHPO_4 , който е малко разтворим; нормален фосфат $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ който е неразтворим. Фосфатното покритие включва нормалният неразтворим $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и малко разтворимия хидроген фосфата FeHPO_4 :



Поради отделянето на водород в процеса на отлагане и опасност от възникване на водородна крехкост, фосфатирането не е подходящ метод за обработка на тънкостенни детайли и пружини.

6.2.4. Защита на металите от корозия чрез неметални покрития

По химичен състав неметалните покрития се делят на органични и неорганични.

Органични покрития

Филмообразуващи вещества. Основната група от органичните покрития се формира от *филмообразуващите вещества*. Това са вещества (най-често с полимерен характер), които нанесени върху повърхността на изделията образуват равномерен, тънък и плътен филм. За да изпълнява защитно-декоративни функции покритието трябва да притежава следните свойства:

- корозионна устойчивост;
- непроницаемост спрямо газове и течности;
- адхезия;
- твърдост;
- еластичност;
- удароустойчивост;
- топлоустойчивост;
- студоустойчивост.

Филмообразуващите вещества имат редица предимства – бързо и удобно насяне, ниска себестойност, лесно възстановяване. Основните им недостатъци са ограничена непроницаемост и ниската термоустойчивост. Защитните свойства на покритията от филмообразуващи вещества се основават на следните механизми:

- *дифузионна бариера* – изолират повърхността на детайла от околната среда;
- *пасивиращо действие* – съдържат добавки, пасивиращи металната повърхност;
- *роля на протектор* – съдържат добавки, защитаващи електрохимично (протекторно) метала.

В някои случаи се използва комбинация от механизмите за защита.

В групата на филмообразуващите вещества влизат *безирите, боите, лаковете и лепилата*.

Безири. Безирите съдържат три основни компонента:

- *растителни (естествени) масла* – в последните години все повече се използват изкуствени и синтетични масла;
- *сикативи* – вещества, ускоряващи съхненето на маслата (най-често това са метални съединения);
- *разредители* – органични течности, служещи за регулиране на вискозитета.

Бои. Боите са суспензии на пигменти (50-150%) във филмообразуващи вещества (масла или синтетични смоли).

Лакове и лепила. Лаковете и лепилата имат много общо както по отношение на състава, така и по отношение на характеристиките си. И двата продукта представляват разтвори на филмообразуващи вещества в летливи органични течности – при лаковете филмообразуващото (свързващото) вещество са естествени и синтетични смоли и масла, а при лепилата – по-високомолекулни смоли и каучуци. Като пластификатори се използват нелетливи органични течности, а като пълнители – минерални прахообразни вещества. При лаковете, съдържащи масла като филмообразуващо вещество, се използват *сикативи*, които ускоряват съхненето на маслата. При лепилата, съдържащи синтетични смоли, се добавят *втвърдители*, които предизвикват процеса на омрежване на смолата. Според състава си лаковете се делят на *маслени, маслено-смолни, смолни, целулозни, асфалто-битумни*. Лепилата от своя страна биват *смолни-термопластични, смолни-терморективни, каучукови*.

Други органични покрития. Към органичните покрития за защита от корозия се числят още маслата и пластичните смазки, и полимерните покрития – каучукови и пластмасови.

Неорганични покрития

Към неорганичните покрития спадат:

- *емайлите* – това са покрития, получени при стапянето на смеси от неорганични вещества (оксиди, соли); методът се нарича емайлиране;
- *циментови или бетонови замазки* – методът е известен като *торкретиране*.

6.3. Защита чрез обработка на корозионната среда

Тази група методи се основава на ограничаване скоростта на корозия на метала чрез намаляване концентрацията на корозионно-действащите вещества или на деполяризатора в средата. За целта се използват вещества, наречени инхибитори, затова методът е известен още като *инхибиторна защита*. В зависимост от това върху кой от двата процеса влияят – анодния или катодния – инхибиторите могат да бъдат *анодни и катодни*.

6.3.1. Анодни инхибитори

Анодните инхибитори (вещества с окислително действие като O_2 , H_2O_2 и др.) забавят анодните процеси, т.е. разграждането на метала – при високи концентрации те пасивират анодните участъци и намаляват скоростта на корозия. При ниски концентрации обаче те се редуцират на катодните участъци и, обратно, ускоряват корозията. Затова действието им е ефективно само при високи концентрации и зависи силно от условията на корозия.

6.3.2. Катодни инхибитори

Катодните инхибитори забавят катодните процеси на деполяризация. Тъй като процесите на деполяризация при електрохимична корозия са водородната и кислородната деполяризация, веществата, които се използват имат различна функция.

При корозия с кислородна деполяризация като инхибитори се използват хидразин (N_2H_2), натриев сулфит (Na_2SO_3), серен диоксид (SO_2) и др.

Действието им се основава на два механизма:

- намаляват площта на катодните участъци;
- взаимодействат с разтворения в средата кислород и намаляват концентрацията му.

При корозия с водородна деполяризация като инхибитори се използват соли на бисмут (Bi) и арсен (As) – при контакт със защитавания метал на катодните участъци се отделят контактно Bi и As, които повишават водородното свръхнапрежение и потискат водородната деполяризация.

Катодните инхибитори са по-ниско ефективни от анодните, но за сметка на това при ниски концентрации не ускоряват корозията.

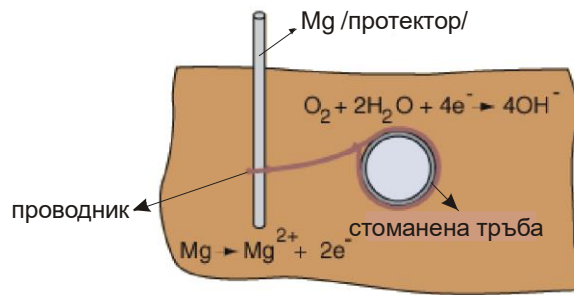
6.4. Електрохимична защита

Електрохимичната защита на металите от корозия се осъществява в два варианта: *анодна и катодна*. Механизмите на защитно действие са следните:

- *Протекторна защита*;
- *Защита чрез външна поляризация*;

6.4.1. Протекторна защита

Най-често протекторната защита се осъществява като металното съоръжение се свързва с галванична връзка с метал с по-отрицателен електроден потенциал, наречен *протектор* – в условията на електрохимична корозия протекторът играе *роля на анод* и кородира. По тази причина методът е известен още като *защита чрез аноден протектор*. Ролята на такъв за стоманата могат да изпълняват цинк, алуминий, магнезий или техни сплави (*фиг. 6.5*).

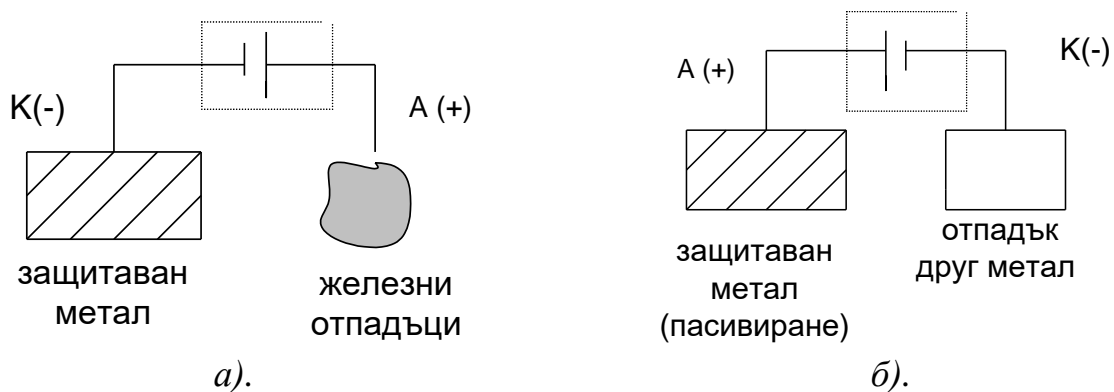


Фиг. 6.5. Протекторна защита

6.4.2. Защита чрез външна поляризация

Електрохимичната защита чрез външна поляризация се осъществява като защитавания метал се свързва с външен източник на ток. В зависимост от това с кой от полюсите на източника на ток е свързан металът, защитата бива катодна и анодна.

При катодната защита (фиг. 6.6. а) защитаваният метал се свързва с отрицателния полюс на външен източник на ток - потенциалът му се измества в отрицателна посока, той се превръща в катод и не кородира. За аноди се използват най-често железни отпадъци.



Фиг. 6.6. Електрохимична защита чрез външна поляризация:
а). катодна; б). анодна

При защитата чрез анодна поляризация (фиг. 6.6. б) защитаваният метал се свързва с положителния полюс на източника на ток – в резултат на окисление върху повърхността му се образува пасивиращ слой, който изпълнява защитна функция. Този механизъм ограничава приложението му за защита само на метали, които са склонни към пасивиране.

6.5. Защита чрез легиране

Легирането е метод, при който чрез добавяне на малки количества от други елементи към основния метал, се постига по-висока корозионна устойчивост или се придават специфични свойства на сплавта.

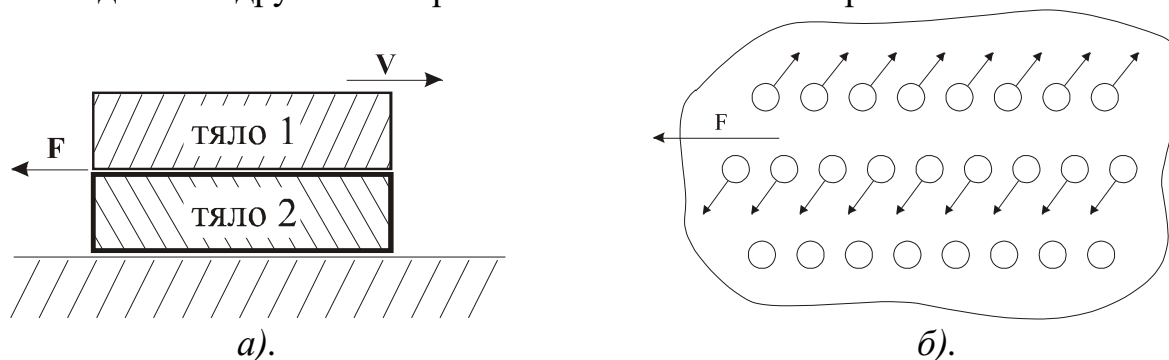
6.6. Рационално конструиране

Това е подход, при който още на етапа на създаване на металната конструкция се ограничават възможностите за възникване на корозия – избягване на контактна корозия, на места – концентратори на напрежения и др.

РАЗДЕЛ 7. СМАЗОЧНИ И СМАЗОЧНО-ОХЛАЖДАЩИ МАТЕРИАЛИ. ГОРИВА

С изследването на явленията в областта на триенето, износването и смазването, както и с практическото приложение на резултатите от него се занимава науката *трибология*.

В природата съществуват два вида триене. *Външно триене* (фиг. 7.1, а) е механичното съпротивление, възникващо в равнината на допирание на две притиснати едно към друго тела при тяхното относително преместване.



Фиг. 7.1. а).външно триене; в).вътрешно триене

Когато се осъществява относително преместване на най-малките (неделими при дадени условия) частици на тялото (например, при деформацията на телата, при течене на течностите), възникващото съпротивление се нарича *вътрешно триене* (фиг. 7.1, б).

Основна характеристика на триенето е *силата на триене*, насочена противоположно на преместването. При вътрешно триене на течности тя е много по-малка, отколкото при деформация на твърдите тела или при външното триене. Последното е придружено със загуба на мощност, износване и повреждане на триещите се повърхности и пр. За предотвратяването им и за намаляване на силата на външното триене се използват *смазочни материали*. Чрез тях външното триене на твърдите повърхности се заменя с вътрешно триене в слоя смазочен материал.

Външното триене, според участието на смазката, бива *хидродинамично (течно), гранично и сухо*. В чист вид сухо триене е възможно само в условията на дълбок вакуум (или инертна среда) след специално почистване на триещите се повърхности. В останалите случаи, дори без смазка, триенето е гранично, тъй като на повърхностите съществуват оксиди, замърсявания, адсорбирани вещества и др., играещи ролята на смазка.

В техниката най-благоприятен е *хидродинамичният режим на триене*, тъй като между триещите се повърхности има слой смазочна течност. Този процес се описва със *закона на Нютон*, от който може да се определи силата на триене чрез следната формула:

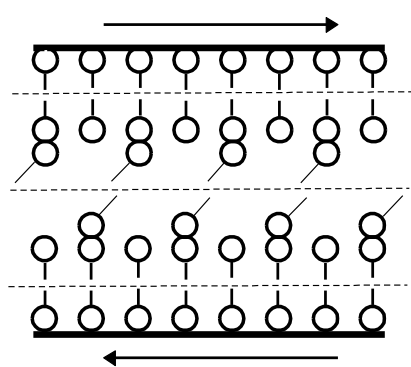
$$F = \eta \frac{S \cdot V}{h}, \quad (7.1)$$

където: F е силата на триене, N ; S – площта на триене, m^2 ; V – скоростта на движение на триещите се повърхности, m/s ; h – дебелината на смазочния слой, m .

Коефициентът на пропорционалност (η) се нарича коефициент на вътрешно триене или още *динамичен вискозитет*. В случая смазочният слой напълно запазва обемните си свойства. Следователно, при други равни условия, тук решаващо значение за смазването има вискозитетът, представляващ основна характеристика на смазочния материал.

Хидродинамичен режим на триене не винаги може да бъде осъществен. При малки скорости и големи натоварвания смазочният слой може да се разкъса и да се получи контакт между триещите се повърхности. Такъв режим на триене и смазване се нарича *граничен*. В условията на граничното триене и смазване дебелината на смазочния слой е малка, понякога от порядъка само на няколко молекули. Такъв смазочен слой няма обемни свойства. Поради това вискозитетът няма пряко значение и не е основен показател за годността на смазочния материал. Най-важното в случая е мазилната способност на смазочния материал, наречена още *масленост*: тя изразява *носещата способност на смазочния слой да издържи големи натоварвания без разкъсвания*.

Маслеността се обяснява с явленията *ориентирана адсорбция* и *хемисорбция* и е свързана с *изграждането върху повърхността на метала на бимолекулни слоеве* (фиг. 7.2), които се образуват като съдържащите се в смазочния материал дифилни (повърхностноактивни) съединения се свързват с металната повърхност чрез полярните си групи. Смазочният филм между триещите се метални



Фиг. 7.2. Взаимодействие на ПАВ с металните повърхности

повърхности се състои от 400 до 500 успоредно разположени бимолекулни слоеве. Силите на привличане между полярните групи и между тях и металната повърхност са много по-големи, отколкото силите на привличане между въглеводородните им вериги. По този начин триенето между металните повърхности преминава във вътрешно триене на многослойния повърхностен филм.

На фиг. 7.2 с прекъснати линии са показани равнините, в които става движението (триенето) на бимолекулните слоеве. Смазочният слой и неговата мазилна способност, зависят от химичния състав и свойствата на смазочния материал.

Съдържащите се в естествените минерални смазочни материали неактивни вещества образуват неустойчиви слоеве, които се разрушават много лесно. Затова маслеността изцяло зависи от характера на *повърхностноактивните вещества* (ПАВ) и полярните компоненти в смазочните вещества, голяма част от които се прибавят допълнително.

В резултат на взаимодействието на метала и смазочния материал възниква и т.нар. ефект на Ребиндер – сорбционните процеси намаляват свободната повърхностна енергия на твърдото тяло и довеждат до повърхностно пластифициране на метала. Макар и да се извършва на много малка дълбочина, това пласти-

фициране благоприятства граничното триене, както и рязането и повърхностната пластична обработка на металите.

7.1. Класификация и функции на смазочните материали

Смазочните материали могат да бъдат класифицирани по няколко признака:

- Според *агрегатното състояние*: течни (масла), пластични (консистентни), твърди и газообразни;
- Според *произхода*: естествени, изкуствени и синтетични.

Функциите, които могат да изпълняват следните:

- намаляване загубите на енергия (на мощност) при триене в резултат от намаляване на силите на триене;
- намаляване износването, задирането и повреждането на триещите се повърхности;
- охлаждане и отвеждане на топлината от частите, с които имат контакт;
- подвижно уплътняване на триещите се части;
- защита от корозия;
- миеща функция – поемане на всякакъв вид твърди частици.

7.2. Масла

Маслата се получават от растителни, животински и минерални суровини. Най-разпространени в практиката са минералните масла, получени след дълбочинната преработка на нефта. По химичен състав те представляват смес от въглеродороди с различна структура и дължина на въглеродната верига. Според начина на получаване те биват *дестилатни, остатъчни и компаундирани*, а според предназначението им минералните масла се делят на *смазочни и несмазочни*. Между тях не съществува рязка граница.

7.2.1. Свойства на маслата

Основните свойства (показатели) на маслата се делят на две големи групи: *физикохимични и експлоатационни*. Утвърдена е номенклатура на всички показатели, използвани за оценка на качествата на маслата, както и стандартните методи за изпитване.

Вискозитет

Вискозитетът е основно свойство на всяко масло и характеризира вътрешното му триене. От него зависи поведението на маслото в процес на хидродинамично смазване. В зависимост от метода на определяне различаваме няколко вида вискозитет.

- *Динамичен вискозитет*. Определя се от закона на Нютон за течене на течностите (уравнение 7.1) и представлява силата, в N, необходима за преместването на два успоредни слоя течност с повърхнина 1 m^2 , отдалечени на разстояние 1 m и плъзгащи се един спрямо друг със скорост 1 m/s . Динамичният вискозитет се измерва в Pa.s. Все още се използва и единицата P (поаз), като $1 \text{ Pa.s} = 10 \text{ P}$. Динамичният вискозитет се определя чрез измерване на въртящия момент на ротора на вискозиметъра при постоянна скорост на въртене в изпитваната течност. Най-голямо разпространение са намират вискозиметрите “Реотест”,

“Брукфилд” и др. Възможно е да се определя вискозитет и чрез измерване скоростта на падане на твърдо тяло с определена форма (най-често сфера) в изпитваната течност. По този начин се определя вискозитетът по Хьоплер.

- *Кинематичен вискозитет*. Определя се по формулата:

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}, \quad (7.2)$$

където: ρ – плътността на течността; η – динамичният вискозитет;

В система SI се измерва в m^2/s . В система CGS се използва единицата стокс (St), като $1 \text{ cm}^2/\text{s} = 1 \text{ St}$.

Кинематичният вискозитет се определя като се измерва времето (скоростта) за изтичане на определено количество от изпитваната течност. Най-разпространени са капилярните вискозиметри (на Пинкевич, Освалд-Фенске, Убелоде и др.).

- *Условен вискозитет*. Определя се в условни единици с помощта на стандартен апарат и при стандартни условия. За определяне на условния вискозитет често се използва апарат (вискозиметър) на Енглер. Единицата за условен вискозитет се нарича градус по Енглер ($^{\circ}E$). *Условният вискозитет по Енглер* представлява отношение от времето за изтичане на 200 cm^3 течност (масло), при дадена температура към времето за изтичане на същия обем вода при 20°C .

Вискозитетът на маслата зависи от топлинното движение, размера и формата на молекулите, тяхната опаковка и действието на междумолекулните сили и променя стойността си под влиянието на външни фактори: с повишаване на температурата вискозитетът намалява, а при високи налягания – нараства.

Вискозитетен индекс

Вискозитетния индекс (VI), представлява изчислена величина, която характеризира вискозитетно-температурните свойства на маслото и отчита влиянието на температурата върху вискозитета. Методите за изчисляване на VI се базират на измерения при 40 и при 100°C кинематичен вискозитет на маслото. При масла с висок вискозитетен индекс, изменението на вискозитета от температурата е относително малко, а при масла с малък вискозитетен индекс – обратно.

Пламна и възпламенителна температура

Пламна температура на даден нефтопродукт (масло) е температурата, при която парният натиск на неговите пари е достатъчен, за да се образува над неговата повърхност (в открит или закрит съд) смес с въздуха, която при поднасяне на огън пламва за миг и веднага загасва. Пламната температура зависи изцяло от фракционния състав на нефтопродукта. Тя е важен показател, за маслените фракции, тъй като характеризира до известна степен изпаряемостта и огнеопасността им при работни условия. Този показател често се свързва с разхода на масло в двигателя. Ако в същия съд (открит или закрит), в който е била определена пламната температура, се продължи загряването, ще настъпи момент, когато ще се запали цялата повърхност на маслото и ще гори устойчиво известно време. Тази температура се нарича *възпламенителна температура* на маслата. За определяне на пламната и възпламенителната температура се използват различни стандартизирани апарати като: Абел-Пенски, Мартенс-Пенски, Маркусон, Бренкен.

Температура на втвърдяване

Температурата, при която маслото загубва подвижността си, се нарича *температура на втвърдяване*. Изгубването на подвижността на маслата при охлаждане се обуславя от кристализирането на твърдите парафинови въглеводороди (парафин и церезин) и образуването на кристална мрежа, което предизвиква рязкото повишаване на вискозитета. Температурата на втвърдяване дава представа при каква най-ниска температура маслото може да осигури нормално смазване и да се движи в смазочната система.

Киселинно число

В процеса на получаване, пречистване и регенериране или експлоатация, в маслата попадат различни вещества, с киселинен или основен характер (водоразтворими киселини и основи), които влошават показателите им. Те предизвикват корозия на металите, контактуващи с маслата и бързото влошаване на диелектричните им свойства. Контролирането на тези продукти се извършва качествено (чрез цветни индикатори) или количествено (чрез обемен анализ).

Стабилност на маслата

В процеса на употреба и при съхранение, под външни въздействия, маслата променят своите физикохимични и експлоатационни свойства. Във всички случаи при повишаване на температурата тези изменения, водещи до влошаване на първоначалните показатели се ускоряват. Много масла се използват при повишени температури. За характеризиране на стабилността им е от значение показателят *термоокислителна стабилност*.

Във всички масла протичат окислителни процеси при взаимодействие с кислорода от въздуха. Тези процеси се катализират от металните повърхности, ускоряват се при повишаване на температурата, зависят от това до колко е пречистено маслото и в най-голяма степен зависят от химическия му състав.

Термоокислителната стабилност на маслата се характеризира със способността им, когато са в тънък слой върху метална повърхност, да се превръщат в лаково покритие под действието на топлина и кислород от въздуха.

Коксово число

Склонността на маслата под действието на високи температури, без достъп на кислород да се разлагат и да образуват твърди въглеродни утайки (кокс) се нарича *коксуемост на маслата*. Тя се характеризира с т.нар. *коксово число*.

Коксовото число характеризира количеството на остатъка (кокса), който се получава в резултат от изпаряването и термичната деструкция на маслото при нагриването му до висока температура без достъп на въздух. То се използва като контролен показател за вида и дълбочината на рафинирането на маслото.

Корозионно действие на маслата

Такова действие могат да имат както недобре рафинираните, неработили масла, така и отработените. Повишеното корозионно действие на отработените масла се дължи на натрупването на органични киселини от окисляването на въглеводородите по време използването им. Корозионно могат да действат също и серните съединения или продукти от тяхното разпадане (сяра,

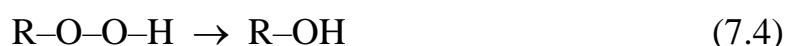
сероводород и меркаптани). съдържащи се в маслата. Корозионното действие на сярата се проявява особено силно при моторните масла, когато те се намират в контакт с изгорелите газове, в които почти винаги се съдържат серни и азотни оксиди. В картера на двигателя могат да се създадат условия за електрохимична корозия, при наличието на вода, в която след разтварянето на посочените оксиди се образуват сярна, азотна и други минерални киселини.

Деемулгираща способност

Добре пречистените, годни за употреба масла, не трябва да съдържат вода. Особено това е недопустимо за маслата, които ще се използват като диелектрици. В тези масла и следите от влага ги правят неизползваеми. Водата може да се натрупа в маслата в резултат на стареенето им, а може да попадне и по време на съхраняването им. При силно разбъркване (например при моторните масла) в присъствие на вода маслото образува различно устойчива емулсия. Нейното образуване в процеса на използване на маслата за смазване е нежелателно, тъй като влошава смазващият ефект. Деемулгиращата способност се изразява с число, което представлява времето в минути, в продължение на което се разрушава емулсията, образувана при пропускането на водна пара през маслото.

7.2.2. Стареене и регенериране на маслата

В процеса на експлоатация, под действие на различни фактори в маслата протичат изменения, които влошават качествените им показатели и ги правят негодни за употреба. Тези изменения се означават най-общо като *стареене на маслата*. Основният процес, който е отговорен за стареенето на маслата е *окислението на въглеродородите* под действие на кислорода от въздуха, каталитичното действие на металните повърхности и високата температура:



Върху скоростта на окисление голямо влияние оказва температурата – колкото е по-висока, толкова по-бързо и по-дълбоко протичат окислителните процеси. Скоростта на окисление зависи от контактната повърхност масло/ въздух. Оловото, медта, желязото и техните сплави, както и солите им, с органичните киселини катализират окислителните процеси и ускоряват стареенето на маслата.

При стареене на маслата се променя само малка част от тях – това позволява чрез обработка с достъпни методи да се отстранят вредните продукти и маслата да се използват повторно. Процесът на възстановяване на първоначалните свойства се нарича *регенериране* на маслата.

За възстановяване на отработени масла могат да се използват: физични, физикохимични и химични методи, аналогични на методите за пречистване на дестилатните масла.

Към *физичните методи* за регенериране на масла се отнасят: *сепарацията, филтруването и отдекантирането*. Чрез тези методи се отстраняват само диспергираните или случайно попадналите твърди частици, вода и др. В пречистените чрез физични методи масла се запазват внесените за подобряване на свойствата им присадки. Обработката на отработени масла с глина, силикагел, алуминиев

оксид или други сорбенти, коагулацията на разтворимите асфалтовисмолисти вещества и колоиди и обработката със селективни разтворители се отнася към *физикохимичните методи*.

Чрез *химичните методи* за регенериране на маслата се постига най-пълно отстраняване на всички нежелателни примеси, включително и естествените му инхибитори и първоначално внесените присадки. Затова към пречистените масла чрез киселинно-алкална обработка е необходимо отново да се внесат всички добавки, които ще гарантират стабилност на качествените им показатели.

7.2.3. Подобряване качествата на маслата. Присадки

Подобряването на определени качествата на маслата се извършва чрез внасянето в тях на определени количества вещества от органичен и неорганичен произход, наречени *присадки*.

Действието на присадките е строго специфично:

- За повишаване на смазващите свойства се прибавят *противоизносни и противозадирни присадки*;
- Вискозитета и вискозитетно-температурните характеристики на маслата се подобряват чрез прибавяне на *вискозитетни (сгъстителни) присадки*.
- За да се намали скоростта на стареене се използват *антиокислителни (инхибиторни) присадки*, които биват ниско- и високотемпературни;
- *Детергентно-диспергиращите присадки* за моторните масла имат за цел да подобрят способността на маслото да диспергира и задържа в обема си продуктите от окислението му, и да не позволява отлагането им върху стените;
- *Депресаторните присадки* се използват за понижаване температурата на втвърдяване;
- Използват се и *антикорозионни и противопенни присадки*.

7.3. Пластични смазочни материали

Пластичните смазочни материали (пластични смазки) са сложни по състав и по структура двукомпонентни смеси на определен вид масло и сгъстител. В неработно състояние те представляват колоидни системи в състояние на гел. Освен за смазване, те се използват и за други цели.

Според предназначението си пластичните смазки се делят на *антифрикционни, консервационни и уплътнителни*.

Антифрикционните пластични смазки намаляват триенето и износването на триещи се връзки и детайли си при различни налягания. Подобряването на качествените показатели на антифрикционните смазки, предназначени за високонатоварени детайли, се постига чрез присадки.

Консервационните пластични смазки са предназначени за временна защита от корозия на металните съоръжения при транспорт и съхранение. Консервационните материали не притежават добри противоизносни и противозадирни свойства, поради което се използват за смазване само при ниска температура.

Уплътнителните пластични смазки са сгъстени минерални масла с твърди добавки – графит, талк, полимери и др. Те са предназначени за уплътняване и херметизиране на възли и механизми.

Пригодността на пластичните смазки се определя от следните основни показатели:

- механична стабилност – показател, който е оценка за степента на промяната им от външни въздействия по време на работа;
- пенетрация – изразява се в дълбочината на която прониква стандартен конус в смазката при 25 °С, като се използват специални уреди – пенетрометри;
- температура на прокапване – температурата при която пластичната смазка отделя първата капка масло в стандартния апарат на Убелоде;
- колоидна стабилност – определя способността на смазките да задържат продължително време минерално масло в структурния скелет, образуван от съгъстителя;
- химична стабилност – определя устойчивостта на смазките спрямо кислорода от въздуха;
- водоустойчивост – характеризира способността на смазките да не се разтварят във вода, да не се измиват и да не променят свойствата си при съприкосновение с нея.

7.4. Твърди смазки

Твърдите смазки се използват в условия, в които маслата и пластичните смазки не са в състояние да осигуряват нормална работа - например много високи (много ниски) температури; високи налягания; агресивни среди; дълбок вакуум; високи радиации.

Единна класификация на твърдите смазки не съществува. Най-разпространените твърди смазки са:

- неорганични прахообразни материали – графит, талк и др.;
- полимери – политетрафлуороетилен, полиамид, полиетилен;
- съединения на метали – най-често молибденови и волфрамови сулфиди;
- меки метали – Ga, Pb, In и др.

7.5. Газови смазки

При специфични механизми, наречени *газодинамични* възли, когато детайлът се движи с много високи скорости, в зоната на триене се подава газ (най-често въздух), който разделя триещите се повърхнини и изпълнява ролята на смазка.

Газодинамичното смазване има редица предимства: липса на триене (повърхнините не контактуват); няма топлоотделяне; намалено износване; високи скорости; възможност за работа при всякакви температури.

Основните недостатъци на газовите смазки са високите сили на триене при пускане и спиране на газодинамичните възли.

7.6. Смазочно-охлаждащи материали

При рязането, пластичните деформации и др. обработки на металите широко се използват различно помощни материали. Сред тях най-важно място заемат *смазочно-охлаждащите материали* (СОМ).

7.6.1. Класификация и функции на смазочно-охлаждащите материали

От СОМ най-широко приложение намират *смазочно-охлаждащите течности* (СОТ). Компоненти на смазочно-охлаждащите течности са различни по химична природа масла, вода, електролити, повърхностно-активни вещества (ПАВ), присадки и други.

Основните функции на СОТ са:

- смазочно действие върху триещи се повърхности на метала и улесняване на пластичната му деформация;
- охлаждане на режещия инструмент и обработваната повърхност;
- миешо действие върху обработваната повърхност;
- спомагане отнемането на стружките, металния прах и други;
- предпазване на режещия инструмент и обработвания метал от корозия и други.

Към СОТ се поставят редица изисквания:

- подходящ вискозитет;
- голяма топлопроводимост;
- стабилни вискозитетно-температурни характеристики;
- ниска температура на замръзване;
- висока пламна температура;
- да не действат корозионно върху металната повърхност и инструментите;
- да не се разслояват;
- да не се пенят;
- да не са леснолетливи и др.

Смазочно-охлаждащите течности се класифицират по *физикохимични свойства и по предназначение*.

Според *физикохимичните си свойства*, СОТ се разделят на няколко групи.

Към първата се отнасят водните разтвори на електролити, органични ПАВ или техните смеси. Предимствата им са: високоефективно охлаждане (наличието на вода), стабилност при експлоатация и съхранение, ниска себестойност и лесно получаване. Наред с това те имат и редица недостатъци: ниски смазващи свойства, корозионна агресивност и др.

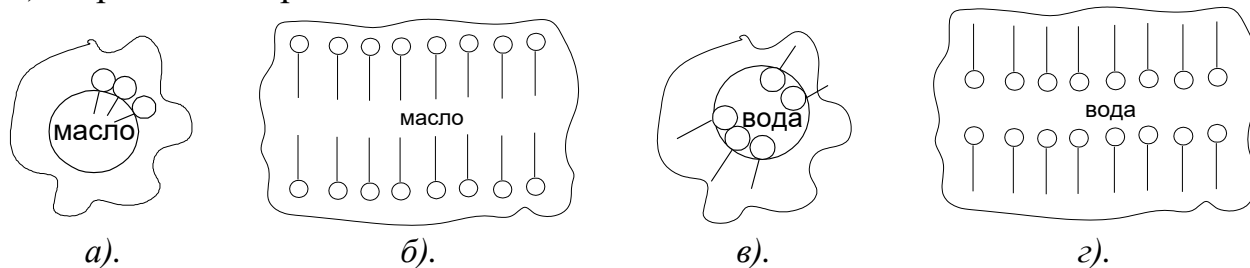
Втората група включва различни течни нефтопродукти, най-вече активирани минерални масла. Те притежават високи смазващи, но лоши охлаждащи свойства.

Към третата група СОТ се отнасят колоидните дисперсии. Най-често се използват стабилните емулсии, получени при смесване на вода с минерални или синтетични масла, с добавка на емулгатори (стабилизатори на колоидната структура), инхибитори на корозията и присадки.

Обикновено функцията на емулгатори и стабилизатори изпълняват ПАВ. Благодарение на активните групи, които проявяват сродство към водата, и въглеродородния радикал, проявяващ сродство към маслото, ПАВ намаляват повърхностната енергия на границата на разделяне на фазите и по такъв начин препятстват сливането на дисперсната фаза и разслояването на емулсията.

Устойчивостта на образуваната емулсия зависи от концентрацията на емулгатора, от неговия строеж и от способността на ПАВ към солубилизация

(поглъщане от ядрото на мицела на една от течностите, имаща сродство с онази част от молекулата на ПАВ, която образува това ядро). Обемното съотношение на водата и маслото, както и вида на ПАВ определят вида на емулсията (фиг. 7.3) – права или обратна.



а). б). в). г).
фиг. 7.3. Схеми на сферични и слоеви мицели, съответно на “масло във вода” (а, б) и “вода в масло” (в, г)

7.6.2. Водата като охлаждаща течност

Недостатъкът на водата като охлаждаща течност е, че замръзва при 0°C, като увеличава обема си с 10%. Това може да предизвика разрушаване на охлаждащата система. Водата е добър разтворител на много газове, соли, киселини и основи, поради което благоприятства протичането на електрохимична корозия. Природната вода, използвана като охлаждащо средство съдържа разтворени различни вещества – H₂CO₃, H₂SO₄, H₂S, NH₃, O₂, N₂, CO₂ и др.

Водата, предназначена за охлаждане и за производство на пара, трябва да отговаря на следните изисквания:

- да съдържа много малко разтворени соли, особено такива образуващи котлен камък, а също и газове – H₂S, O₂, CO₂;
- да няма механични примеси;
- рН ≥ 7;
- да не съдържа ортосилициева киселина;
- да не съдържа примеси от масла.

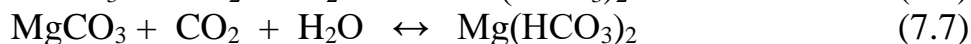
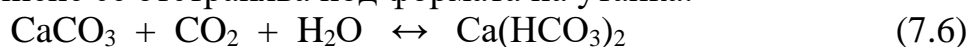
В общ смисъл се разбира съдържанието на всички катиони, които дават неразтворими утайки с висши мастни киселини и пречат на сапуна да се пени.

Твърдост на водата

Твърдостта на водата се дължи на разтворените в нея соли на калция, магнезия (хидрогенкарбонати, сулфати и хлориди). Най-честата проява на твърдостта на водата е образуването на утайка при реакцията на разтворимите натриеви соли на висшите мастни киселини с калциевия йон в твърдата вода.

Видовете твърдост, които се определят за природните води са:

- *обща твърдост* – определя се от общото количество на йоните на двата елемента във водата;
- *отстранима твърдост* - твърдостта, дължаща се на количеството Ca²⁺ и Mg²⁺, което при кипене се отстранява под формата на утайка:



Процесите протича самovolно по стените на съдовете и тръбите на парните котли при използване на твърда вода и водят до образуване на *котлен камък*.

- *постоянна твърдост* – разликата между общата и отстранимата твърдост.

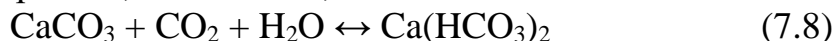
Най-често твърдостта на водата се изразява чрез следните мерни единици:

- немски градус, °Н ($1^\circ\text{H} = 10 \text{ mg CaO}$ в 1 литър вода);
- милиграм-еквивалент Ca^{2+} и Mg^{2+} , mg-eq (1 mg-eq твърдост съответства на съдържание $20,04 \text{ mg/l Ca}^{2+}$ и $12,16 \text{ mg/l Mg}^{2+}$): $1 \text{ mg-eq} = 2,8^\circ\text{H}$.

Омекотяване на водата

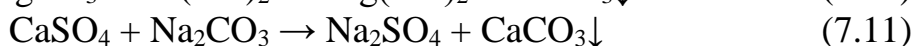
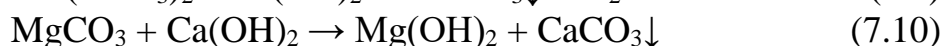
Обработката на водата за намаляване или пълно отстраняване на йоните, придаващи твърдостта ѝ, се нарича *омекотяване*. Методите за омекотяване на вода са няколко групи:

- *физични методи* – нагриване, дестилация;

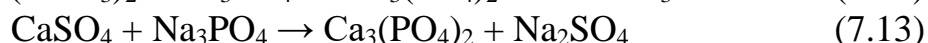


- *химични методи* – утаяване на Ca^{2+} и Mg^{2+} чрез добавяне на подходящи вещества:

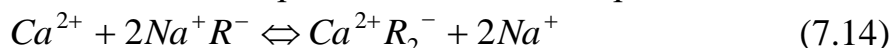
- с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гасена вар) и Na_2CO_3 сода (за много твърди води):



- фосфатен метод:



• *физикохимични методи* – с най-широко приложение е йоннообменния метод, при който водата се обработва с йоннообменни смоли (*йонити*) – това са минерални или органични, естествени или синтетични вещества, които имат свойството да обменят своите йони с тези на солите, разтворени във водата. В практиката за подготовка на водата смолите се превръщат в натриева или амониева форма – т.е. изпращат Na^+ и NH_4^+ в разтвора, които участват в реакциите на йонен обмен. Тези йони се обменят с калциевите и магнезиевите йони на твърдата вода. Схематично протичащите с Ca^{2+} процеси могат да се изразят така:



където R е сложен органичен или алумосиликатен радикал, представляващ основната част от молекулата на йонита.

Реакциите при обмена на магнезиевите йони са аналогични. След като обменния капацитет на йоннообменните смоли се изчерпи, те могат да се регенерират, което дава възможност за многократното им използване за омекотяване на вода. Регенерирането се извършва чрез пропускане през смолата на разтвори, съдържащи натриеви, водородни и амониевы йони, при които обменят йоните на калция и магнезия и възстановяват първоначалната структура на йонита.

7.6.3. Антифризи

Антифризите са течности с ниска температура на замръзване, които се използват в съоръжения, работещи при ниски температури или за охлаждане на двигатели. Като антифризи се използват водни разтвори на етиленгликол, глицерин, спирт и някои други органични съединения, водни разтвори на соли, а в някои случаи – и леки нефтени продукти.

- *Етиленгликоловите антифризи* се използват широко за охлаждане на автомобилни, тракторни и авиационни двигатели, за напълване на противопожарните тръбопроводи в не отопляеми помещения, заводски хладилни линии и пр. Като компонент на охлаждащите течности етиленгликолят има това преимущество пред другите вещества, че с по-малки количества се постига значително понижаване на температурата на замръзване. Водно-гликоловите разтвори имат по-малък вискозитет, отколкото съответните водно-глицеринови, което спомага за намаляване на загубите на енергия при циркулацията на течността в охладителната система и за подобряване на топлопредаването. При ниски температури водно-гликоловите разтвори са достатъчно подвижни и се доближават до водно-спиртните.

Недостатък на тези смеси е корозионното действие на етиленгликола върху металите. За предотвратяване на това действие към антифриза се добавят антикорозионни присадки. Най-често се използват алкални фосфати, например Na_2HPO_4 (за чугунени, стоманени и медни детайли) и декстрин (за припои, алуминиеви и други детайли). В техниката се използват смеси на етиленгликол с вода, съдържащи 52,6 % и 66 % етиленгликол, с температура на замръзване съответно -40°C и -60°C .

- *Антифризи на базата на водни разтвори на соли.* При разтваряне на някои неорганични и органични вещества във вода се постига също понижаване на температурата на замръзване. Водните разтвори на соли могат да се използват също като антифризи - например, смес от 32% CaCl_2 , 7% NaCl и 61% H_2O замръзва при -45°C . Сравнително широко приложение в практиката са намерили разтворите на CaCl_2 . Недостатък на солевите антифризи е корозионното им въздействие върху металните съоръжения на охладителната система, а също и кристализирането на разтворените соли.

7.7. Горива

7.7.1. Класификация и основни показатели на горивата

Нефтените горива биват **котелни**, които се използват за изгаряне в различни видове промишлени котли и пещи, и **моторни**, които се използват за изгаряне в различни видове двигатели.

Котелните горива се получават чрез смесване на тежки остатъци от преработката на нефта (мазут, гудрон и др.). Най-важните изисквания при тях са по отношение на вискозитета, калоричността и съдържанието на сяра.

Моторните горива са едни от най-важните продукти на преработката на нефта. В зависимост от типа на двигателя се делят на *карбураторни*, *дизелови* и *реактивни*. Карбураторните горива от своя страна се делят на *леки* (бензини) и *тежки* (лигроин, керосин).

Към моторните горива се предявяват редица изисквания:

- да са висококалорични
- *изпаряемостта* е важен показател за горивата и се характеризира с температурата на началото на дестилацията и температурата, при която се изпаряват – 10, 50, 90 и 97,5%;

- да не съдържат сяра, серни съединения, органични киселини и други вещества, които оказват корозионно действие върху двигателя;

- да не съдържат смоли или вещества, които при окислението си могат да образуват нагар в цилиндрите на двигателя. Стабилността на бензините срещу окисление се измерва със стойността на индукционния период – т.е. времето, за което бензинът, намиращ се в кислородна атмосфера под налягане 0,7 МРа, при температура 100°C, не се поддава на окисление;

- *детонационна стабилност* или *антидетонационна способност* – това е един от най-важните показатели на карбураторните горива – причина за детонацията е наличността в състава на горивото на нестабилни срещу окисление въгледороди, които под влияние на високата температура и налягане верижно се окисляват от кислорода на въздуха и образуват нестабилни пероксиди. Количествена оценка на антидетонационните свойства на карбураторните горива се дава чрез *октановата скала (октаново число)* – тя се основава на факта, че нормалните въгледороди имат най-ниска детонационна стабилност и тя намалява с повишаване на молекулното тегло, докато изопарафините притежават най-висока стабилност. Прието е изооктанът (2, 2, 4-триметилпентан), който е с най-висока антидетонационна стабилност, да има октаново число 100, а n-хептанът, който е с най-ниска антидетонационна стабилност – октаново число 0. Високи октанови числа освен изопарафините имат ароматните и нафтените въгледороди, чието съдържание оказва положително влияние върху карбураторните горива.

Октановото число на бензините, получени при пряка дестилация, варира между 69 и 80. То може да се повиши чрез прибавката на незначителни количества на някои вещества – антидетонатори. В светлината на верижната теория за окислението на органичните съединения тяхната роля се свежда до прекъсване на веригата на окислението.

В практиката широко приложение като антидетонатор се е използвало тетраетилолово ($Pb(C_2H_5)_4$) във вид на смес с етилбромид, монохлорнафталин и судан със следния състав: тетраетилолово – 54,6%, етилбромид – 36,4%, монохлорнафталин – 9,0%, судан – 0,01%.

Халогенните производни се прибавят за превръщането на образуваните при горенето отровни оловни оксиди в летливи халогениди, които излитат с газовете, а суданът като индикатор, че бензинът е отровен. Прибавянето на 3-4 ml/l бензин от тази течност увеличава октановото число с 10-25 единици.

С оглед опазване на околната среда през последните години е забранено използването на тетраетилолово $Pb(C_2H_5)_4$ като антидетонатор поради силната му токсичност. Широко приложение на неговото място намират т. нар. алкилатни добавки, които се получават чрез каталитично алкилиране на бутан-бутиленовата фракция. Добавка от тях към бензините повишава октановото число. Такива бензини се наричат алкил-бензини и при изгарянето си не отделят токсични оловни съединения.

Дизелови горива. Оценката на качеството на дизеловите горива става чрез т. нар. *цетаново число*, което се изразява чрез съдържанието на цетан ($C_{16}H_{34}$) в % в сместа цетан + α -метилнафталин, еквивалентна по самовъзпламеняващите си свойства на изпитваното гориво. Горивата с високо съдържание на нормални парафинови въгледороди имат високо цетаново число.

Важен показател за дизеловите горива е *коксовото число* – изразява се чрез съдържанието на кокс в %, който се получава при изпаряването на проба от гориво в специален апарат. То характеризира склонността на горивото да образува нагар.

Пламната температура, температурата на замръзване, вискозитетът и др. също са важни стандартни показатели на дизеловите горива.

Горивният процес в реактивните двигатели съществено се различава от горивния процес в буталните двигатели. Тук процесът на изгарянето протича непрекъснато в горивна камера в струя от сгъстен въздух, а продуктите на горенето минават през газова турбина, която задвижва компресора за сгъстяване на въздуха и витлото на двигателя. Тъй като въздушният поток се движи със скорост 35-40 m/s, скоростта на изгарянето трябва да бъде $V > 40$ m/s, за да бъде горенето непрекъснато.

Реактивните горива включват основно въглеводороди, получени при дестилацията на нефта между 150-250°C. Свръхзвуковите реактивни самолети, които се загряват силно при полета, използват гориво с висока температура на кипене (200-315°C). Изискванията при тези горива са свързани с вискозитета, съдържанието на ненаситени въглеводороди, температурата на помътняване и температурата на замръзване.

7.7.2. Същност на горенето

Горенето е сложен физико-химичен процес, в основата на който лежи бързопротичащата химична реакция на свързване на горящото вещество с окислителя, съпровождаща се с интензивно отделяне на топлина и светлина и рязко повишаване на температурата на реагиращите вещества. В тесен смисъл под горене се разбира бурното свързване на веществата с кислорода, придружено с отделяне на топлина и светлина. При липса на един от тези признаци явлението не е горене. Например нажежената жичка на електрическата лампа свети и се отделя топлина, но няма горене. Нажежаването на жичката е физически, а не химически процес.

В повечето случаи горенето е сложна химична реакция, която се състои от голям брой *елементарни окислително-редукционни процеси*, които довеждат до преразпределение на валентните електрони между атомите на взаимодействащите вещества.

За протичане на процеса е необходимо наличието на *окислител* на горимо вещество (*редуктор*). Като *гориво* могат да се използват: въглерод, съединения, съдържащи въглерод; водород; азот; сяра и други съединения – въглеводородите, азотоводородни съединения и техните производни. *Окислители* могат да бъдат *кислородът* (въздухът), флуорът, хлорът, озонът и някои техни съединения.

Горенето е възможно само при съприкосновение на горимото вещество с въздуха (кислорода) или с друг окислител. Липсата на достатъчно количество въздух ограничава горенето (неправилно горене с отделяне на горими газове) или даже го прекратява.

1.7.3. Видове горене и продукти на горенето

Окислението на веществата от кислорода на въздуха може да протече и при обикновени условия. Например при обикновена температура органичните

вещества, въглищата, дървата се окисляват от атмосферния кислород. Този окислителен процес е бавен, понеже отделената топлина е малко и се разсейва. Той не е типичен горивен процес, тъй като не се отделя светлина. Нарича се *бавно горене*. Такива процеси са дишането, гниенето и тлеенето на органичните вещества.

За да започне горивен процес, горящото вещество трябва да се загрее до *температурата на възпламеняването* му – тя е различна за различните вещества и зависи от природата на веществата и парциалното налягане на кислорода. Температурата на възпламеняване зависи от състоянието на веществото (горивото) - при еднакви други условия диспергираните вещества се възпламеняват по-лесно от компактните. Влиянието на дисперзитета върху температурата на възпламеняване се обяснява с по-голямата контактна повърхност между горящото вещество и кислорода. В такъв случай топлинният ефект, необходим за поддържане на системата над възпламенителната и температура, се получава при по-ниска температура. Обратно, компактните вещества имат по-малка гранична повърхност. При тях е необходим по-буйен окислителен процес, за да се стигне и поддържа веществото над възпламенителната му температура. Температурата на възпламеняване се влияе и от катализатори.

Горенето може да бъде *кинетично* и *дифузно*: когато горимите пари, газове и въздух се смесват преди тяхното възпламеняване, горенето е *кинетично*; когато парите и газовете не се смесват с въздуха преди запалването, горенето е *дифузно*. Горенето е кинетично при изгарянето на всички взривни смеси на пари и газове с въздуха; дифузно – при изгарянето на течности и твърди тела.

В зависимост от физическото състояние на горивата, *горенето протича в хомогенна или хетерогенна система*. Например: изгарянето на смес от газообразно гориво или пари от течно гориво и въздух е *хомогенно*; изгарянето на прахообразните твърди горива и някои течни горива във въздушна среда е хетерогенно.

Изгарянето на горивата може да протече в *недостиг* или *при излишък на окислител*. В първия случай количеството на окислителя е по-малко от стехиометрично необходимото и изгарянето е *непълно*. Когато горивото и окислителят са в стехиометрично отношение, изгарянето е *пълно*. В практиката, за осигуряване на пълното изгаряне на горивата, винаги се прибавя излишък от окислител. Това се обяснява с несъвършенството на устройствата да осигурят пълно смесване на горивото с окислителя.

Продуктите, които се отделят при изгарянето на повечето видове горива, са газообразни. При пълно изгаряне това са CO_2 , водни пари, SO_2 и др. При непълното изгаряне крайните продукти на горенето съдържат CO , H_2O , CH_4 , C_nH_{2n} и C .

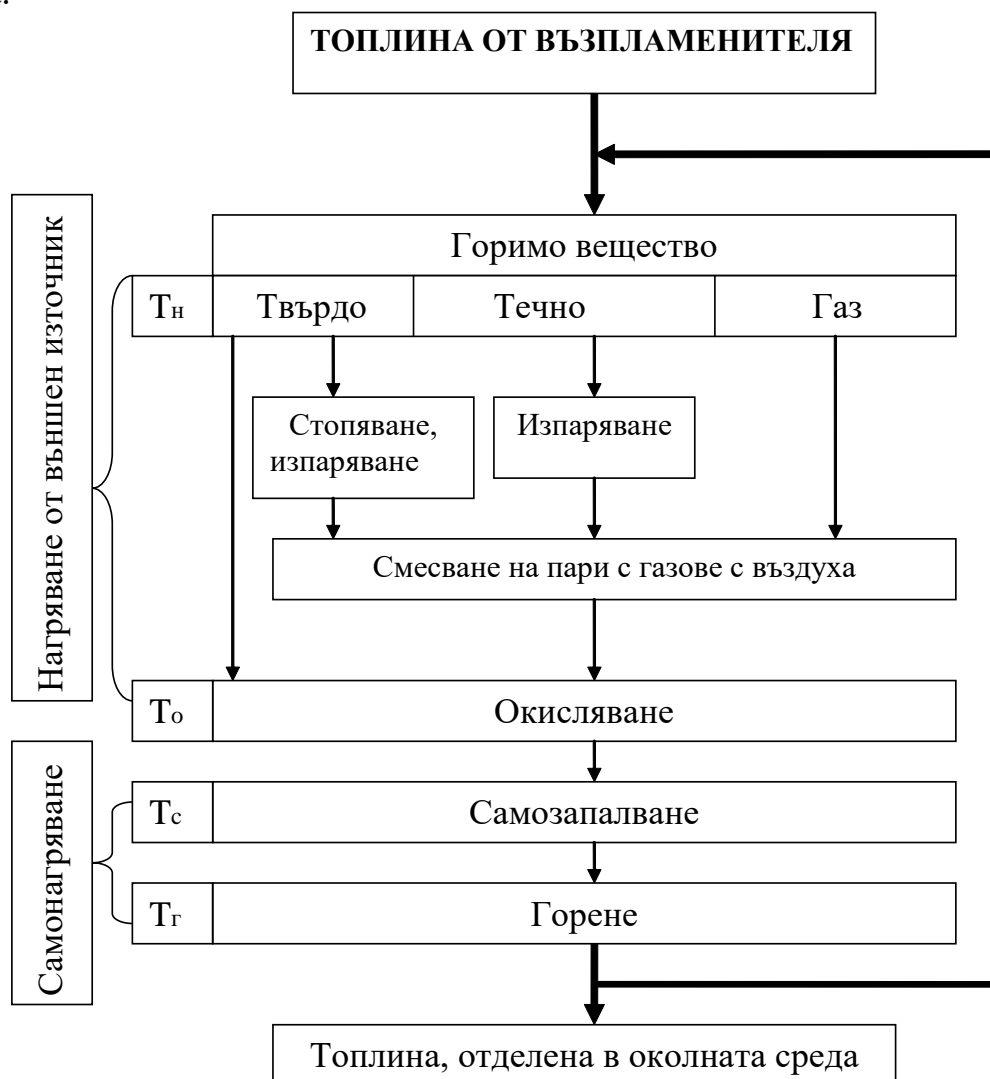
Горенето обикновено се съпровожда от пламък, яркостта на който зависи от свойствата на горящото вещество. Когато горят само газообразни продукти, пламъкът не е светъл. Напротив, силно светещ пламък се получава, когато в зоната на горене се съдържат твърди въглеродни частици.

Светлината при горенето се излъчва от нажежените горящи пари и газове. Температурата на горенето може да се определи приблизително по цвета на пламъка. Димът е образуван при химичния процес смес от недоизгорели газо-

образни и твърди вещества. По цвета, миризмата и вкуса на дима може да се определи горящото вещество.

1.7.4. Механизъм на горивния процес

Горенето протича в два стадия – *възпламеняване* (самовъзпламеняване) и *истинско горене*. Първият представлява комплекс от физико-химични процеси, осигуряващи по-нататъшното бързо протичане на реакцията на окисляване. При възпламеняването протича бавно окисляване на горивото без образуване на светлина и пламък. Вторият стадий е истинско горене, при което реакциите на окисление протичат с голяма скорост и се наблюдава интензивно отделяне на топлина.



Фиг. 7.4. Фази на горенето: T_n - начална температура на веществото; T_o - температура, при която започва процесът окисляване; T_c - температура на самовъзпламеняването; T_g - температура на горенето.

Възпламеняването на горивото може да настъпи както под влиянието на прогресиращото развитие на верижната реакция на окисление, така и в резултат на непрекъснатото сгряване на реакционната смес. Възпламеняването в първия случай се нарича верижно, а във втория – топлинно. И двата начина на възпламеняване са характерни за газовите смеси.

По принцип възпламеняването на твърдото гориво е аналогично на това при хомогенните смеси, но се отличава от тях по някои особености, произтича-

щи от характера на горене на горивото. В повечето случаи температурата на възпламеняване на твърдото гориво е по-ниска от тази на течното и газообразното.

При сгряване твърдото гориво най-напред се разлага с отделяне на газообразни продукти, чиято температура на възпламеняване е толкова по-ниска, колкото по-голям е добивът на летливи вещества.

Различават се следните фази на горенето (фиг. 7.4):

- *Приплавването* е кратковременно възпламеняване на парите над повърхността на течности, когато до тях се поднесе страничен горящ източник (възпламенител). При отдалечаване на този възпламенител горенето се преустановява. *Температура на приплавване (плавна точка)* е най-ниската температура на течността, при която парите ѝ образуват с въздуха възпламеняваща се смес;

- *Възпламеняването* е началният момент на трайното горене, резултат от въздействието на възпламенител, когато горенето продължава и след отстраняването на възпламенителя. *Температура на възпламеняване* е най-ниската температура на горимото вещество, при която под въздействие на страничен източник възниква устойчиво пламъчно горене;

- *Самовъзпламеняване*. Когато в дадено вещество вследствие на окисляване се отделя повече топлина, отколкото се разсейва в околната среда, веществото започва да се самонагрива. Температурата на горимото вещество и на обкръжаващия го въздух се повишава, веществото се разлага и изпарява, кислородът се смесва с отделените си продукти и се образува горима смес. Възниква горене, без да се подаде открит пламък. *Температура на самовъзпламеняване T_c* е най-ниската температура, при която бавно окисляващото се горимо вещество се самовъзпламенява. Тя зависи от налягането, количеството материал и условията на охлаждане.

Горене на техническите горива. Техническите твърди горива (въглища, торф, дървесина) се отличават от чистия въглерод по това, че съдържат редица химични съединения и баласт (най-често влага и пепел), които влияят върху процеса горене. Поради това, че тези горива са порести, се улесняват адсорбционните процеси и проникването на газовите молекули на окислителя между плоскостите на кристалната решетка – поради това химичната активност на техническите твърди горива е по-голяма от тази на чистия въглерод, напр. графит.

Горенето на *твърдите горива* минава през няколко стадия: *сушене, суха дестилация, отделяне на газове и горене на твърдия коксов остатък*. Между тези стадии няма рязка граница. Основният стадий е *горенето* на твърдия коксов остатък на горивото, представляващ почти чист въглерод (фиг. 7.5). За неспичащи се горива, при повишаване на температурата от горивото започват да се отделят газообразни продукти. При определена температура газове въздушната смес около твърдите частици се възпламенява и гори. В това състояние коксовият остатък от тях се оказва обвит в слой от пламък и все още не гори, тъй като кислородът не достига до него. След като спре отделянето на летливите вещества, кислородът достига до накалената повърхност на коксовите частици и започва изгарянето им.



Фиг. 7.5. Схема на горене на частици от твърдо гориво

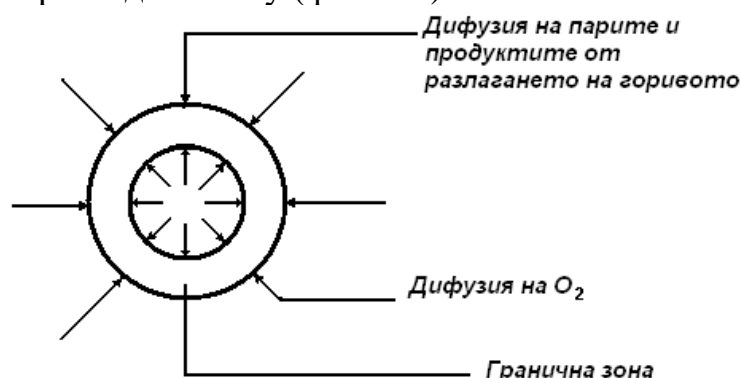
При изгаряне на спичащи се горива повърхността на частиците, след като се сгрее, преминава през пластично състояние и затвърдява. При следващото сгряване обвивката им под налягането на отделящите се отвътре газове се разпуква и от образуваните отвори излизат течни битуминозни вещества, които горят.

Разгледаната схема на горене на една частица от твърдо гориво в основни линии се запазва и при горенето на повече частици. В този случай обаче частиците си влияят взаимно.

За горенето на течните горива голямо значение има процесът изпарение. Тези горива не могат да се възпламеняват, без предварително да са изпарени, тъй като температурата им на кипене е значително по-ниска от тази на възпламеняването.

Течните горива обикновено изгарят в диспергирано състояние в газова среда. По този начин се осигурява значително подобряване на смесобразуването. В този случай хетерогенната двуфазна смес на горивото с въздух се доближава до колоидните аерозолни смеси. Диспергирането създава условия и за бързо сгряване на частиците на горивото, като се избягва разпадането на тежките въглеводороди, съпровождащо се с образуване на сажди и интензифициране на окисляването.

При впръскване на течните горива около всяка капка се образува граничен слой, в който отвън дифундира O_2 , а отвътре – парите на изпаряващото се гориво и продуктите от разпадането му (фиг. 7.6).



Фиг. 7.6. Схема на горене на капка от диспергирано течно гориво

Тези процеси на образуване на двуфазна смес протичат само в началния период на горене на течното гориво. След съвсем кратък промеждутък от време настъпва изпарение на течните частици и образуване на газообразни смеси (гориво+въздух), които продължават да горят.

В дизеловите двигатели горивото се разпръсква в среда от сгъстен въздух. Благодарение на високото налягане температурата на въздуха се повишава до

600-700°C, което осигурява бързото изпаряване и самовъзпламеняване на впръсканото гориво. Тъй като равномерно разпределяне на разпръснатото гориво във въздуха трудно се осъществява, дизеловите двигатели работят със значителен излишък от въздух.

В карбураторните двигатели горивото се вкарва в горивната камера във вид на готова паро-въздушна хомогенна смес. За целта горивото предварително се изпарява и се смесва с въздуха в специални устройства, наречени карбуратори. Възпламеняването на гориво-въздушната смес се осъществява с електрическа искра. Лесното изпаряване и равномерното смесване на горивото с въздуха има твърде важно значение за карбураторните двигатели, тъй като поради голямата бързоходност на съвременните автомобилни, тракторни и други двигатели горивният процес трябва да се извършва за съвсем кратко време.

Горенето на газообразните горива може да протече във вид на хомогенно изгаряне на предварително подготвена газо-въздушна смес или във вид на горене при отделно подаване на газообразното гориво и окислителя в огнището. За изгарянето на този вид горива широко се използват различни по конструкция горелки. При отделно подаване на горивото и въздуха скоростта на горене ще зависи от скоростта на смесобразуването, тъй като при високите температури, развиващи се в камерата на горенето, скоростта на смесобразуването става несъизмеримо по-малка от скоростта на химичната реакция.

РАЗДЕЛ 8. ВИСОКОМОЛЕКУЛНИ СЪЕДИНЕНИЯ (ПОЛИМЕРИ)

8.1. Обща характеристика. Основни понятия

В природата и техниката се срещат редица съединения с висока молекулна маса (10^4 - 10^6). Но само онези от тях, които притежават *комплекс от специфични физикохимични и механични свойства*, е прието да се наричат високомолекулни съединения (високополимери, полимери, полимерни материали).

Високомолекулните съединения (полимери) са вещества, молекулите на които са изградени от многократно повтарящи се атоми или атомни групи, свързани помежду си с химични връзки. Получената верижна молекула се нарича *макромолекула (полимерна верига)*, затова често полимерите се означават още като *макромолекулни съединения*. Многократно повтарящият се структурен елемент, който изгражда макромолекулата, се нарича *елементарно звено*. Нискомолекулното съединение, от което може да се получи полимера, се нарича *мономер*. Макромолекулата се получава вследствие на свързването на n на брой елементарни звена в резултат на протичането на химична реакция на синтез, най-общо наречена *полимеризация*.

Броят на повтарящите се мономерни звена в една макромолекула се означава с n и се нарича *степен на полимеризация*. Степента на полимеризация може да варира в широки граници – полимерите с висока степен на полимеризация ($n = 10^4$ - 10^6) се означават като *високополимери*, а тези с ниска степен – като *олигомери*. Формулата на високомолекулното съединение се записва обикновено чрез формулата на мономерното звено и степента на полимеризация n , например: $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$.

8.1.1. Молекулна маса на полимерите

Основна характеристика на полимерите е *тяхната висока молекулна маса*, която е следствие от дългите макромолекули. Молекулната маса на макромолекулата се определя от израза:

$$M_n = n \cdot M, \quad (8.1)$$

където M – молекулна маса на мономерното звено, n – степен на полимеризация.

Тъй като полимерите представляват смес от макромолекули с различна дължина, те се характеризират със средни стойности на молекулната маса. В зависимост от метода на определяне и начина на осредняване, тя може да бъде *среднобройна молекулна маса \bar{M}_n* , *средномасова молекулна маса \bar{M}_w* , *средновискозитетна молекулна маса M_η* . Когато всички макромолекули имат еднаква молекулна маса, полимерът се нарича *монодисперсен* – за такъв полимер $\bar{M}_n = \bar{M}_w = M_\eta$.

Когато макромолекулите са с различна молекулна маса, полимерът се означава като *полидисперсен*. Степента на полидисперсност се описва от *молекулно-масовото разпределение* и се характеризира чрез отношението \bar{M}_w/\bar{M}_n , наречено *коэффициент на полидисперсност*. За описанието на молекулно-масовото разпределение се използват различни функции на разпределението на масата като *интегрална, диференциална, бройно разпределение*.

8.1.2. Полярност на връзките

Химичните връзки в молекулата на полимера могат да бъдат *полярни или неполярни*. В симетрично изградените молекули връзките са неполярни. При наличие обаче на функционални групи от типа на карбоксилна ($-\text{COOH}$), amino ($-\text{NH}_2$), хидроксилна ($-\text{OH}$), халогенна ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$) и др., поради несиметричното разпределение на електронната плътност, връзката между въглеродния атом и тази група е полярна. Наличието на такива връзки в макромолекулата, ако те взаимно не се компенсират, прави полимера *полярен*.

Най-общо за полярността на даден полимер може да се съди по *степенята на полярност на атомните групи*, влизащи в състава му, като се отчита *симетрията при разположението им* в пространството и *честотата на появата им* в полимерната верига. Неполярни полимери са полиетилен, полипропилен, полибутадиен и др. Към полярните се отнасят поливиниловият алкохол, полиакрилонитрила и др.

8.2. Класификация на полимерите

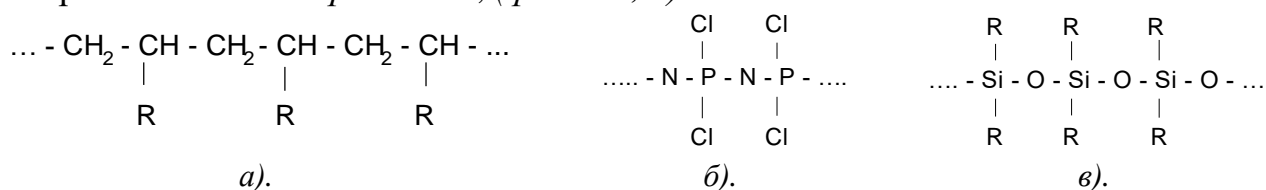
Полимерите могат да се класифицират по няколко признака.

Според състава на основната полимерна верига. В зависимост от вида на елементите, изграждащи полимерната верига полимерите се делят на:

- *Хомоверижни* – тяхната верига е изградена само от един вид атоми; от тях най-многобройна е групата на полимерите, чиято основна верига е изградена от *въглеродни атоми (карбо-верижни полимери)*;

- *Хетероверижни* – в изграждането на веригата им участва повече от един вид атоми: например полиамиди – изградена от въглеродни и азотни атоми, полиестери – въглеродни и кислородни атоми, и др.

Голямата част от полимерите са изградени на базата на въглерод и се означават като *органични (фиг. 8.1, а)*. Когато основната верига в макромолекулата е изградена без участието на въглеродни атоми, полимерите се наричат *неорганични (фиг. 8.1, в)*. Когато основната верига е изградена без участието на въглеродни атоми, но макромолекулата съдържа органични заместители, полимерите се наричат *елементоорганични, (фиг. 8.1, б)*:



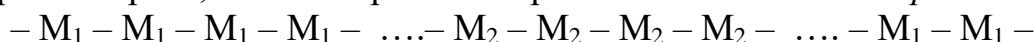
Фиг. 8.1. Видове полимери според състава на основната верига:
а). органични; б). елементоорганични; в). неорганични

В зависимост от вида на мономера, изграждащ полимерната макромолекула. В този случай полимерите се класифицират като:

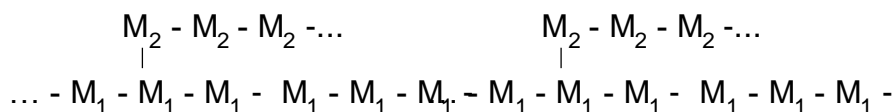
- *хомополимери* – макромолекулата е изградена от един тип елементарни звена: $-\text{M} - \text{M} - \text{M} - \text{M} -$

- *съполимери* – в изграждането на макромолекулата участват две или повече различни мономерни звена: при две звена – биполимер, при три – терполимер и др.: $-\text{M}_1 - \text{M}_2 - \text{M}_1 - \text{M}_2 -$.

Когато всяко от мономерните звена изгражда голям участък (блок) от полимерната верига, съполимерите се наричат *блокови съполимери*:

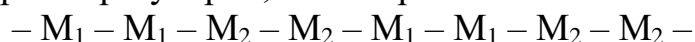


Когато вторият мономер изгражда полимерна верига към основната такава, полимерите се наричат *присадени*:



Когато мономерните звена са свързани помежду си безпорядъчно, полимерите се означават като *статистически*: $-M_1 - M_2 - M_1 - M_1 -$.

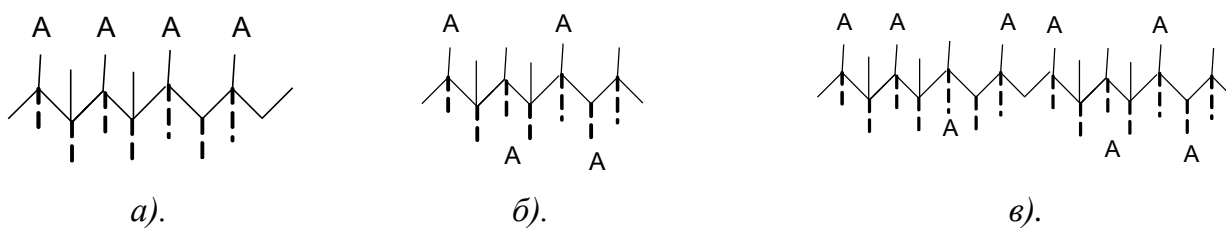
Когато са свързани регулярно, полимерите се означават като *регулярни*:



Ако всички звена и заместители в полимерната верига са разположени в пространството в определен порядък, полимерът се нарича *стереорегулярен*. При нееднаквото им разположение в пространството възниква т. нар. *конфигурационна изомерия*, която може да бъде:

- *цис- или транс-изомерия* – възниква когато в основната верига присъстват двойни връзки и се обуславя от разположението на въглеродните атоми в пространството спрямо тези връзки: *цис* – когато въглеродните атоми са разположени само от едната страна, а *транс* – когато са разположени от двете страни.

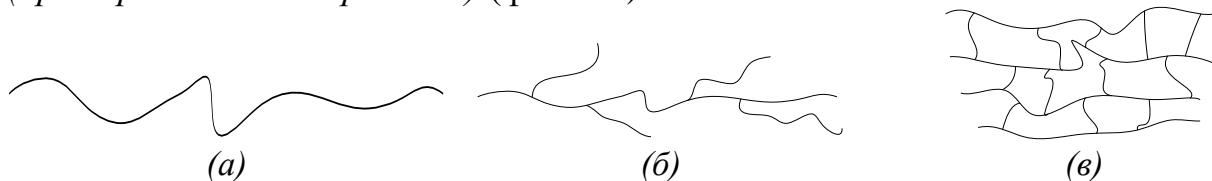
- *L- и D-изомерия* – обуславя се от наличието на асиметричен въглероден атом в полимерната верига, свързани с два различни по вид заместителя А и В. Когато всички асиметрични въглеродни атоми по дължината на веригата имат еднакво пространствено разположение на заместителите, полимерът се означава като *изотактен* (фиг. 8.2, а). Полимерите, макромолекулите на които са изградени от въглеродни атоми с различно пространствено разположение на заместителите се наричат *синдиотактни* (фиг. 8.2, б).



Фиг. 8.2. Пространствена изомерия при полимерите:

а). изотактен полимер; б). синдиотактен полимер; в). атактен полимер

В зависимост от формата на макромолекулата. Според формата на макромолекулата полимерите могат да бъдат *линейни*, *разклонени* и *триизмерни* (*пространствено-омрежени*) (фиг. 8.3).



Фиг. 8.3. Схема на линейен (а), разклонен (б) и пространствено-омрежен (в) полимер

Формата на макромолекулите оказва влияние върху физичните и механичните свойства на полимерите.

Според произхода си полимерите могат да бъдат:

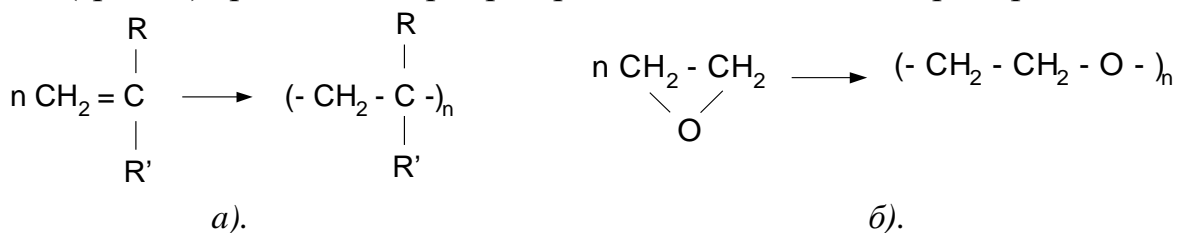
- *природни* (естествени) полимери. Към тях се отнасят тези полимери, които се получават готови в природата. Такива са каучукът, гутаперчата и др.
- *изкуствени* полимери. Тази група полимери се получават при химическата обработка на природни полимери, при което добиват способност да се преработват в изделия. Така са получени различните естери на целулозата (ацетилцелулоза, нитроцелулоза и др.), галалитът от животински белтък и др.
- *синтетични* полимери. Самото название подсказва, че тези полимери се получават чрез химичен синтез. Те не се срещат готови в природата, а се получават от различни нискомолекулни съединения. Суровините за получаването им са: въглища, продукти на нефта, природният газ и др.

8.3. Методи за получаване на полимери

Синтетичните полимери могат да бъдат получени от нискомолекулни съединения в резултат на процесите *полимеризация* и *поликондензация*, или чрез *химични превръщания* на съществуващи вече природни или синтетични полимери.

8.3.1. Полимеризация

Полимеризацията е процес на съединяването една с друга на голям брой молекули на мономера чрез взаимодействието им по съдържащите се в тях двойни (тройни) връзки, или чрез разкриването на цикли. Например:



Фиг. 8.4. Верижна полимеризация:

а). чрез взаимодействие по двойните връзки; б). чрез разкриване на цикли

В резултат на това взаимодействие не се отделят странични продукти, затова *мономерът и полимерът имат еднакъв елементарен състав*.

Според механизма на процесите полимеризацията може да бъде *верижна и степенна*.

а). *Верижна полимеризация*. Тя е характерна за съединения, съдържащи кратни (двойни) връзки (фиг. 8.4, а) или неустойчиви цикли, включващи хетеро-атоми (фиг. 8.4, б). Процесът включва следните елементарни реакции:

- *иницииране на полимеризацията* – молекулата на мономера се превръща в реактивоспособна частица – радикал или йон, с по-висока енергия, наречена още *носител на веригата*; инициирането може да бъде вследствие на топлинно въздействие (термично иницииране), радиоактивно излъчване (радиационно иницииране), светлинно (фотоинициране), химично въздействие (химично иницииране) и др.



- *нарастване на веригата* – полимерната верига нараства чрез присъединяване на нова мономерна молекула:



.....



• *прекъсване на веригата* – нарастването на полимерната верига се преустановява вследствие на дезактивиране на последната присъединена реактивоспособна частица:



Това може да стане в резултат на *рекомбинация*, т.е. взаимно насищане на два реактивоспособни макро-радикала или в резултат на *присъединяване* към веригата на *нискомолекулен реактивоспособен радикал*.

В зависимост от вида на реактивоспособната частица (носител на веригата), полимеризацията може да бъде:

• *радикалова* – това е верижен процес, при който веригата нараства чрез свободен радикал – частица, притежаваща несдвоен електрон; по радикалов механизъм полимеризират редица вещества, съдържащи в молекулата си двойни или тройни връзки между въглеродните атоми;

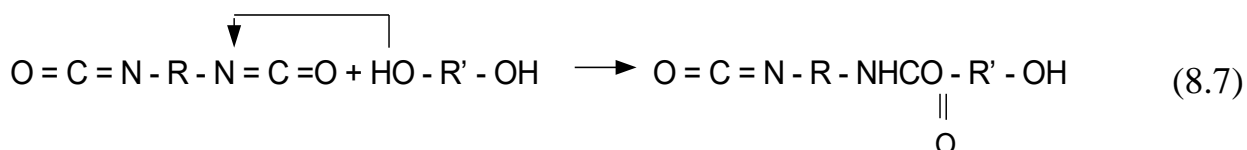
• *йонна (катионна и анионна)* – при йонната полимеризация носител на веригата е положителен или отрицателен йон, което дава наименованието и на двата вида йонна полимеризация – *катионна* (когато йона е положителен) и *анионна* (когато йона е отрицателен). Йонната полимеризация протича по сравнително по-сложен механизъм от радикаловата като иницирирането на процеса се извършва чрез *катализатори*. По този начин полимеризират сравнително малък брой вещества с двойна връзка в молекулата си, но и голям брой циклични съединения, неспособни да полимеризират по радикалов механизъм.

Разновидности на полимеризацията са:

• *стереорегулярната (стереоспецифична) полимеризация* – образуват се полимери със стереорегулярна структура в присъствие на комплексни катализатори (катализатори на Циглер – Натта); тя може да протече както по йонен, така и по радикалов механизъм;

• *съполимеризация* – това е съвместната полимеризация на два или повече мономера с различен строеж – получават се линейни, разклонени или пространствено-омрежени полимери.

б). *Степенна полимеризация*. Осъществява се чрез постепенното присъединяване на молекулите на мономера една към друга, за сметка на мигриране на лабилен атом (най-често водороден) от една молекула към друга. Например получаването на линейни полиуретани от диизоцианати и двувалентни алкохоли:



Върху скоростта на полимеризацията и структурата на получените полимери оказват влияние *температурата и налягането*. С повишаване на температурата нараства скоростта на реакцията, увеличава се и степента на разклоненост

на полимерните вериги. Повишаването на налягането има подобно влияние върху скоростта на процеса и позволява той да се провежда при по-ниски температури. Заедно с това нараства степента на полимеризация.

Технологичните методи за провеждане на полимеризацията са следните:

- *полимеризация в газова фаза* – мономерът се намира в газова фаза; използва се за получаване на някои каучуци;

- *блок – полимеризация* – протича в масата на течния мономер – ако образуваният полимер е разтворим в мономера, вискозитетът на получената система нараства постепенно до образуването на плътен монолитен блок; ако полимерът е неразтворим в мономера, той се получава под формата на прах или като порест материал; по този метод се получават редица полимери като полистирен, полибутадиен, полихлоропрен, полиметилметакрилат и др.;

- *полимеризация в разтвор* – при този метод като среда за полимеризацията се използва разтворител (обикновено органичен); ако и мономера, и полимер са разтворими в разтворителя, се получава лак, който може директно да се използва за покрития или полимера се отделя от него чрез утаяване; ако образуваният полимер не е разтворим, той се отделя от разтворителя чрез утаяване;

- *емулсионна полимеризация* – в този случай течният мономер се диспергира в течност, която не се смесва с него (обикновено вода), до образуване на емулсия; тъй като емулсиите са неустойчиви, за да се стабилизират достатъчно дълго време се добавят повърхностно – активни вещества (емулгатори); получените по този метод емулсии се означават още като полимерни латекси – от тях полимерът се отделя чрез коагулация с различни електролити;

- *полимеризация в твърда фаза (твърдофазна полимеризация)* – твърдофазната полимеризация се използва за получаване на полимери в кристално състояние, под температурата им на топене; иницирането на процеса се извършва най-вече по физичен път (чрез γ -лъчи, бързи електрони и др.).

8.3.2.Поликондензация

Поликондензацията е процес на взаимодействие между молекулите на един или няколко мономера с различен строеж, съдържащи реактивоспособни функционални групи ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ и др.), при което се получава *полимер* и се отделят *нискомолекулни странични продукти* (вода, амоняк, хлороводород и др.). В този случай *полимерът се отличава по елементарен състав от мономера*.

Реакциите, които протичат при поликондензацията са същите като при нискомолекулните съединения (естерифициране, амидиране и др.), но се извършват многократно в процеса на нарастване на веригата, затова се наричат полиестерификация, полиамидиране и др. В зависимост от броя на функционалните групи в мономерната молекула, при поликондензацията се получават различни продукти – монофункционалните съединения дават нискомолекулни продукти, бифункционалните – линейни или циклични високомолекулни продукти, а три- и тетрафункционалните – пространствено-омрежени полимери.

Реакцията на поликондензация е *обратима*, т.е. едновременно протичат два процеса: на *образуване* на продуктите и на тяхното *разграждане* (деструкция). Последната може да протече под действие на функционалните групи, съдържащи се в мономерите, или при взаимодействие на образувания продукт с получените в хода на процеса странични нискомолекулни съединения. Вследствие на тази обратимост в определен момент от хода на процеса настъпва *равновесие*, на което съответства образуван полимерен продукт с определена молекулна маса. При поликондензацията се получават полимери с *по-ниска молекулна маса* от тази на полимерите, получени чрез полимеризация. За получаване на полимери с по-висока молекулна маса е необходимо *непрекъснатото отвеждане на получените в процеса на поликондензацията нискомолекулни странични продукти*, и стриктно спазване на еквивалентното съотношение на функционалните групи.

Когато реакцията, водеща до образуване на полимера протича обратимо (двупосочно), поликондензацията се нарича *равновесна*. Тогава, когато реакцията протича едностранно (необратимо), поликондензацията се означава като *неравновесна*.

Технологично поликондензацията може да се проведе в *стопилка, разтвор, емулсия, суспензия, в твърда фаза или на граничната повърхност на две фази (междофазна поликондензация), в присъствие или в отсъствие на катализатори*.

Полимерите, получени при поликондензацията проявяват термореактивни свойства, което се обуславя от строежа на молекулата им. Представители на тази група са епоксидните, полиестерните, фенолформалдехидните смоли, полиамидите, полиуретаните – всички те с широко приложение като конструкционни материали.

Получаване на присадени (привити) и блок съполимери. При синтеза на такива полимери се изхожда от различни по химичен състав *хомополимери*, или от *хомополимер и мономер*, който се различава по химичен състав от мономерното звено на хомополимера. Използват се следните методи:

- *предаване на веригата чрез полимера* – изходните вещества са хомополимер и мономер, който полимеризира в присъствие на полимера; образуваният макрорадикал откъсва атом от полимерната верига на изходния полимер, с което се дезактивира и заедно с това създава *активен център*: ако активният център възникне в края на полимерната верига на изходния полимер, крайният продукт е *блоксъполимер*; ако се образува в средата на веригата – образуваният продукт е присаден съполимер;

- *чрез активиране на молекулите на полимера* – при този метод под влияние на външно физично въздействие (топлинно, светлинно, механично, йонизиращо лъчение и др.) във веригата на хомополимера възниква активен център, по който се присъединява втория полимер;

- *чрез въвеждане на функционални групи в полимера* – в макромолекулата на хомополимера се въвеждат функционални групи, които лесно се разпадат при нагряване или облъчване с образуване на свободни радикали – получените радикали инициират полимеризацията на втория мономер.

За разлика от получените по конвенционалните методи съполимери, присадените или блоксъполимерите притежават свойствата и на двата полимера.

8.4. Особености на полимерните материали

Разликата между полимерите и нискомолекулните съединения намира израз в няколко посоки.

Механични свойства. Механичните свойства на полимерите са съчетание от свойствата на нискомолекулните твърди тела и течностите. Те са с *висока якост при значителна високо-еластична деформация* (в голяма степен обратима). За разлика от деформацията при нискомолекулните тела, която е енергетично обратима, при полимерите тя е само геометрически обратима – част от енергията се превръща в обема на полимера в топлина. Явлението се нарича *хистерезис* (изоставане на реакцията на системата от изменението на външното въздействие) и е характерно за полимерните материали при периодични въздействия: деформиране – възстановяване, нагряване – охлаждане, намагнитване – размагнитване и др.

Вискозитет на полимерните разтвори и стопилки. Разтворите на полимерите и полимерните стопилки са с повишен вискозитет и проявяват редица термодинамични аномалии т.е. поведението им при течене силно се различава от това на идеалните течности. Аномалиите са свързани с промяната на вискозитета на системата в процеса на течене (псевдо пластичност, реопексия, дилатансия, тиксотропия).

Набъбване. Характерна особеност на полимерните материали е способността им да набъбват в нискомолекулни течности, при което се образуват системи, междинни по свойства между твърдите тела и течностите. При повечето полимери набъбването предхожда разтварянето, но за някои полимерни материали това състояние е устойчиво.

Висока анизотропност на свойствата. Анизотропността се дефинира като нееднаквост на качествената характеристика на дадено свойство в две взаимно перпендикулярни направления. Това позволява от полимерните материали лесно да се изработват редица асиметрични изделия като влакна, фолия и др.

Релаксационен характер на свойствата

Една от най-специфичните особености на полимерите е релаксационният характер на техните свойства, т.е. те силно зависят от вида на въздействие и времето. Тези основни особености в свойствата на полимерните материали позволяват те да бъдат обособени в отделна група.

Причините за особеностите в свойствата на полимерите са няколко.

- **Вътрешното въртене на молекулите.** Основно свойство на полимерите е *гъвкавостта* на макромолекулите, която се обуславя от вътрешното въртене на отделни части от макромолекулата около химичните връзки. Възможностите за въртене се определят от енергетичното състояние на макромолекулата и потенциалната бариера. Когато въртенето се осъществява без разкъсване на химичната връзка, то се нарича *конформационно*. Образуваните при това въртене конформации се наричат *изомери*. Преходът от една конформация в друга протича с висока скорост, поради което разделянето на изомерите по химичен или физичен път е невъзможно. Превръщанията, съпроводени с разкъсване на химични връзки, водят до образуване на *пространствени (стереоизомери)* и се

наричат *конфигурационни*. Стереоизомерите са устойчиви и могат да бъдат разделени чрез химични или физични методи.

- **Полимерите се изграждат от дълги верижни молекули (макромолекули).** Специфичният комплекс от свойства се проявява най-добре при линейните (верижните) високомолекулни съединения. С възникването на тримерните мрежи, високомолекулните съединения стават *неразтворими, нетопими и неспособни* към високоеластични деформации, и почти загубват комплекса специфични свойства.

- За полимерите са характерни два типа рязко различаващи се по енергия и дължина връзки: *химичните връзки между химичните елементи, изграждащи полимерната молекула, и напречните връзки, образуващи се в резултат на междумолекулните контакти*. Първите са много по-здрави и с по-висока енергия от вторите. Междумолекулните взаимодействия се определят от *енергията на кохезия*. Тя определя комплекса от физични и физикохимични свойства на веществата и в частност на полимерите (агрегатно състояние, разтворимост, летливост, механични характеристики, вискозитет, омокряне и пр.). Чрез промяната на кохезионната енергия (нагриване, пластификация) е възможно да се регулират и управляват редица свойства на полимерните материали като деформируемост, еластичност и др.

- **Гъвкавост на полимерните вериги.** Естествената анизотропия, двата типа връзки и асиметричността на макромолекулата (дължината и е десетки хиляди пъти по-голяма от напречните ѝ размери), определят едно от най-важните свойства на макромолекулите – тяхната *гъвкавост*. Гъвкавостта се дължи на *сравнително свободното въртене на части от макромолекулата около простите химични връзки без тяхното разкъсване*. Количествената мярка за гъвкавостта на макромолекулите е *дължината на сегмента* на макромолекулата. Сегментът представлява *елемент от полимерната верига съставен от няколко звена, положението на които в пространството не зависи от положението на съседните на тях звена*. Сегментът моделира адекватно физичните свойства на полимерната верига и проявява сравнителна самостоятелност. В зависимост от условията на определяне, сегментът за една и съща полимерна верига може да има различни размери.

- Гъвкавостта определя *високата еластичност* на полимерите. Наличието на две структурни единици в полимерните системи – верижна макромолекула и сегмент – които се проявяват в различни случаи независимо една от друга, е характерно само за полимерите и е причина за особено физично състояние, наречено *високоеластично*. При него макромолекулите се намират в твърдо агрегатно състояние, а техните сегменти – в течно. Това предопределя и големите обратими високоеластични деформации.

Структурообразуване в полимерите. Надмолекулни структури.

Друга причина за особените свойства на полимерите е *степенна подреденост* на верижните макромолекули или т.н. *надмолекулни структури*. Степенна подреденост на макромолекулите зависи от тяхната *гъвкавост и енергията на междумолекулните взаимодействия*, която пък определя агрегатното състояние на полимера. В зависимост от съотношението на силите на вътрешни

и междумолекулни взаимодействия, и условията, в които се намира полимера, възникват различни надмолекулни структури. Когато преобладават вътрешно-молекулните сили на взаимодействие макромолекулите образуват *глобули*, характеризиращи се с най-малка повърхност и енергия. В разтвор или стопилка полимерите образуват *линейни* структури, които могат да преминат в по-големи агрегати – *фибрили*.

Агрегирането на тези първични структури в определени условия води до образуване на по-сложни кристални образувания като *сферолити* или *пластинчати кристали*. Сферолитите са най-често срещаните надмолекулни структурни образувания и могат да бъдат *радиални* или *кръгообразни*.

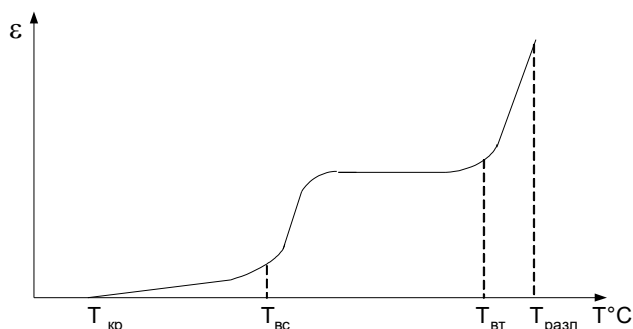
8.5. Агрегатни, фазови и физични състояния на полимерите

Материята съществува под формата на следните агрегатни състояния: *твърдо, течно, газообразно и плазма*. Първите две са известни още като *кондензирано състояние* на материята. При полимерите *не се наблюдава газообразно агрегатно състояние*.

Понятието “агрегатно състояние” не характеризира напълно състоянието на материята, поради което се използва и понятието “*фазови състояния*”. От термодинамична гледна точка “*фаза*” се нарича *съвкупността от всички хомогенни части на една система, с еднакъв химичен състав и свойства във всички точки, отделени от останалите нейни части с фазова граница*. Различават се три фазови състояния: *твърдо, течно и газообразно*. Твърдото (*кристално*) фазово състояние се характеризира с наличие на далечен порядък в подреждането на градивните елементи (йони, атоми, молекули). Течното (*аморфно*) фазово състояние се характеризира с отсъствие на далечен порядък. Подобно на газообразното агрегатно състояние, *при полимерите отсъства газообразното фазово състояние*.

8.5.1. Аморфно фазово състояние

Аморфното фазово състояние е характерно за полимерите. При него липсва далечен порядък в разположението на молекулите. *На аморфното фазово състояние съответстват две агрегатни състояния – твърдо и течно*. Преходът от твърдо в течно агрегатно състояние и обратно не е свързан с



Фиг. 8.5. Термомеханична крива на полимерите

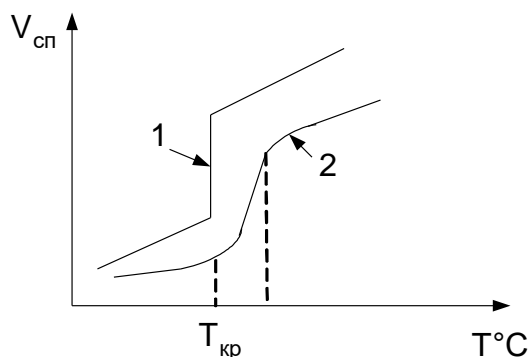
промяна на фазовото състояние на полимера, а температурата, при която протича, се нарича температура на встъкляване (T_g).

Освен агрегатни и фазови, при полимерите различаваме и *физични състояния*. Аморфните полимери могат да съществуват под формата на *три физични състояния: стъклообразно, високоеластично и вискозотечно*. Те се отличават едно

от друго по свойствата си, чрез изменението на които може да се определи температурата на прехода от едно физично състояние в друго. Преходите на по-

лимерите от едно физично състояние в друго се определят по термомеханичния метод, който изследва промяната в деформацията на полимера ε под действието на постоянно напрежение σ , при бавно изменение на температурата T . Получените криви се наричат *термомеханични криви* и *характеризират физичните състояния на полимера и прехода му от едно физично състояние в друго такова* (фиг. 8.5). При ниски температури, под т. нар. температура на крехкост на полимера ($T_{крх}$) и сегментите, и целите макромолекули са в покой. С повишаване на температурата подвижността на сегментите нараства. Този участък от кривата, разположен между $T_{крх}$ и $T_{вс}$, съответства на *стъклообразното физично състояние* на полимерите – то се характеризира с *ниски еластични деформации* поради значително по-голямата енергия на междумолекулни взаимодействия в сравнение с енергията на топлинното движение на молекулите. При *температурата на встъкляване* $T_{вс}$ (T_g) деформацията рязко нараства – този участък от термомеханичната крива съответства на *високоеластичното състояние*, за което са характерни *значителни обратими еластични деформации*, които малко зависят от температурата. Краят на участъка се отбелязва от *температурата на втечняване* $T_{вт}$ (T_m). След нея полимерът преминава във *вискозно-течно физично състояние*. За него са характерни *големи необратими деформации*, които са резултат от последователното преместване на сегментите един спрямо друг, вследствие на което полимерът “тече”. То се ограничава от *температурата на разлагане (деструкция) на полимера* ($T_{разл}$).

8.5.2. Кристално фазово състояние на полимерите



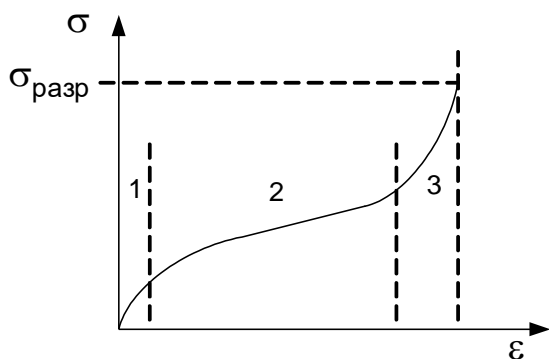
Фиг. 8.6. Схема на фазов преход при нискомолекулните вещества (1) и полимерите (2)

(фиг. 8.6).

При полимерите фазовите преходи се осъществяват *постепенно, в определен температурен интервал*. Кристализацията може да протече от разтвор или стопилка, при определена температура и степен на пресищане. Първият етап на процеса се изразява в образуване на центрове на кристализация (зародиши), а вторият – в нарастване на кристалните образувания. Върху скоростта на процеса и вида на образуваните кристални структури оказват влияние както условията в които се провежда (скоростта на охлаждане, наличието на добавки) така и размерите, формата, гъвкавостта на макромолекулите, вида и разположението на заместителите в полимерната верига.

8.6. Деформационни свойства на полимерите. Механична якост

Широкото използване на полимерните материали се основава на техните ценни механични свойства, особено *високата якост в съчетание с възможността за високи обратими деформации*. Това съчетание от свойства се определя от специфичната структура на полимерите – наличието на два вида химични връзки с различна дължина и енергия: здрави и с висока енергия връзки между атомите в основната верига, и сравнително по-слабите междумолекулни връзки между полимерните вериги.



Фиг. 8.7. Зависимост “напрежение – деформация” (деформационна крива) на полимерите

Информация за деформационните свойства на полимерите дава зависимостта “напрежение-деформация” (деформационна крива), вида на която се определя от фазовото и физично състояние на деформируемия полимер (фиг. 8.7). *Първият участък* на кривата съответства на малки деформации, които се изменят линейно с нарастване на напрежението; *вторият участък* съответства на развитието на високоеластична деформация, а *третият* – на малки изменения на деформацията при сравнително бързо нарастване на напрежението.

Разрушаването на полимера се предхожда от рязко нарастване на обратимите деформации. Те са близки по характер с високоеластичните деформации, които са характерни за високоеластичното състояние на полимерите, и се означават като “принудено-еластични”, а състоянието на полимера в което се наблюдават се нарича “принудена еластичност”.

Под “якост” на едно тяло се разбира *способността му да издържи на приложеното натоварване без да се разрушава*. Тя се характеризира с напрежението, предизвикващо разрушаването му и се определя посредством деформационната крива. Времето от момента на прилагането на усилието до момента на разрушаването се нарича *дълготрайност* на материала. Временната зависимост на якостта при статично натоварване се нарича *статистическа умора*, а тази при динамично натоварване – *динамична умора* на материала. Т.е. якостта на материалите, в това число и на полимерите, има *временен* характер.

Механичната якост на полимерите зависи от структурата им:

- *ориентация на макромолекулите* – при ориентираните полимери енергията на взаимодействие между близко разположените макромолекули е значително по-висока, което повишава механичната якост в посоката на ориентиране (анизотропия на механичните свойства, усилващ ефект);
- *вида и размерите на надмолекулните структури* – полимерите с фибрилярна надмолекулна структура притежават по-висока механична якост от тези с глобулярна;
- *наличието на добавки* – внасянето на добавки към полимера е един от начините за подобряване на експлоатационните им свойства в това число и на

механичната якост – веществата, повишаващи механичната якост на полимера се наричат *активни добавки*;

– *степенна на омрежване в пространствено-съшитите полимери* – с увеличение на степента на омрежване и броят на напречните връзки между макромолекулите, еластичните свойства на полимерите се влошават, тъй като те препятстват “изправянето” на макромолекулите в процеса на деформация.

В практиката се използват различни методи за регулиране на структурата на полимерите, а от там и на механичните им свойства още в процеса на синтеза им.

Релаксационни свойства

Най-общо под *релаксация* се разбира *процесът на преминаване на една система от неравновесно в равновесно състояние вследствие на топлинното движение на структурните елементи, които я изграждат*. Ходът на тези процеси зависи от *температурата* (определя кинетичната енергия на частиците), *енергията на между-молекулните взаимодействия, структурата на макромолекулата*. При нискомолекулните вещества релаксационните процеси протичат мигновено, докато при полимерите, поради големите размери на макромолекулите и от там затрудненото преместване на сегментите и целите вериги, времето за релаксация може да бъде значително по-голямо (от порядъка на денонощия или месеци).

Деформационните свойства на полимерите се определят от строежа на макромолекулата и се характеризират със следните особености:

- *ориентацията и кристализацията* на макромолекулите в процеса на деформация се определя от химичната природа и пространствената структура на макромолекулите;

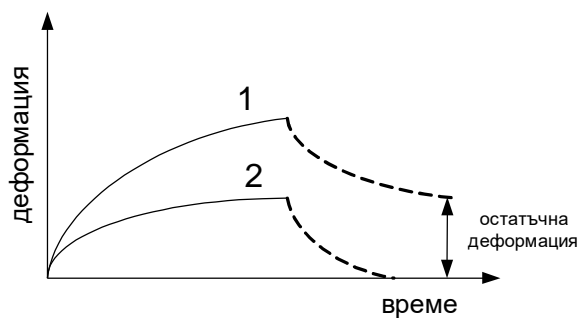
- *за аморфните полимери* са характерни следните видове деформация: *линейна* – обуславя се от ограничената подвижност на сегментите; *високоеластична* – обуславя се от възможността за свободно движение на сегментите и гъвкавостта на полимерната верига, и е обратима; *вискозно течене* – обуславя се от възможността за преместване на макромолекулите една спрямо друга и е необратима; *вискозноеластична* – съчетава високоеластична обратима и вискозно-течна необратима деформация в реалните полимери;

- *при частично кристализиращите полимери* деформационните свойства се определят от *природата на кристалната фаза*, наличието на която определя линейна деформация и ускорено протичане на релаксационните процеси.

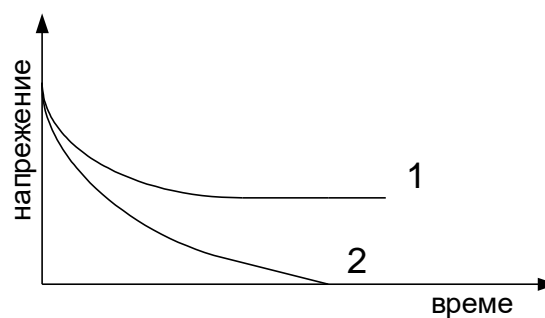
Релаксационни свойства на аморфните полимери. Изменение на деформацията под действие на постоянно натоварване. Пълзене. При натоварване на аморфните полимери с *постоянно усилие* (фиг. 8.8), с течение на времето деформацията нараства – при неомрежените полимери до момента на разрушаването му, а при омрежените – до определена крайна стойност, която зависи от големината на приложеното натоварване. Нарастването на деформацията на полимера под действие на постоянно натоварване се нарича *пълзене*. Явлението има релаксационен характер и е свързано с вискозноеластичните свойства на аморфните полимери. При *несъшитите полимери* то се дължи на разгъването на макромолекулите и приплъзването им една спрямо друга.

Напречните връзки в омрежените полимери препятстват последния процес и деформацията се ограничава до определена стойност. След снемането на натоварването, поради липса на необратими деформации, съшития полимер възстановява началната си форма. При несъшитите полимери това не се наблюдава поради наличие и на необратими деформации. И в двата случая обаче за *протичане на релаксационния процес се изисква време*.

Релаксация на напрежението под действие на постоянна деформация. Ако полимерът се деформира бързо до определена деформация и се фиксира в това положение (фиг. 8.9), при постоянна температура, с времето се наблюдава изменение на напрежението. В този случай при деформацията макромолекулите се разгъват до определено неравновесно положение, но впоследствие, поради топлинното си движение, те отново се стремят да преминат в нова равновесна конформация и напрежението намалява. При *неомрежените* полимери, поради отсъствието на напречни връзки, вследствие на релаксационните процеси, *напрежението намалява до нула*. В *омрежените* полимери напречните химични връзки препятстват пълното възстановяване на формата на макромолекулите и *напрежението намалява до една определена равновесна стойност*.



Фиг. 8.8. Криви на пълзене на аморфните полимери:
1 – неомрежени; 2 – омрежени

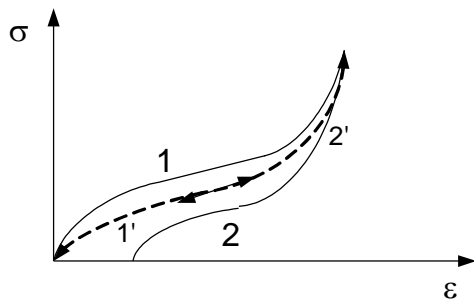


Фиг. 8.9. Релаксация на напрежението в полимерите:
1 – неомрежени; 2 – омрежени

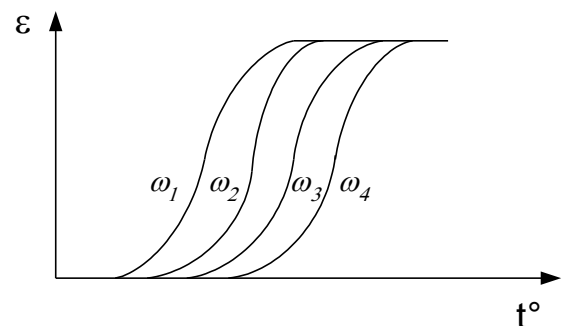
Хистерезис. Във високоеластично състояние подвижността на сегментите в полимерната верига се проявява най-пълно, без да се променя взаимното разположение на макромолекулите вследствие на приложеното въздействие. Деформациите в този случай са големи и обратими, но тази обратимост се проявява в продължение на сравнително голям период от време. Когато скоростта на деформация е по-голяма от скоростта, с която макромолекулите се преустройват под външното въздействие, деформацията не успява да се развие напълно (фиг. 8.8), т.е. отсъства началната фаза на линейно изменение. При снемане на натоварването скоростта на разтоварване е по-голяма от тази, с която макромолекулите възвръщат началното си състояние. Поради това *деформацията не достига равновесната си стойност*. Този ефект се означава като *хистерезис* – на практика графичните зависимости “напрежение – деформация” при натоварване и разтоварване на полимера с външно усилие не съвпадат и се появява т. нар. “*хистерезисна бримка*” (фиг. 8.10). *Площта, ограничена от кривата на натоварване 1 и абсцисата, представлява работата, извършена за деформацията на полимера. Площта, ограничена от кривата на разтоварване 2,*

представлява работата извършена за връщането на полимера в равновесното му състояние. Разликата между двете съответства на площта на хистерезисната бримка и представлява енергията, която се натрупва в полимера вследствие на цикъла “натоварване- разтоварване” и се означава като хистерезисни загуби.

При циклични натоварвания с честота ω напрежението се изменя по синусоидален закон ($\sigma = \sigma_0 \cdot \sin \omega t$), а деформацията следва същия закон ($\epsilon = \epsilon_0 \cdot \sin \omega t$). Когато времето за действие на деформиращото усилие е по-голямо от това за релаксация, напрежението и деформацията съвпадат по фаза и хистерезисните загуби са *малки*. Когато обаче периодът на действие на силата е близък с този на релаксация, напрежението и деформацията не съвпадат по фаза, т.е развитието на деформацията “закъснява”. Това се изразява в *отместване на синусоидалната крива*, описваща процеса, с фазов ъгъл φ : ($\epsilon = \epsilon_0 \cdot \sin (\omega t - \varphi)$). Големината на фазовия ъгъл и от там *големината на хистерезисните загуби при многократни циклични натоварвания зависят от температурата и скоростта на действие на силата* (честотата ω) (фиг. 8.11). Влиянието на двете величини е *аналогично* – колкото е по-висока температурата, при толкова по-висока честота (по-малко време на действие на силата) полимера преминава от стъклообразно във вискоеластично състояние и обратно – колкото е по-висока честотата (по-малко времето на въздействие), толкова е по-висока температурата, при която се осъществява този преход (по-висока T_g). Тази зависимост се изразява чрез *принципа на температурно-временната суперпозиция*.



Фиг. 8.10. Зависимост “напрежение - деформация” за аморфен полимер:
1 – при натоварване с определена сила;
2 – при прекратяване действието на силата; 1'-2' – равновесна крива



Фиг. 8.11. Изменение на деформацията на полимера при циклични натоварвания с различна честота ($\omega_1 < \omega_2 < \omega_3 < \omega_4$)

Спектър на времената на релаксация. За даден полимер времето на релаксация не е еднозначно дефинирана величина и се определя от следните особености на полимерите:

➤ поради особеността строеж на полимерните вериги се извършва *топлинно движение на различни структурни елементи* – звена, сегменти, по-сложни участъци от макромолекулата с различната им дължина, атоми и атомни групи – всяко от тях с различна продължителност;

➤ между полимерните макромолекули с различна дължина действат *сили на взаимодействие*, водещи до възникване на *надмолекулни структури* – времето за релаксация на всяка от тях е различно.

Като резултат от това *общото време на релаксация на реалния полимер се състои от “набор” от времената на отделните елементи*, известен още като *спектр на времената на релаксация*. Върху него оказва влияние *химичната природа на полимера* (поляричност, наличие на заместители в основната верига, разклоненост на полимерната верига и др.).

Релаксационни свойства на кристалните и кристализиращите полимери. *Кристален полимер* се нарича този, в който кристалната фаза е формирана в процеса на синтеза му. *Кристализиращ* е този полимер, който се получава аморфен, а кристалната фаза се формира в последствие – или в процеса на съхранението му, или при прилагане на външно ориентиращо въздействие (например натоварване на опън).

Описаните релаксационни явления са характерни за аморфните полимери във високоеластично състояние, когато междумолекулните взаимодействия са по-слаби и е възможно сравнително свободното движение на сегментите при прилагане на външно въздействие. *При аморфни полимери в стъклообразно състояние и при кристалните или кристализиращи такива, релаксационните процеси са затруднени* поради силно изразеното *взаимодействие между структурните звена*. Това пречи на връщането на макромолекулите към първоначалното им състояние – формираната вследствие на външното въздействие кристална структура е устойчива на топлинното движение на структурните звена, поради което трудно се наблюдават релаксационни процеси.

Влиянието на фактора “време” върху преместването на различните структури в кристалните и кристализиращите полимери се изразява най-общо в следното:

- *релаксационен характер на процесите на кристализация* – скоростта на нарастване на възникналите ориентирани структури (асоциати) зависи от скоростта на протичане на релаксационните процеси в полимера;
- *наличие на интервал на топене при кристалните полимери* – несъвпадение на температурата на кристализация $T_{кр}$ и температурата на топене T_t ;
- *възникване на процеси на рекристализация* под действие на механично напрежение в кристализиращите полимери;
- *забавяне процесите на релаксация на напрежението* поради присъствието на кристална фаза;
- *забавяне процесите на пълзене* в кристализиращите полимери.

Реологични свойства на полимерите

Реологичните свойства характеризират поведението на полимерите при деформиране. Те определят зависимостта между напрежението, деформацията и скоростта на деформация. Измерени при различни температури, за полимери с различна молекулна маса и различен химичен състав, тези зависимости дават информация за структурата на полимерите и структурните промени в тях. Стъклообразните полимери текат при температури по-високи от температурата на встъкляване, кристалните преминават в течно състояние при температури над температурата им на топене.

Под действие на външни сили при полимерите в течно състояние възниква необратима деформация, наречена още *пластична*. За разлика от нискомолекулните течности, при теченето на полимерите към пластичната деформация се добавя и *еластична (обратима)* такава. За разлика от пластичната, която може да нараства неограничено в процеса на течене, еластичната е ограничена по стойност. Полимерните системи, които могат да текат и едновременно с това да проявяват еластичност, се означават като *вискозно-еластични*.

Вискозитет. Известно е, че връзката между напрежението и скоростта на деформация при течене се изразява със закона на Нютон:

$$\tau = \eta \cdot v,$$

където: τ е напрежението, $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$; v е скоростта на преместване, cm^{-1} .

За полимерите теченето се описва със закона на Оствалд – Де Вил (степенен закон на течене):

$$\tau = \eta \cdot v^n$$

Степенният показател n се нарича *индекс на течене* и малко зависи от напрежението и скоростта на преместване.

η е коефициент на пропорционалност между напрежението и скоростта на преместване, и се нарича *вискозитет*:

$$\eta = \tau / v$$

Вискозитетът характеризира съпротивлението на течността спрямо приложената деформация, или още вътрешното триене. При полимерите стойността на вискозитета зависи от *природата на полимера и температурата*.

Механизъм на течене на полимерите. Съгласно съществуващите теории, теченето на *нискомолекулните* течности се осъществява чрез *прескачането на отделни молекули в съседно “свободно” положение* – това може да стане спонтанно под действие на топлинното движение, или под действие на външно приложено напрежение τ . Т.е. теченето се осъществява при наличие на свободен обем в близост до молекула, която притежава достатъчно енергия за да напусне местото си и да премине в ново. При полимерите е невъзможно едновременното преместването на дългите макромолекули, затова *теченето се осъществява чрез последователно преместване на техните сегменти*. Това преместване е толкова по-вероятно, колкото по-висока е *топлинната енергия на системата* и колкото *по-голям е свободният обем* в полимера.

Реологично поведение на полимерите. Реологичното поведение на полимерите и техните разтвори се определя от *температурата, природата на полимера* (молекулна маса, молекулно-масово разпределение) и *условията, при които се извършва теченето* (напрежение, скоростта на преместване). Съществуват следните случаи на реологично поведение на полимерите:

- *Нютоново* – *напрежението е пропорционално на скоростта на преместване* (фиг. 8.12, крива 1). В този случай процеса на течене не е свързан със структурни изменения в полимера, описва се със закона на Нютон за течностите и поведението се характеризира като *Нютоново*;

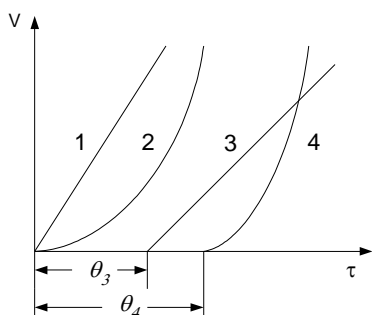
- *псевдопластично* – с нарастване на напрежението *скоростта на течене се изменя по бързо отколкото предвижда закона на Нютон* за течене (фиг. 8.12, крива 2), т.е вискозитетът намалява. Ускореното течене и намаляването на вискозитета се обуславят от *изменения в структурата на полимера*. Вискозитетът,

който зависи от напрежението и скоростта на преместване се нарича *ефективен (структурен) вискозитет*.

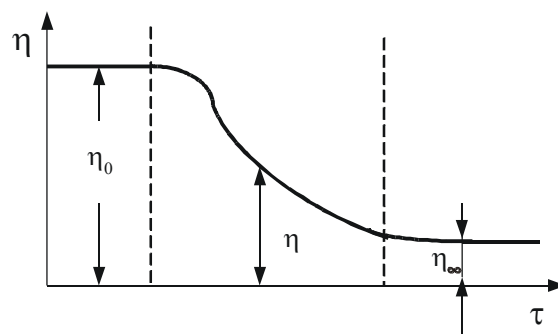
Зависимостта на вискозитета от напрежението и скоростта на преместване се означава като *аномалия на вискозитета*. При някои полимери въвеждането на добавки (пълнители) оказва влияние върху реологичното поведение и теченето се проявява едва след достигането на определена *гранична стойност* на приложеното напрежение, след което системата се отнася или като Нютонова или като пластична (фиг. 8.12, криви 3 и 4).

Реологичното поведение на полимерите се описва чрез *кривите на течене*, изразяващи зависимостта между напрежението и скоростта на преместване. Кривата на течене (фиг. 8.13) има S-образна форма: при много ниски и много високи стойности на напрежението и скоростта зависимостта между тях е право-пропорционална, което съответства на т. нар. *най-голям (η_0) и най-малък (η_∞) Нютонов вискозитет*.

В тези условия не протичат структурни изменения под влияние на деформирането и *вискозитетът се запазва относително постоянен*. Средният криволинеен участък се означава като *структурен* – в този интервал от напрежения и скорости настъпват *значителни структурни изменения* (разрушаване на надмолекулни структури, ориентация на макромолекулите по посока на теченето и др.), които се изразяват в *промяна на вискозитета на полимера*. Когато теченето е съпроводено без разкъсване на химични връзки (физично течене), тези изменения са обратими и при премахване на деформиращото напрежение полимерът възстановява първоначалната си структура. Явлението се нарича *тиксотропия*.

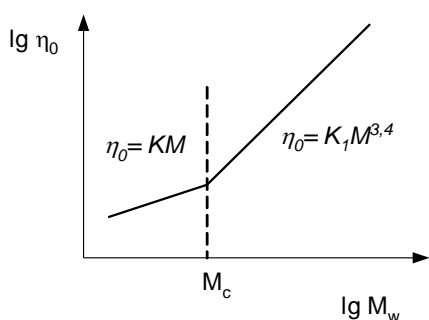


Фиг. 8.12. Типове реологично поведение на полимерите: 1 – Нютоново; 2 – псевдопластично; 3 – идеално пластично; 4 – неидеално пластично



Фиг. 8.13. Пълна крива на течене на полимерите

Когато кривата на течене съдържа и трите участъка тя се означава като *пълна*. При редица полимери обаче получаването на пълната крива е невъзможно – това е свързано с високата молекулна маса, високата еластичност и ориентацията на макромолекулите в потока по време на течене.



Фиг. 8.14. Зависимост на вискозитета на полимерите от молекулната маса

При редица полимери обаче получаването на пълната крива е невъзможно – това е свързано с високата молекулна маса, високата еластичност и ориентацията на макромолекулите в потока по време на течене.

Зависимост на вискозитета от температурата и молекулната маса на полимера

- *Зависимост на вискозитета от температурата.* Температурната зависимост на вискозитета на полимерите се изразява от уравнението на Френкел-Айринг, което дава възможност да се определи и *активиращата енергия на вискозно течение* на полимера ΔU :

$$\eta_0 = A \cdot e^{\Delta U/RT},$$

където: A е константа, отчитаща влиянието на структурни фактори и молекулната маса върху вискозитета; ΔU – активиращата енергия на вискозно течение; R – универсалната газова константа; T – абсолютната температура, K .

От израза $\ln \eta_0 = \ln A + U/R \cdot 1/T$, в логаритмични координати се получава права, от наклона на която може да се определи *активиращата енергия на вискозно течение* – това е енергията, която е необходима на сегмента за преодоляване на влиянието на съседните на него в макромолекулата. Тя всъщност дава информация до каква степен вискозитета на полимера зависи от температурата.

- *Зависимост на вискозитета от молекулната маса на полимера.* Най-общо с увеличаване на молекулната маса вискозитетът на полимерите нараства. Това влияние е най-ясно изразено върху *най-големия Нютонов вискозитет* η_0 , тъй като при ненютоновите режими на течение влиянието на молекулната маса отслабва. *При най-малкия Нютонов вискозитет зависимостта на вискозитета от молекулната маса е линейна.* Аномалията на вискозитета зависи от молекулно-масовото разпределение на полимера – този ефект се проявява по-силно при полимери с широко молекулно-масово разпределение.

При ниски молекулни маси вискозитетът е пропорционален на средно-масовата молекулната маса M_w :

$$\eta_0 = K \cdot M_w,$$

където K е константа на пропорционалност. След определена стойност на M_w гъвкавостта на макромолекулите нараства, но нараства и вероятността от затруднено движение на сегментите поради “преплитане” на дългите макромолекули. В този случай вискозитета се определя от израза:

$$\eta_0 = K \cdot M_w^{3,4},$$

8.7. Реакции на превръщане в полимерите

Разнообразните химични превръщания във високомолекулните съединения позволяват да се модифицират свойствата им, да се разшири областта им на приложение и да се синтезират нови полимери. В химията на полимерите се различават две големи групи реакции: *макромолекулни и полимераналогични.*

Първата група включва реакции, които не са свързани със съществено изменение на химичния състав, но водят до изменение на степента на полимеризация. Такива са *реакциите на деструкция* (стареене на полимерите) и *реакциите на структуриране* (вулканизация, втвърдяване и др.). Към втората група спадат тези превръщания, при които се изменя химичната природа на мономерното звено, без видимо изменение на степента на полимеризация (каталитично хидриране, естерификация, циклизация и др.).

Реакции на деструкция. Деструкция се наричат процесите на разрушаване на макромолекулите, съпроводени с изменение на структурата и намаляване на молекулната маса, което довежда до значително влошаване на физико-механичните показатели на полимера. Тя може да протече под действие на различни фактори: *механични въздействия* (механодеструкция), *светлина* (фотодеструкция), *топлина* (термодеструкция), въздействие на *високоенергийни източници* (радиационна деструкция), *окислителни* (окислителна), *бактерии и гъбички* (биологична) и др. Когато протича под действие на физични фактори, деструкцията се означава като *физична*, а когато протича под действие на химични реагенти (киселини, аминок- съединения, алкохоли) – като *химична*. Когато в резултат на процеса на деструкция се отделя мономер, процесът се нарича *деполимеризация*.

- **Термодеструкция.** При нагряване полимерите претърпяват редица физични и химични превръщания, които водят до образуване на течни или газообразни продукти, промяна във физичните характеристики, химичния състав и др. Устойчивостта на полимера към химично разлагане при високи температури определя неговата *термоустойчивост*. Тя се характеризира чрез *температурата*, при която започва видимото разграждане на полимера, чрез *продуктите на разлагане*, или чрез *кинетиката на процеса*.

Химичните превръщания, протичащи в полимерите при висока температура могат да се обособят в две големи групи: реакции, протичащи с *разкъсване на главната верига* (същинска деструкция) и такива *без разкъсването* и.

Реакциите, протичащи с разкъсване на главната верига се лимитират от *енергията на връзките между атомите в нея* – връзката между въглеродните атоми C – C се характеризира с висока енергия и е една от най-устойчивите. От значение за термоустойчивостта са и *заместителите* – с увеличаване на броя на заместителите във веригата енергията на връзката C – C намалява.

Реакциите, протичащи без разкъсване на главната верига се извършват с отделяне на странични заместители, което води до получаване на продукти с по-висока термоустойчивост, в някои случаи и до намаляване на разтворимостта.

- **Механодеструкция.** Представлява *разрушаване на полимерните вериги под действието на механични въздействия*, най-често възникващи при преработката на полимерите (смилање, валцоване, смесване и др.) или в процеса на експлоатация на изделията. Дължи се на разкъсването на химични връзки, вследствие на което възникват макрорадикали с висока реакционна способност, които по-нататък могат да участват в други взаимодействия. Затова крайните продукти от механичната деструкция могат да бъдат както нискомолекулни вещества, така и линейни, разклонени или омрежени полимери. С механо-химичните превръщания в полимерите е свързана *умората* на полимерните материали в процеса на тяхната експлоатация.

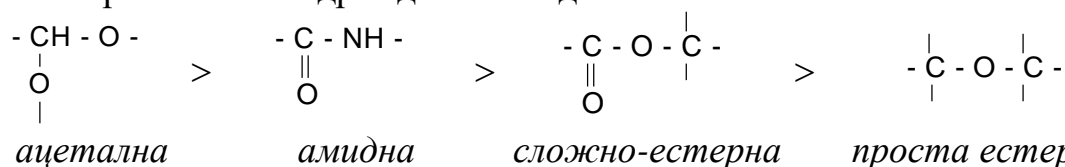
- **Фотохимична деструкция.** Това е *процес на разрушаване на полимера под действие на светлинната енергия*. Степента на деструкция в този случай зависи от *дължината на вълната на UV-светлина, интензивността на лъчението, структурата на полимера*.

- **Химична деструкция.** Протича *под действието на химични агенти*

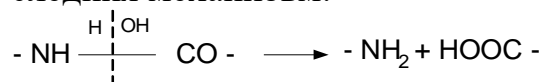
(вода, киселини, amino-съединения, алкохоли, кислород). Особено важна е окислителната деструкция под действие на кислорода на въздуха или окислителни. Активен окислител се явява *озонът*. Окислителната деструкция протича много по-интензивно в присъствие на светлина и при нагряване. Особено чувствителни към окисление са двойните връзки $-C=C-$ в главната полимерна верига. При въвеждане в нея на Cl- или F-атоми, устойчивостта на полимерите на окислителна деструкция нараства.

Химичната деструкция може да протече и под действие на вода, киселини, алкохоли и др. В зависимост от фактора причиняващ деструкцията, тя може да бъде:

- *хидролиза* – протича под действие на водата или водни разтвори на киселини, основи или соли, и се съпровожда с присъединяване на молекула вода на мястото на разкъсване на химичната връзка. Различните полимери са в различна степен склонни към хидролиза – най-чувствителни са полимерите, съдържащи amidни и естерни връзки в макромолекулата си. Според склонността си към хидролиза връзките се подреждат по следния начин:



Например хидролизата на полимерите, съдържащи amidна връзка (полиамиди) протича по следния механизъм:



- *ацидолиза и аминолиза* – ацидолизата представлява деструкция на полимерите под действие на киселини, а аминолизата – деструкция, протичаща под действието на амини. И в двата случая се образуват по-нискомолекулни продукти.

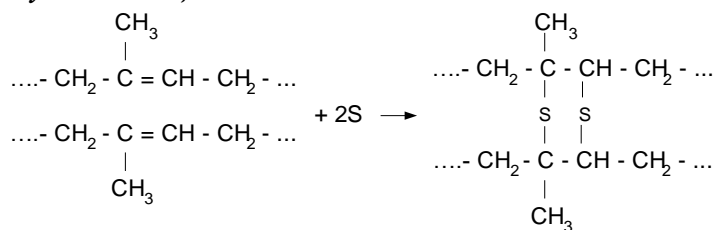
В експлоатационни условия често е невъзможно да се диференцира действието на различните фактори, довели до деструкцията на полимера.

Деструкцията може да се използва *целенасочено за получаване на продукти с по-ниска молекулна маса и от там улесняване на преработката на полимера*. Този процес често се прилага при преработката на еластомерите и се нарича *пластициране*.

Реакции на структуриране. Реакциите на структуриране (съшиване) са тези, които водят до образуване на междумолекулни химични връзки и до получаване на пространствено-омрежени полимери. Химични връзки могат да възникнат както между въглеродните атоми на две съседни макромолекули, така и в присъствие на други химични реагенти. Структурирането може да протече в процеса на синтезиране на полимера или при допълнителната му преработка – първата група реакции на съшиване са нежелателни, тъй като създават технологични затруднения. Реакциите на структуриране могат да протекат под действие на *физични фактори* (топлина, радиационно въздействие и др.) или в *присъствие на допълнителен компонент* – вулканизиращ агент, втвърдител и др. който, реагирайки с функционалните групи на полимера, да образува меж-

думолекулни връзки. В практиката процесите на съшиване на еластомерите се означават като *вулканизация*, а на останалите полимери – като *втвърдяване*:

- *реакция на вулканизация*:



• *реакция на втвърдяване* – например *омрежването* на ненаситените полиестери в присъствие на стирен:

И в двата случая се получават полимери с *омрежена структура*. При малък брой напречни връзки се получават меки, еластични материали. С увеличаване степента на съшиване твърдостта на материала нараства.

Реакциите на структуриране намират широко практическо приложение, тъй като именно *омрежените полимери притежават ценния комплекс от свойства, на които се основава тяхната експлоатация*.

Полимерите, образуващи пространствена мрежа вследствие на процеси на съшиване, се наричат *терморективни*. Тези, които при нагряване не образуват напречни връзки, а преминават от твърдо в пластично състояние, се наричат *термопластични*.

Реакциите на линейно удължаване на полимерната верига. Те са свързани най-вече с взаимодействия на макромолекулите по крайните функционални групи. Пример за това са реакциите за получаване на блоксъполимери.

Реакции на функционалните групи (полимераналогични реакции). В такива реакции могат да участват съединения с различни функционални групи, например: $-\text{CHO}$, $-\text{CClO}$, $-\text{CO}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{NH}_2$, $-\text{CO}-\text{NH}-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{SO}_2\text{Cl}$ и др. *На тези реакции се основава синтеза на редица полимери или тяхната модификация.*

8.8. Основни представители на полимерите

8.8.1. Полимери, получени по метода на полимеризацията

• *Полиетилен (ПЕ, РЕ).* Полиетиленът е високомолекулен продукт, получен при полимеризацията на етилена:

Макромолекулата му притежава линейна структура. Полиетиленът е кристален полимер. Получава се чрез радикаловата полимеризация при високо налягане 1200-1500 atm (известен като *полиетилен високо налягане*, ПЕВН), чрез полимеризация по йонно-координационен механизъм при налягане под 10 atm (*полиетилен ниско налягане*, ПЕНН) и полимеризация при средни налягания (30-40 atm).

Полиетиленът е термопластичен полимер със сравнително ниска температура на размекване. При стайна температура не се разтваря в органични разтворители, а при температури над 70°C се разтваря в хлорирани и ароматни въглеродороди. Устойчив на киселини и основи, поради което намира приложение за антикорозионни покрития.

Физикомеханичните и якостни свойства, а също и термичните характеристики (интервал на стапяне, термоустойчивост) на полиетилена са в пряка зависимост от плътността му. Пропускливостта спрямо газове и течности зависи от вида, плътността и степента на кристалност на полимера, от вида на газа, и външните фактори – температура, налягане и др. В сравнение с други полимери, полиетиленът е термично стабилен – при отсъствие на кислород термичната деструкция настъпва при температури над 290°C.

На основата на полиетилена могат да бъдат получени редица композиции и привити съполимери с различни функционални групи.

- *Полипропилен (ПП, PP)*. Получава се при полимеризацията на пропилен по същите методи както полиетилена, като в зависимост от условията на полимеризация се получават *течни, каучукообразни или твърди кристални* продукти. Има по-висока топлоустойчивост от полиетилена, характеризира се с по-висока твърдост, устойчивост на удар и на разкъсване. Сравнително по-ниска е устойчивостта му на окислителна деструкция поради наличието на страничните метилови групи, които са склонни към окисление. По диелектрични свойства е близък до полиетилена, но се характеризира с по-ниска студоустойчивост. Набъбва в ароматни въглеводороди и има ниска газопроницаемост. Използва се за изработване на детайли за радиоелектрониката, автомобилостроенето, корозионно-устойчиви покрития, съоръжения за химическата промишленост и др.

- *Поливинилхлорид (ПВХ, PVC)*. Поливинилхлоридът е линеен термопластичен полимер, получен при полимеризация на винилхлорид, чиято молекула е асиметрична – поради това полимерът има изразени *полярни свойства*. Полимеризацията се извършва в емулсия под налягане. Разтворим е в органични разтворители. Устойчив е на действието на неорганични киселини и основи. Характеризира се с по-добра негорливост от полиетилена, но с по-лоши диелектрични свойства и по-ниска студоустойчивост поради полярността на връзката –C–Cl. При температури над 140°C или под влияние на светлина, механични или други въздействия, поливинилхлоридът *деструктира с отделяне на HCl*. Намира широко приложение за изработване на резервоари за киселини и основи, корозионноустойчиви тръби, облицовки и изолации, подови настилки, изкуствени кожи, изкуствени влакна, лепила и др.

- *Полистирен (ПС, PS)*. Полистиренът е продукт от полимеризацията на *винилбензена (стирена)*, която се осъществява по блоков, емулсионен или суспензионен метод. Той е прозрачен, стъклообразен, крехък полимер, който пропуска до 90% от спектъра на видимата светлина. Устойчив на въздействието на вода, разредени неорганични киселини и концентрирани основи. Набъбва в някои концентрирани органични киселини като ледена оцетна и мравчена. Разтворим е в ароматни въглеводороди и естери. Има добри диелектрични свойства, определени от неполярната молекула. При температури около 250-300°C *деструктира с отделяне на стирен*. Под действие на светлина и атмосферните газове старее.

Полистиренът се използва широко за опаковки, изолационни материали, облицовки и др. На базата на полистирена се получават и разпенени

композиции (пенопласти), например стиропор. Чрез модификация на чистия полимер с бутадиен се получава и *удароустойчив полистирен*.

Флуоропласти. *Политетрафлуоретен (тефлон, ПТФЕ, PTFE).* Флуоропластите са термопластични полимери, получени чрез полимеризацията на газообразни флуор- и флуор-хлор-съдържащи производни на етена при повишено налягане или чрез емулсионна полимеризация в присъствие на прекисни катализатори. Високата степен на кристалност определя специфичните им физикомеханични и технологични свойства.

Основен представител на флуоропластите е *политетрафлуоретилен* ($-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$)_n. В аморфно състояние той е каучукоподобен полимер, който обаче бързо кристализира до степен на кристалност около 65%. Добрите физикомеханични характеристики на политетрафлуоретилен го правят един от полезните конструкционни материали. Притежава нисък коефициент на триене спрямо стомана, поради което е подходящ за фрикционни изделия. Има добри диелектрични свойства и ниска водопоглъщаемост. Химическата му устойчивост е висока от тази на всички останали термопласти – устойчив на киселини, основи, окислителни, разтворители, неустойчив на действието на амоняк и азот-съдържащи органични съединения като пиридин. Поради това тефлонът е отличен антикорозионен материал.

- *Полиметилметакрилат (плексиглас, ПММА, РММА).* Това е линеен термопластичен полимер на метилметакрилата $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$. Известен е още като *плексиглас* или *органично стъкло*. Той е аморфно, прозрачно, стъклообразно вещество. Пропуска 99% от слънчевата светлина (включително и UV светлина, за разлика от силикатното стъкло). Разтворим е в органични разтворители – хлороформ, дихлоретан, трихлоретилен. Поради високата си полярност полиметилметакрилатът има *ниски диелектрични свойства, които силно зависят от температурата*. Полиметил-метакрилатите са устойчиви на въздействието на слънчева светлина, имат ниска водопоглъщаемост и са устойчиви на плесени. Характеризират се с по-ниска газопроницаемост от полиетилен. *Недостатък на полиметилметакрилата е неговата ниска термична устойчивост и недостатъчна твърдост.*

- *Полиакрилонитрил (ПАН, PAN).* Полиакрилонитрилът се получава при полимеризация на акрилонитрил $\text{CH}_2=\text{CHCN}$. Това е полимер с полярна молекула, с висока топлоустойчивост и физикомеханични показатели, но с понижени диелектрични свойства. Използва се главно за производство на влакна. Чрез обработка при температура около 300°C в макромолекулите на полиакрилонитрила възникват пръстени и ароматни ядра, в резултат на които *той придобива свойствата на полупроводник с n-проводимост.*

8.8.2. Полимери, получени по метода на поликондензацията

- *Епоксидни смоли.* Епоксидните смоли са представители на термореактивните полимери. Изходни продукти за синтеза им са многовалентни феноли и съединения, в молекулите на които се съдържа епоксигрупа – етиленоксиден пръстен $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{HC}-\text{CH}- \end{matrix}$. Особеното в строежа на молекулата на епоксидните оли-

гомери е наличието на реактивоспособни епоксидни групи, което е причина термопластичните, разтворими епоксидни олигомери в присъствие на съединения с подвижен водороден атом да образуват пространствени полимери, които са нетопими и неразтворими. Благодарение на голямата си адхезия към метали, керамика, пластмаси, каучук и други вещества, епоксидните олигомери се използват като лепила.

- *Полиестери*. Полиестерите са полимери, получени от поликондензацията на многовалентни алкохоли (гликоли, глицерин и др.) и многоосновни киселини или техните анхидриди (фталова, малеинова, адипинова и др). В молекулата си съдържат естерна група.

Полиестерите се разделят на две големи групи: *термопластични и термореактивни полиестери*. От термопластичните най-голям интерес представляват *полиетилентерефталата*, поликарбонатите и полиарилатите. На базата на термопластичните полиестери, чрез предене от стопилка се получават синтетични влакна с висока механична якост и устойчивост на въздействието на светлина, повишена температура, киселини.

Към термореактивните спадат *алкидните и ненаситените полиестери*. Те се разтварят добре в ароматни въглеводороди, което се използва за създаване на лакове. При определени условия и в присъствие на инициатор и активатор ненаситените полиестери преминават в пространствено-омрежени неразтворими продукти. Комбинирането им с дисперсни или влакнести пълнители (стъклени или високомодулни влакна) води до получаването на широка гама от конструкционни композиционни материали с приложение в транспорта, строителството и др.

- *Полиетилентерефталат (ПЕТ, PET)*. Полиетилентерефталатът е термопластичен полиестер на етиленгликола и терефталовата киселина. В стопено състояние е прозрачен и при бързо охлаждане преминава в прозрачно твърдо вещество. Прозрачността се запазва до около 80°C след което полимера кристализира. Устойчив е на действието на разтворители (етилацетат, ксилен, ацетон, оцетна киселина и др).

Влакната и другите изделия от полиетилентерефталат притежават висока якост и постоянни с изменението на температурата механични характеристики. Притежават добри диелектрични показатели. Имат висока газонепроницаемост. Използват се за производство на синтетични влакна (висока еластичност, устойчивост на светлина, топлоустойчивост), фолия с висока прозрачност и механична якост, бутилки и контейнери за напитки, технически тъкани и др.

- *Ненаситени полиестерни смоли (НПЕС, UP)*. Ненаситените полиестерни смоли са термореактивни полимери, получени при поликондензацията на ненаситени (или смеси на ненаситени и наситени) дикарбонови киселини или техни анхидриди (фталов анхидрид, малеинов анхидрид, фумарова, адипинова и др. киселини) с поливалентни алкохоли (етиленгликол, пропиленгликол, циклохександиол и др.). Получените полимери се разтварят в течен реактивоспособен разтворител (стирен, дивинилбензен и др.), който при подходящи условия реагира със смолата и води до получаването на пространствено омрежен продукт (втвърдяване). Процесът може да протече под действието на топлина, UV-лъчение или друго въздействие, в присъствие на иницираща система (инициатор и

ускорител). Втвърдените смоли са неразтворими и нетопими. В комбинация с дисперсни или влакнести пълнители ненаситените полиестерни смоли дават композиционни материали с широко приложение в транспорта, корабостроенето, строителството, химическата промишленост и др.

● *Полиамиди (ПА, РА)*. Полиамидите са хетероверижни полимери, съдържащи в основната си верига амидна група –СО–NH–. Получават се чрез поликондензация на дикарбонови киселини и диамини (или аминокиселини). Свойствата им зависят от строежа на макромолекулата – могат да бъдат твърди кристални вещества или прозрачни стъклообразни продукти. Високата степен на кристалност определя *високите им физикомеханични свойства, висока твърдост и термична устойчивост*, които се запазват дори и при високи температури.

Устойчиви са на химични реагенти и разтворители. Добрата им влакнообразуваща способност се използва за производството на полиамидни влакна (капрон, найлон, видлон). Полиамидите са конструкционен материал, с висока водо- и масло устойчивост, устойчивост на абразивно износване, и нисък коефициент на триене. Използват се за изработване на машинни елементи като зъбни колела, лагери.

На базата на полиамидите са разработени т. нар. високомодулни влакна с общото наименование *арамидни влакна* (Nomex[®], Kevlar[®]). Те се характеризират с *високи якостни показатели* и се използват за създаването на усилен полимерни композиционни материали с приложение в корабостроенето, космическата техника и други специфични области.

8.9. Пластмаси

Практическото използване на полимери в чисто състояние е сравнително ограничено. Обикновено към тях се прибавят добавки (ингредиенти). Новополучените материали се наричат *пластмаси – материали, чиято основа е полимер, намиращ се по време на формуването във вискозно-течно или високоеластично състояние, а при експлоатация – в стъкловидно или кристално състояние*. Ингредиентите се въвеждат в полимерите с цел да се разшири и засили съвкупността от полезни свойства, да се намалят недостатъците, да се придобият нови експлоатационни свойства, да се облекчи преработката, да се намали себестойността на крайните продукти и др.

8.9.1. Основни групи добавки

Пълнители. Чрез прибавяне на пълнители, от една страна се подобряват физикомеханичните свойства на пластмасите (твърдост, якост, огнеустойчивост и др.), а от друга страна се понижава тяхната себестойност.

Пластификатори. Пластификаторите са вещества, които намаляват твърдостта и увеличават пластичните свойства (еластичността и гъвкавостта) на пластмасите.

Стабилизатори (противостарители). Стабилизаторите са вещества, които забавят процеса на стареенето на пластмасите. Най-често те се свързват или забавят дифузията на кислорода от въздуха, който предизвиква деструкция на

полимерните молекули, или пък задържат отделящите се под действие на топлината, светлината и други агенти вещества, които могат да ускоряват процесите на разпадане.

Ускорители. Ускорителите се използват при преработка на термореактивни пластмаси. Те представляват различни вещества, които ускоряват омрежването на термопластичните линейни полимери и превръщането им в пространствени полимери с необходимите физикомеханични свойства.

Антистатици, антифрикционни и адхезионни добавки. Те намаляват коефициента на триене, повишават устойчивостта на износване, повишават адхезията на полимерите към метални повърхности или към армиращите ги пълнители или намаляват повърхностната електропроводимост.

Оцветители (пигменти, бои). Те придават различен цвят, ефект или блясък на изделията.

Антипирени. Чрез тях се затруднява запалването и горенето на полимерите.

Порообразуватели. С тяхна помощ се намалява относителната плътност, подобряват се звуко- и топлоизолационните свойства на пластмасите.

8.9.2. Свойства на пластмасите

Пластмасите притежават *ниска плътност* ($1,1-1,4 \text{ kg/m}^3$), няколко пъти по-малка от тази на металите. Това им свойство, съчетано с *голямата здравина* на пластмасовите изделия, дава широки възможности за замяна на металите с пластмаса.

Притежават *добри електро- и топлоизолационни* свойства, водоустойчивост, голяма химическа устойчивост, а в някои случаи добра термоустойчивост. Това определя широкото им приложение за електро- и топлоизолационни материали.

Някои полимерни композиции са *устойчиви на действието на химически агенти* като кислород, минерални и органични киселини, основи и соли, т.е. притежават голяма корозионна устойчивост. Това определя приоритетното им използване за защита на металните съоръжения от корозия.

Пенопластите имат *ниска плътност* ($0,03-0,2 \text{ kg/m}^3$) и се използват за направата на леки, еластични и здрави материали, които намират приложение като звуко- и термоизолатори.

Пластмасите притежават *свойството да се оцветяват добре*, което е от значение за декоративните им свойства.

Имат *много добри механични свойства* – *якост на опън, удар, натиск, триене, голяма еластичност и херметичност*. Поради добрите си адхезионни свойства полимерите се използват за производство на синтетични безири, лакове, бои, лепила, които съхнат и се втвърдяват при ниска или висока температура, в присъствие или отсъствие на добавки (втвърдители).

Пластмасите на основата на полиамид и политетрафлуороетен имат *отлични антифрикционни свойства*. Те могат да се използват за получаване на трикционни елементи като самосмазващи се лагери и други триещи се възли.

Полимерите, които съдържат йоногенни (дисоцииращи ги на йони) групи в молекулата си, се наричат полиелектролити. Те се използват *като повърхностно-*

активни вещества (ПАВ) за стабилизиране на колоидни разтвори, като йонообменни смоли за пречистване на води и др.

Основните недостатъци на полимерните композиции са *ниската термична устойчивост, топлопроводност и повърхностна твърдост, голям коефициент на термично разширение, значителна пластична деформация и голяма скорост на стареене.*

8.10. Еластомери (каучуци). Гума

8.10.1. Характеристика. Класификация

Еластомери (каучуци) се наричат полимерите, които притежават свойството да претърпяват значителни обратими деформации в широк температурен интервал, т.е. притежават висока еластичност. Това са най-вече линейни полимери с висока молекулна маса – от няколко десетки хиляди до няколко милиона. Еластичните им свойства се проявяват напълно след процес на пространствено омрежване, наречен *вулканизация*. Това ограничава необратимите деформации и разширява температурния интервал на висока еластичност поради повишаване на температурата, при която полимера преминава във вискозно-течно състояние.

Еластомерите се класифицират по няколко признака.

В зависимост от произхода си каучуците бива *естествени* и *синтетични*. *Естественият каучук* се съдържа под формата на отрицателно заредени колоидни частици в сока на каучуковите растения. Отделянето на каучука става чрез разрушаване на колоидния разтвор. Линејната структура на полимера определя неговото най-ценно техническо качество – *висока еластичност*.

Синтетичните каучуци от своя страна могат да се класифицират по различни характеристики - *по вида на мономера, начина на полимеризация, броя на мономерите, технологичните си свойства, по предназначение и др.*

- *В зависимост от строежа на основната верига* синтетичните каучуци биват *карбоверижни* и *хетероверижни*. Основната верига на карбоверижните еластомери е изградена от въглеродни атоми – към тази група се отнасят *бутадиеновият, изопреновият, бутадиенстиреновият* и др. В основната верига на хетероверижните каучуци се съдържат и атоми на други елементи – азот, сяра, кислород и др.

- *В зависимост от областта на използване* каучуците се делят на *каучуци с общо предназначение* (полибутадиенов, полиизопренов, бутадиенстиренов, етилен-пропиленов и др.) и *каучуци със специално предназначение* – към тях спадат *бутадиеннитрилния, полихлоропреновия, бутилкаучука, флуоркаучуците, полиуретановите еластомери* и др.

8.10.2. Методи за получаване

Синтетичните каучуци се получават основно чрез:

- *полимеризация на ненаситени мономери или техни смеси* – *бутадиен, изопрен, стирен, изобутен, пропен* и др.

- *поликондензация на бифункционални съединения* - малка част от тях (*изоцианати, силандиоли* и др.) се получават по този начин.

Технологично получаването се реализира чрез *полимеризация в течно състояние (блокполимеризация), в газообразно състояние (газова полимеризация), в разтвор или емулсия* – получените еластомери се различават по състава и фазовото състояние на мономерите в процеса на получаване, по условията на процеса (температура, налягане, концентрация), характера на инициращата или катализиращата система, начина на коагулация и др.

Макромолекулите на естествения и някои видове синтетичен каучук съдържат сложни връзки. Те определят склонността им да *участват в различни процеси – окислителни, присъединителни, полимеризационни*. Тези процеси водят до структурни изменения.

8.10.3. Вулканизация

Използването на еластомерите в чисто състояние е рядко. На тяхна основа се създават каучукови смеси, от които чрез процеса *вулканизация* се получава гума. Вулканизацията е *процес на свързване на макромолекулите на еластомера с напречни химични връзки, в резултат на което се формира пространствена структура*.

Основни компоненти на каучуковата смес. Основните съставки на каучуковата смес (ингредиенти) са: еластомер, вулканизираща система (вулканизиращ агент, ускорител, активатор), противостарители, пластициращи и диспергиращи вещества, пълнители (активни и пасивни), други вещества.

- *Еластомерът* може да бъде естествен или синтетичен, както и т. нар. регенерат. *Регенератът* представлява *възстановени посредством различни технически методи* (термонабъбване, разтваряне, термични методи или без участие на химични пластификатори) *отпадъци от каучуковото производство или употребявани каучукови изделия*.

- *Вулканизиращата система* обезпечава създаването на напречни връзки между молекулите на еластомера и образуването на пространствено-омрежена структура;

- *Противостарителите* са вещества, които препятстват стареенето на каучука в сурово или вулканизирано състояние – това са антиоксиданти, антиозонанти, антиради и др. По механизъм на действие те биват *физични и химични*. *Физичните* противостарители *образуват на повърхността на изделието филм*, който препятства механически достъпа на кислорода и светлината. *Химичните разрушават веществата, инициращи процесите на деструкция* и предпазват еластомера от изменения с течение на времето (процеси на стареене). Това са т. нар *инхибитори* на окислителни и термомеханични процеси на деструкция.

- *Омекчителите и диспергаторите* са вещества, които добавени към каучуковата смес, *повишават пластичността на сместа и способстват разпределението на ingredientите в еластомера чрез намаляване на вътрешното триене между компонентите на сместа*. Някои от тях проявяват и *специфично действие* – омокрящо, намаляват горливостта, имат противостарително действие, изпълняват функцията на пълнители и др. Като такива се използват висши мастни киселини (стеаринова, олеинова), продукти от преработката на

нефта (минерални масла, восъци), синтетични омекчители (естери на неорганични и органични киселини с алкохоли – дибутилфталат, трикрезилфосфат и др.; ароматни тиоли, алкилфенолни смоли) и др.

• *Пълнителите* са вещества, *подобряващи физикомеханичните свойства* (пределна якост, модул на еластичност, твърдост) или *намаляващи себестойността на крайния продукт*. В зависимост от действието си пълнителите се делят на *активни* – такива, които подобряват механичните показатели на каучука, и на *неактивни (пасивни)* – които не проявяват усилващо действие. *Усилващото действие* на пълнителите се обуславя от размера и формата на частиците, повърхностните явления на границата между частиците на пълнителя и каучука, химични взаимодействия, вида на еластомера. Активни пълнители са саждите, силициева киселина, Al_2O_3 , алумосиликати, синтетични смоли като фенолалдехидни, алкилфенолни, поливинилхлоридни, бутадиенстиролни и др. Като полуактивни се определят каолин, бентонит, ZnO , MgO . Слабоусилващи пълнители са съединенията на силиция (азбест, талк, пемза), $MgCO_3$, $CaCO_3$ (креда), $CaSO_4$ (гипс) и др. Като пълнители се използват и редица естествени и синтетични влакна.

• *Други вещества*. В определени случаи сместа включва и други вещества, придаващи специфични свойства на изделието. Такива са *багрилата* (разтворими и неразтворими в каучука), *антискорчингови вещества* (намаляват скоростта на вулканизация и предпазват от преждевременна такава), *противоомекчители* (повърхностноактивни вещества с действие обратно на това на омекчителите), *антифризи* (подобряват студоустойчивостта на композицията), *противовъзпламенители* (понижават горливостта), *порообразуватели* (при висока температура отделят газообразни продукти, предизвикващи порообразуване) и др.

Когато каучуковата смес съдържа само еластомер и вулканизираща система тя се нарича *ненапълнена*.

Същност на процеса вулканизация. Вулканизацията е *технологичен процес на превръщане на каучука в материал, наречен гума*. На практика това е всяка промяна в молекулната структура на еластомера (в резултат на химични взаимодействия, полимеризация, физични въздействия и др.), която води до превръщането му в материал, притежаващ високоеластични свойства в определен температурен интервал. Изразява се в *съшиване на макромолекулите чрез образуването на напречни химични връзки между тях* и формирането на пространствена мрежа. Полученият продукт се нарича *вулканизат* (гума).

Възникването на напречни връзки е възможно при химичното взаимодействие на еластомера с определени вещества, наречени *вулканизиращи агенти* (пероксиди, сяра и сяросъдържащи съединения, други), чрез *радиационно облъчване* или друго физично въздействие.

За осъществяване на процесите на вулканизация се използва *вулканизираща система*, която включва *вулканизиращ агент, ускорител и активатор*. *Вулканизиращ агент* за голяма част от еластомерите е сярата или съединения, които в процеса на вулканизация отделят сяра. Използват се още прекиси, диазосъединения, халогенсъдържащи съединения, окослително-действащи (нитрозо-съединения, хиннони), метални оксиди и диамини, диизоцианати.

Основното предназначение на *ускорителите* е да намалят разхода на вулканизираещ агент, да съкратят продължителността или да понижат температурата на вулканизация. Като ускорители се използват неорганични или органични съединения. Към първите се отнасят оксидите на Zn, Mg, Ca, Pb, Ag, а също и соли те и серните съединения на редица метали. Към групата на органичните ускорители се отнасят съединения като алдехидами, гуанидини, дитиокарбамати, тиурами, тиазоли, сулфенамиди и др. В процеса на вулканизация ускорителите взаимодействат с вулканизиращия агент или с еластомера, като фрагменти от тях в много случаи влизат в състава на молекулните вериги на вулканизата.

Действието на ускорителите се проявява в присъствие на *активаторите*. Като такива действат ZnO, MgO, CaO, PbO и др.

При вулканизацията се извършва *химични взаимодействия на активните функционални групи на еластомера с веществата, влизащи в състава на вулканизиращата система* (вулканизиращ агент, активатор, ускорител). В резултат на това възникват различни по състав, реакционна способност и енергия връзки и се получава вулканизат с определена структура и свойства.

Вулканизационния процес се характеризира със следните *параметри*:

- *скорост на вулканизация* – тя е пряко свързана с температурата, количествения и качествения състав на вулканизиращата система;
- *критична температура на вулканизация* – температурата, при която каучуковата смес започва активно да се вулканизира;
- *оптимум на вулканизация* – продължителността на процеса, за която материалът придобива най-добри свойства; определя се чрез промяната на физико-механичните свойства по време на процеса.

Напречните връзки, които се образуват при вулканизацията се състоят от атомните групи на вулканизиращата система или са валентни връзки между въглеродните атоми на полимерните вериги. Структурата им влияе върху химичната устойчивост на вулканизата, а също върху подвижността на съседните на тях сегменти на веригата, и от тук върху якостните и динамични свойства на вулканизата. На фиг.8.16 е представена схематично структурата на серен вулканизат.

Изменение на свойствата на каучука при вулканизация. В процеса на вулканизация, в резултат на химичните взаимодействия настъпват промени в състава и структурата, а от там и в свойствата на каучука. Те се изразяват в следното:

- намалява ненаситеността на каучука;
- увеличава се плътността;
- повишава се температурата на встъкляване;
- намалява паро- и газопроницаемостта;
- намалява относителното удължение с увеличаване на степента на съшиване;
- вулканизатът придобива висок модул на еластичност;
- намаляват остатъчните деформации и хистерезисните загуби на еластомера;

- разширява се температурната област на висока еластичност;
- повишава се якостта на опън;
- материалът губи разтворимостта си, проявява склонност към ограничено набъбване;
- променят се диелектричните, топлофизичните и оптичните свойства;
- променят се отнасянията на еластомера към въздействието на агресивни среди.

8.10.4. Основни представители на еластомерите

- *Полиизопренови каучуци.* Синтетичните полиизопренови каучуци са каучуци с общо предназначение, които по състав и структура са *аналог на естествения каучук*. Получават се чрез полимеризация на изопрен в емулсия. Притежават регулярна структура, с ниска степен на разклоненост на полимерните вериги, което определя свойството им да кристализират при опън. По химична активност са близки до естествения каучук, затова вулканизацията им протича по същия начин. Вулканизатите се характеризират с висока еластичност, ниски загуби при вътрешно триене, висока лепливост. Поради по-високата си склонност към термоокислителна деструкция, съпротивлението им на износване е сравнително по-ниско от естествения им аналог. Използват се за производството на широка гама продукти.

- *Полибутадиенови каучуци.* Бутадиенът е основен мономер за получаването на синтетични еластомери – както на хомополимери, така и на съполимери с винилови съединения. В зависимост от строежа на полимерната верига полибутадиеновите каучуци могат да бъдат *стереорегулярни и нестереорегулярни*. Получават се чрез полимеризация в присъствие на катализатори, като микроструктурата им зависи от състава на катализатора. И двата вида каучуци се вулканизират обикновено със сяра и ускорители сулфенамиди. Вулканизатите притежават *добри механични показатели, висока еластичност, високо съпротивление на изтриване и износване, добра устойчивост на топлинно стареене*, което определя приложението им за производството на автомобилни гуми, в кабелната промишленост и др. Затруднената им преработка обаче, обусловена от устойчивостта им на термомеханични и термоокислителни въздействия, а също и ниската якост и лепливост на суровите смеси, налага употребата им в комбинация с други еластомери, подобряващи технологичните свойства на смесите.

- *Полиизобутиленови (бутил) каучуци.* Получават се чрез съполимеризация на изобутилен с малки количества изопрен – изопренът внася в макро-молекулата ненаситени звена, което прави възможна вулканизацията на еластомера по конвенционалните методи. Степента на ненаситеност определя и свойствата на бутилкаучука. Той е *кристализиращ полимер*. Вулканизатите му значително *превъзхождат тези на останалите еластомери по термоустойчивост, озono- и химическа устойчивост. Изключително висока газо- и паронепроницаемост*. Недостатък е ниската скорост на вулканизация, лошата му адхезия към метали и повишеното топлообразуване при многократни деформации. Използва се за изолация на химически съдове и инсталации, в автомобилостроенето и др.

- *Бутадиенстиренови каучуци (БСК, SBR)*. Представяват съполимери на бутадиена и стирена или α -метилстирена, получени чрез емулсионна полимеризация. Те се характеризират с *нерегулярен строеж* и не кристализират при деформация или съхранение. *Разтворими* са в бензин, бензен, халогенирани алифатни или ароматни въглеводороди. Химичната им активност се определя от съдържанието на двойни връзки в бутадиеновите звена. Вулканизацията се провежда основно в присъствие на сяра и ускорители. Вулканизатите, особено саждонапълнените, притежават *сравнително ниска еластичност, повишени загуби и топлообразуване, от там и ниско съпротивление на многократни деформации*. Характеризира се с *добро съпротивление на топлинно стареене*. Студоустойчивостта им зависи от съдържанието на стирен и е сравнително по-ниска от тази на вулканизатите от бутадиенов каучук.

Свойствата на бутадиенстиреновите каучуци зависят от съдържанието на стирен, което се използва за създаване на различни такива със специфично предназначение. Чрез въвеждането на определени количества масла при синтеза им се получават маслонапълнени бутадиенстиренови каучуци.

- *Хлоропренов каучук*. Хлоропреновия каучук е първият синтетично произведен в промишлени количества синтетичен каучук (Neoprene®). Получава се чрез емулсионна полимеризация на хлорбутадиен (хлоропрен). Кристализира лесно, дори при стайна температура и губи еластичността си, но при загряване или механично въздействие я възстановява. Молекулата на хлоропрена е полярна, което определя и *полярността на полимера и високата му адхезия*. Характеризира се още с *ниска газопроницаемост, негорливост, устойчивост към действието на масла, бензин и някои разтворители*. Сравнително висока устойчивост на въздействието на озон и други окислителни, под действие на светлината и ултравиолетовите лъчи преминава в неразтворимо състояние. Вулканизатите притежават *много добра термоустойчивост, озono- и маслоустойчивост*. Недостатък е *ниската му студоустойчивост*. Използва се за производство на маслоустойчиви изделия, лепила и др.

- *Флуоркаучуци*. Това са еластомери, съдържащи в молекулата си флуорни атоми. Получават се чрез емулсионна съполимеризация на частично или напълно флуорирани диенови и етиленови съединения. Високата енергия на връзката –С-С- придава *висока топлоустойчивост* на еластомера, а наличието на полярния флуорен атом – *устойчивост спрямо действието на масла, киселини и други агресивни течности*. Притежават *добра еластичност и ниска температура на встъпяване* (до – 40 °С). Вулканизацията им се извършва с органични прекиси, ди- и полиамини, изоцианати и др. Вулканизатите са стабилни спрямо действието на агресивни среди, с *добри диелектрични свойства и ниска влаго- и газопроницаемост*. Те са *устойчиви на действието на озон, ултравиолетови лъчи, негорливи*. Основен недостатък е тяхната ниска студоустойчивост.

- *Силиконов каучук*. Силиконовите еластомери са *неорганични полимери* тъй като не съдържат в основната си верига въглеродни атоми. Получават се в резултат от поликондензацията на диалкил- и диарилсиландиоли. Характеризират се с *висока молекулна маса и линеен строеж, което прави възможна кристализацията им*. Неорганичната част на молекулите придава

термоустойчивост, а органичната част – *еластичност и пластичност*. Съотношението на органичната и неорганичната част определя комплексните им свойства. Силиконовите каучуци са *наситени, което ги прави устойчиви на въздействието на кислород и химични взаимодействия*. Обичайните начини за вулканизация са невъзможни, затова омрежването им се извършва с окислително действащи вещества (прекиси и оксиди на метали). Вулканизатите на силиконовите каучуци имат *ниски физикомеханични показатели*, но запазват свойствата си в широк температурен интервал: – 65÷250°C. Притежават още *високо съпротивление на стареене, много добри диелектрични свойства, ниска влагопоглъщаемост и са физиологично инертни*. Силиконовите каучуци намират приложение в случаите, когато другите каучуци са неподходящи – в уплътнителната техника за работа при високи температури, за диелектрични материали.

- *Полиуретани*. Полиуретановите каучуци са продукти от *поликондензацията на линейни полиестери и диизоцианати*. Полярността на групите и високата гъвкавост на линейните макромолекули обуславят *високата им якост и еластичност*. Вулканизацията им се осъществява чрез взаимодействие на

изоцианатните групи с гликоли, диамини и др. Вулканизатите се характеризират с *високи якостни характеристики и голяма еластичност, изключителна устойчивост на износване, отлична кислородо- и озонустойчивост, устойчивост на масла и агресивни среди*. Това определя широкото им приложение за изработване на специални автомобилни гуми, в обувната промишленост, износоустойчиви покрития, мембрани и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бончева-Младенова, З., В. Василев. Химия и физикохимия на полупроводниковите материали. София, 1991.
2. Григорев, Ю. Полупроводникови материали. Технологии за производство и области на използване. Пловдив, 1999.
3. Дишовски, Н., И. Радулов, Р. Димитров. Усилване на еластомерите, Изд. на ХТМУ, София, 2005.
4. Добрева Е., А. Лирков. Ръководство за лабораторни упражнения по физикохимични основи на електронното производство. Изд. на ТУ-София, 1995.
5. Иванов, С., П. Възвъзова, С. Стаматов, Д. Тончев, Я. Давчева. Ръководство за лабораторни упражнения по органична химична технология. Пловдивско унив. издателство "П. Хилендарски", Пловдив, 1994.
6. Киркова, Е. Вещества с висока чистота. Методи за получаване. София, Унив. издателство "Св. Климент Охридски", 1994.
7. Колева, М. Основи на химичните технологии в електрониката и електротехниката. УИ „Васил Априлов”, 2009.
8. Костов, Р. Основи на минералогията. "Pensoft", София-Москва, 2000.
9. Монева, Л., Т. Владкова, М. Иванов. Синтетични латекси. Изд. на ХТМУ, София, 2005.
10. Панайотов, И., С. Факиров. Химия и физика на полимерите. "Наука и изкуство", София, 1982.
11. Петров, Х., М. Енчева. Обща химия. Изд. на ТУ-София, 1999.
12. Попова, А., Р. Бошнакова, Й. Марчева, Л. Пандева, Б. Цанева, Ръководство за лабораторни упражнения по химия, ТУ София, 2009.
13. Райчев, Р. Химично съпротивление на материалите и защита от корозия. "Техника", София, 1990.
14. Стойчев, П. Обща химия. УИ В. Априлов, 2006.
15. Хорозова, Е., С. Христоскова, Р. Семкова, Р. Манчева. Ръководство за лабораторни упражнения по физикохимия и колоидна химия. Унив. изд. "П. Хилендарски", Пловдив, 1999.
16. Василев, Д., А. Цонева, Компендиум по химия, Издателство „Екс-Прес”, Габрово, 2007, ISBN: 978-954-8606-03-05
17. Колева, М., П. Стойчев, Д. Василев, Ръководство за упражнения по химия, Унив. изд. „В. Априлов”, Габрово, 2014, ISBN: 978-954-683-517-8
18. Василев, Д., М. Колева, П. Стойчев, Учебна тетрадка по химия, Унив. изд. "Васил Априлов", Габрово, 2019, ISBN: 978-954-683-602-1