

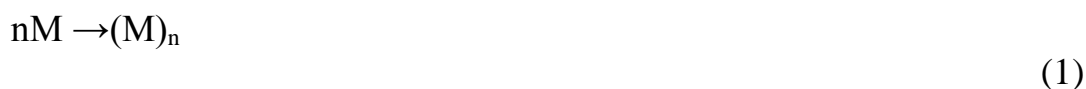
Дәріс №14

Полимеризация әдісімен металдарды коррозиядан қорғау

Мақсаты: алдыңғы қатарлы әдебиет көздерін қолдана отыра металдардың коррозиясы мен олардан қорғау әдістері бойынша үздік білім мен түсінік қалыптастыру.

Соңғы жылдары органикалық қосылыстар мен өткізгіш полимерлердің тотығу және тотықсыздану қасиеттерінің арқасында металдар мен болат құймаларын коррозиясынан қорғайтын қаптамалар ретінде қолдану жаңа зерттеу бағытына айналды. Дәстүрлі коррозиядан қорғайтын әдістер өте жақсы коррозияға қарсы жабындарды қамтамасыз етсе де, олардың іс жүзінде қолданылуы улылығына байланысты шектелген. Сол себепті, коррозиядан қорғаудың эффективті, заманауи жолдары зерттелуде, солардың бірі және бірегейі полимеризация (металл бетінде полимерлі қаптама алу) әдісі болып табылады [1].

Полимеризация –элементарлы құрамын өзгертпей және жанама өнімдердің түзілуінсіз бірнеше молекулалардың (мономерлер) қосылу реакциясы. Полимеризация сатылы және тізбекті болып ажыратылады. Полимеризация реакциясын жалпы түрде былай жазуға болады:



мұндағы, M – мономер молекуласы, $(M)_n$ – n мономерлі буындардан тұратын макромолекула, n – полимеризациялану дәрежесі.

Мономер молекулалары, қос байланыстарын үзе отырып, мономер буындарына айналады, яғни макромолекуланың құрамына енеді. Макромолекуланың элементарлы құрамы мономердің элементарлы құрамынан айырмашылығы болмайды (соңғы буындары ескерілмейді). Полимеризация кезінде әрекеттесетін заттардың қанығу дәрежесі төмендейді, молекулалардың жалпы саны азаяды және олардың молекулярлық массасы артады. Полимеризация үдерісі мынадай қарапайым реакциялар арқылы жүзегі асады: активті орталықтың түзілуі, тізбектің өсуі, тізбектің ұзаруы және тізбектің үзілуі. Аталған реакцияларды әр түрлі әдістермен жүргізуге болады бірақ приципиалдық сызбасы өзгермейді:

- активті орталықтың түзілуі $M \rightarrow M^*$
- тізбектің өсуі $M^* + M_1 \rightarrow M_2^* + M_1 \rightarrow M_3^* + \dots + M_1 \rightarrow M_n^*$
- тізбектің үзілуі және берілуі $M_n^* \rightarrow P_n$

M – мономер молекуласы, M^* - активті орталық, M_1^* , M_2^* , M_3^* , M_n^* - өсуші радикал, P_n – полимер.

Полимеризация механизмі аралық өнім болып табылатын радикалдың химиялық табиғатына байланысты анықталады. Егер осы бөлшектер қажетті дәрежеде тұрақты болса және осы радикалдар өмір сүру мерзімі ұзақтығымен сипатталса, онда полимеризацияның түрі сатылы болып табылады. Ал егер бөлшектер тұрақсыз және қысқа өмір сүрушілер болса, онда бұл процесс тізбекті полимеризация болып табылады. Полимеризацияға бір уақытта екі

немесе бірнеше әр түрлі мономерлер ұшырай алады, бұндай полимеризацияны ортақ немесе сополимеризация деп атайды. Синтезге қатысатын активті орталықтың химиялық табиғатына байланысты полимеризация радикалды және ионды болып бөлінеді, осы тізбекті полимеризацияның түрлерінің механизмдері әр түрлі. Радикалды полимеризация кезінде активті орталық ретінде – артық бір немесе екі электроны бар электронейтралды бөлшектер (бос радикалдар), азо- және диазоқосылыстар және т.б. бола алады. Радикалдар жүйеде физикалық және химиялық жолмен пайда болады. Иондық полимерлену мономердегі байланыстардың гетеролиттік үзілу арқылы жүреді және осы үзілу катализатордың ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, $TiCl_4$) әсерімен жүзеге асып, активті орталық түзіледі. Өсіп келе жатқан тізбектің соңындағы атомның зарядына қарай аниондық және катиондық полимерлену деп бөледі. Иондық механизммен қос байланысқан $C=C$, $C=O$, $C\equiv N$ және гетероциклді қосылыстар полимерленуге ұшырайды [2.3]. Полимеризация әдісімен алынатын электрөткізгіш полимерлердің физикалық қасиеттеріне байланысты қазіргі заманғы материалдардың класы ретінде үлкен көңіл бөлінуде және бірнеше жылдар осы материалдарды қолданудың жаңа салалары зерттелген.

Өткізгіш полимер негізгі тізбегінің бойымен бөлінген п-электрондары бар қайталанатын буындардан тұрады. Полимерлер бейтарап күйінде жартылай өткізгіш қызметін атқарады және олар легирлену немесе өткізгіш полимерлерге дейін түрленуі мүмкін. Бұл процесс әдетте тотығу немесе тотықсыздану арқылы жүзеге асырылады (жиі "легирлеу" деп аталады). Тотықтырғыш-өткізгіш полимерлер тотықсыздану реакциялары нәтижесінде пайда болған өткізгіш полимерлерге қарағанда жиі және анағұрлым тұрақты кездеседі. Өткізгіштік - өзінің табиғаты бойынша электрондық болып табылады және қатты полимерлік нысандағы иондардың бір мезгілде көшуін қамтымайды. Көптеген зерттеулерде бұл материалдардың синтезін ерекше химиялық, функциональдық топтарды қосу арқылы жүргізген. Функциональды топтарды қосу, қымбат және алыну қиын бейорганикалық жартылай өткізгіштерге қарағанда, материалға әлде қайда жақсы қасиеттер береді. Шын мәнінде, өткізгіш полимердің нақты қажеттіліктерге немесе функцияларға байланысты синтетикалық немесе химиялық қасиеттері болуы мүмкін. Полимерлі қаптама өзінің тотыққан күйлерінде өткізгіштіктің кең ауқымын (10^{-4} - 10^3 См/см) химиялық түрлендіру және тиісті легирлеу жолымен көрсете алады. Полимердің өткізгіштігі легирлеу дәрежесіне, құрамындағы функциональдық топтарға және электрөткізгіштігін өлшейтін әдістерге байланысты болады. 1-ші кестеде металл және жартылай өткізгіштер, өткізгіш полимерлердің электрөткізгіштіктерінің сәйкестігі көрсетілген

Әдебиеттер:

1. Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Г.С. Рахымбай Коррозия және металдарды қорғау. Оқу құралы. Алматы: Қазақ университеті, 2017 -104 б.
2. Буркитбаева, Б.Д. Методические указания к лабораторным работам курса "Коррозия металлов и защита от коррозии. Алматы: Қазақ ун-ті, 2006.
3. Семенова И.В., Флорианович Г.Н., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М., 2002

4. Коррозия и защита от коррозии. Пер. с англ.: Учебное пособие / Р. Ангал – Долгопрудный: Изд. Дом. «Интеллект», 2013, -344 с.
5. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: ООО ТИД "Альянс", 2006
6. 7. Мухин В.А. Окислительно-восстановительные процессы, 2009
8. Гарчигина Н.Ф. и др. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. 2012.