9.3. Резины

Резины — пластмассы с редкосетчатой структурой, в которых связующим выступает полимер, находящийся в высокопластическом состоянии. В резинах связующим являются каучуки натуральные (НК) или синтетические (СК). Каучукам присуща высокая пластичность, обусловленная особенностями строения их молекул. Линейные и слаборазветвленные молекулы каучуков имеют зигзагообразную или спиралевидную конфигурацию и отличаются

Таблица 9.4. **Физико-химические свойства газонаполненных пластмасс**

Марка пенопласта	Кажущаяся плотность, кг/м^3	Рабочая температура, °С	Предел прочности, МПа, при		Модуль упругости при сжатии, МПа	Удельная ударная вязкость, кДж/м^2	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	Относительное удлинение при растяжении, %
			растяжении	изгибе				
ПС-1	100	±60	2,6	1,0	55	1,1	0,044	—
ПХВ-1	100	±60	2	0,9	80	1	0,036	2—3
ФК-20	200	-60 — +30	2	3	56	0,8	0,052	6—8
ФК-20-А-20	200	200—250	1,5	2,3	58	0,74	0,063	0,74
К-40	250	200—250; 300 — кратковременно	0,8	2	49,5		0,055	1

большой гибкостью. Чистый каучук ползет при комнатной температуре и особенно при повышенной, хорошо растворяется в органических растворителях. Такой каучук не может использоваться в готовых изделиях. Для по-вышения упругих и других физико-механических свойств в каучуке формируют редкосетчатую молекулярную структуру. Это осуществляют вулканизацией — путем введения в каучуки химических веществ — вулканизаторов, образующих поперечные химические связи между звеньями макромолекул каучука. В зависимости от числа возникших при вулканизации поперечных связей получают резины различной твердости— мягкие, средней твердости, твердые.

Механические свойства резины определяют по результатам испытаний на растяжение и на твердость. При вдавливании тупой иглы или стального шарика диаметром 5 мм по величине измеренной деформации оценивают твердость. При испытании на растяжение определяют прочность σ_z (МПа), относительное удлинение в момент разрыва ε_z (%) и остаточное относительное удлинение θ_Z (%). Величина $Z = \sigma_z\varepsilon_z /100$ - произведение упругости, характеризует прочность и эластичность.

В процессе эксплуатации под воздействием внешних факторов (свет, температура, озон, кислород, радиация и др.) резины изменяют свом свойства — стареют. Старение резин оценивают коэффициентом старения $K_{стар}$, который определяют, выдерживая стандартизованные образцы в термостате при температуре -70^0 С в течение 144 ч, что соответствует естественному старению резины в течение 3 лет: $K = Z_1/Z_2$-, где Z_1 и Z_2 — произведение упругости резины до и после старения. Морозостойкость резины определя ется температурой хрупкости $t_{хр}$, при которой резина теряет эластичность и при ударной нагрузке разрушается хрупко.

Для оценки морозостойкости резин используют коэффициент $K_м$, равный отношению удлинения (δ_M) образца при температуре замораживания к удли
-нению (δ_0) при комнатной температуре: $K_м = \delta_M/ \delta_0$

9.3.1. Технология приготовления резиновых смесей и формообразования деталей из резины

Резины являются сложной смесью различных ингридиентов, каждый из которых выполняет определенную роль в формировании ее свойств. Помимо основы — каучуков — в состав резин вводят: вулканизирующие вещества, ускорители вулканизации, наполнители, пластификаторы, противостарители и красители.

Вулканизирующие вещества (сера, оксиды цинка или магния, перокси-ды и нитросоединения) непосредственно участвуют в образовании поперечных связей между макромолекулами. Их содержание в резинах составляет 5—7%, а в твердых резинах, например эбоните, — до 30%. В присутствии ускорителей (тиурам, каптакс, оксиды свинца) процесс вулканизации наиболее активен.

Наполнители по воздействию на каучуки подразделяют на активные и инертные. Активные наполнители (сажа, оксид кремния) повышают твердость и прочность резины и увеличивают ее сопротивление истиранию. Инертные наполнители (тальк, мел и др.) вводят в состав резин с целью их удешевления.

Пластификаторы (вазелин технический, парафин, стеариновая кислота, минеральные и растительные масла и т. д.), присутствуя в составе резин (8—30%), облегчают их переработку, увеличивают эластичность и морозостойкость.

Противостарители замедляют процесс старения резин, препятствуют присоединению кислорода. Присоединение кислорода происходит по месту двойных связей в каучуке. В результате макромолекулы каучука разрываются на части, укорачиваются. Это приводит к потере эластичности, охрупчиванию и появлению сетки трещин на поверхности. Противостарители различают химического и физического действия. Противостарители химического действия (альдоль, неозон), взаимодействуя с кислородом, про-диффундировавшим в резину и перекисям каучука, задерживают его окисление. Противостарители физического действия (парафин, воск), образуя по-верхностные пленки, затрудняют диффузию кислорода.

Красители (охра, ультрамарин) выполняют не только декоративные функции, но и задерживают световое старение, поглощая коротковолновую часть света. [

Решающая роль в формировании основных свойств резин принадлежит каучукам. Натуральный каучук получают из сока (латекса), извлекаемого из стволов каучуковых деревьев. В латексе содержится 30—37% каучука, частицы которого имеют округлую форму диаметром 0,14—0,6 мкм. Каучук из латекса выделяют коагуляцией с помощью органических кислот (муравьиной или уксусной). Затем рыхлый сгусток промывают водой, раскатывают в листы и сушат. Наибольшее распространение получили сорта натурального каучука смокед шит янтарного цвета и светлого крена.

В химическом отношении чистый и натуральный каучук — непредельный углеводород состава:

$$\left[-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}=CH-CH_2- \right]_n$$

где n = 1000—4000.

Натуральный каучук — мягкий эластичный материал плотностью 0,91— 0,94 г/см^3. Он хорошо растворяется в органических растворителях (бензине, бензоле, хлороформе и др.). Натуральный каучук обычно находится в аморфном состоянии. При длительном хранении возможна его кристаллизация. Деформация растяжением натурального каучука вызывает его кристаллизацию. Возникновение кристаллической фазы увеличивает прочность каучука. При температуре -70 °С натуральный каучук утрачивает эластичность и становится хрупким. Нагрев натурального каучука выше 70° С делает его пластичным, а при температуре выше 200 °С он разлагается. Резины на основе натурального каучука имеют высокую прочность и эластичность, высокие электроизоляционные свойства.

Более широкое применение в производстве резин получили синтетические каучуки, отличающиеся разнообразием свойств. Синтетические каучуки получают из спирта, нефти, попутных газов нефтедобычи, природного газа и т. д.

Бутадиеновый каучук (СКВ) получают полимеризацией газоо-образного углеводорода бутадиена $CH_2=CH—CH=CH_2$ (дивинила) в присутствии металлического

натрия. Цепочка макромолекул СКБ имеет вид ...—CH_2—CH═CH—CH_2—... Это некристаллизующийся каучук, отличающийся пониженной прочностью при растяжении, растворимый в неорганических растворителях.

Морозосгойкосгь бутадиенового каучука невысокая и находится в пределах от -40 до -50 °С. СКБ каучук чаще идет на изготовление специальных резин.

Бутадиенстирольный каучук (СКС) получают совместной полимеризацией бутадиена (C_4H_6) со стиролом (CH_2═CH_6CH_5). Свойства каучука зависят от содержания стирольных звеньев. Увеличение стирола повышает прочность, но понижает морозостойкость каучука. Промышленностью освоен выпуск нескольких марок бутадиенстирольных каучуков: СКС-10, СКС-30, СКС-50.

Каучук СКС-30 (содержит 30% стирола), наиболее универсальный и распространенный, идет на изготовление автомобильных шин, резиновых рукавов и других резиновых изделий. СКС-10 (содержит 10% стирола) отличается повышенной морозостойкостью до -77 °С. Каучуки СКС отличаются малой стойкостью к действию органических растворителей (масел и топлива). По диэлектрическим свойствам резины на основе СКС каучуков близки к резинам на основе НК.

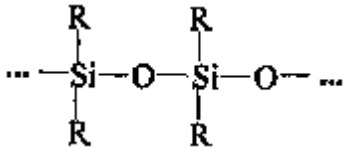
Изопреновый каучук (СКИ) получают полимеризацией изопрена (C_5H_g) в присутствии щелочных металлов (литий) или комплексных катализаторов. Этот каучук по строению, химическим и физико-механическим свойствам близок к натуральному каучуку. СКИ способен кристаллизоваться только при значительном растяжении. Промышленностью выпускаются каучуки СКИ-3 — для изготовления шин, амортизаторов; СКИ-3 Д — для производства электроизоляционных резин; СКИ-3В — для вакуумной техники.

Хлоропреновый каучук (наирит) представляет собой продукт эмульсионной полимеризации хлоропрена CH_2—CH(C1)—CH=CH_2 .

Хлоропреновые каучуки имеют линейное строение макромолекул. Присутствие в макромолекуле каучука хлора (37%) придает ему полярность. Вследствие полярности наирит обнаруживает невысокие диэлектрические свойства, стойкость к действию масел и бензина, а также озона и других окислителей, огнестойкость. Хлоропреновые каучуки обладают высокими прочностными свойствами. Их применяют при изготовлении резин для шлангов, прокладок, защитных оболочек кабельных изделий.

Бутадиеннитрильный каучук (СКН) получают совместной полимеризацией бутадиена и нитрила акрильной кислоты. В зависимости от содержания нитрила акриловой кислоты бутадиеннитрильные каучуки разделяют на марки СКН-18, СКН-26, СКН-40. Из-за наличия сильнополярной группы (-CN) бутадиеннитрильные каучуки имеют дипольную природу и низкие электроизоляционные свойства. Они стойки в бензине и нефтяных маслах и по этим показателям превосходят наирит. По теплостойкости СКН превосходят натуральный каучук. На основе СКН производят резины для топливных и масляных шлангов, прокладок и уплотнителей мягких топливных баков.

Синтетический каучук теплостойкий (СКТ) представляет собой продукт поликонденсации циклических силоксанов. Макромолекула та кого каучука имеет линейное строение и содержит в основной цепи чередующиеся атомы кремния и кислорода:



Значительная прочность (374,2 кДж) силоксановой связи (Si—O) придает этим каучукам повышенную термостойкость. Радикалами могут быть соединения CH_3 и C_6H_5. Силоксановый каучук, содержащий только метильную группу СНз, имеет рабочую температуру от -60 до 250 °С. Замена радикала CH_3 на C_6H_5 повышает его эластичность и морозостойкость до -80 °С.

Каучуки стойки к действию озона и кислорода, растворяются в ароматических углеводородах и набухают в бензине и маслах, отличаются низкой прочностью и плохой адгезией.

На основе силоксановых каучуков производят резины, предназначенные для изоляции электрических кабелей и для герметизирующих и уплотняющих прокладок.

Фторсодержащие каучуки (СКФ) получают совместной полимеризацией ненасыщенных фторированных углеводородов (CF_2=CFC1, CH_2=CF_2 и др.). Фторсодержащий каучук — полностью насыщенный полимер. Промышленность выпускает

фторкаучуки марок СКФ-32 и СКФ-26, химические формулы которых имеют вид:

$$\left[-CF_2-CFCl-CH_2-CF_2-\right]_n \quad \text{и} \quad \left[-CH_2-CF_2-CF_2-\underset{\underset{CF_3}{|}}{CF}-\right]_n$$

Каучуки отличаются повышенной стойкостью к тепловому старению, атмосферному воздействию, сильным окислителям, маслам, растворителям, высоким температурам (до 300 °С). Они не горят и устойчивы к действиям микроорганизмов. Вместе с тем эти каучуки обнаруживают низкую морозостойкость (-25 °С), низкую эластичность и малую стойкость в большинстве тормозных жидкостей.

Резины на фторкаучуковой основе идут на изготовление уплотнителей и герметизирующих деталей, работающих в топливах и маслах при температуре до 300 °С.

Полисульфидный каучук (тиокол) — продукт поликонденсации галогенопроизводных углеводородов с полисульфидами щелочных металлов и имеет формулу:

$$\left[-CH_2-CH_2-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\underset{\underset{S}{\|}}{S}-\right]_n$$

Содержание серы в каучуке в зависимости от строения полимера достигает 40—85%. Каучук полярен. Тиокол устойчив к действию различных топ-лив и масел, озона, кислорода и солнечного света. Сера придает тиоколу высокую влаго- и газонепроницаемость. Механические свойства резин на основе тиокола невысокие. Резины сохраняют эластичность при температурах от -40 до -60 °С, теплостойкость не выше 70 °С, а также обладают высокой адгезией к металлам. На основе тиокола изготавливают жидкие герметики, применяемые для герметизации топливных отсеков самолетов, сборных металлических конструкций в промышленном и гражданском строительстве.

Свойства натурального и синтетического каучуков приведены в табл. 9.5.

Таблица 9.5. **Свойства натурального и синтетического каучуков, применяемых при производстве резин**

Каучук	Плотность, кг/м^3	Временное сопротивление σ_z, МПа	Относительное удлинение при разрыве ε_z, %	Остаточное удлинение θ_z, %	Рабочая температура, ^{0}С	Темпера хрупкости, ^{0}С	Стойкость в органических растворителях (бензин, масло)
Натуральный (НК)	910—940	25	800	20	80—130	-70	Нестой-кий
Бутадиеновый (СКБ)	900—920	15	600	40	80—150	-50	»
Бутадиенстирольный (СКС)	940	18	500	15	80—130	-70	»
Изопреновый (СКИ)	910—920	25	700	18	130	-70	»
Хлоропреновый (наирит)	1200	12	650	25	100—130	-35	»
Бутадиеншпр иль-ный (СКН)	945—986	13	400	15	100—177	-50	Стойкий
Силоксановый (СКТ)	1700—2000	2,5	200	20	250—325	-70	Не стойкий
Фторсодержащий (СКФ)	1800—1900	12—20	60-200	15	250 - 325	-25	Стойкий

9.3.2. Приготовление резиновых смесей и формообразование деталей из резины

Технология приготовления резиновых смесей состоит из ряда операций, выполняемых в определенной последовательности. Основные операции — подготовка ингредиентов, их смешивание и получение полуфабриката требуемой формы.

Перед смешиванием ингредиентов каучук нарезают на куски и пластифицируют путем многократного пропускания через нагретые до 40—50 °С валки. Таким образом улучшают способность каучука смешиваться с другими составляющими. При смешивании строго соблюдают не только определенные пропорции, но и последовательность смешивания ингредиентов. Первым обычно вводят в смесь противостарители, а последними —вулканизаторы (серу или оксиды цинка, магния) и ускорители вулканизации. Процесс смешивания проводят в резиносмесителях закрытого типа или на вальцовочных машинах. Полученная в результате смешивания масса подвергается каландрованию.

Каландрование резиновых смесей проводят на специальных машинах — каландрах — и получают в результате сырую резину в виде листов или лент определенной толщины. По конструкции каландры представляют трехвалковую клеть листопрокатного стана. Два валка, верхний и средний, имеют температуру 60—90 °С, а нижний — 15 °С. Резиновая масса, проходя в зазоре между верхними валками, нагревается, обволакивает средний валок и выходит через зазор между средним и нижним валками.

Листы каландрованной сырой резины (не вулканизированной) наматывают на деревянные бобины, предварительно разделив прокладочной тканью и тем самым предотвращая их слипание. В таком виде сырая резина может сохраняться при 5—20 °С до трех месяцев, а отдельные виды резин — и до шести месяцев.

9.3.3. Формообразование деталей из резины

Из сырой резины методами прессования и литья под давлением изготавливают детали требуемой формы и размеров. Каждый метод имеет только ему присущие технологические возможности и применяется для изготовления определенного вида деталей.

Прессование. Детали из сырой резины формуют в специальных пресс-формах на гидравлических прессах под давлением 5—10 МПа. Заготовка укладывается в пресс-форму, если необходимо, то с армирующим материалом, и под действием давления принимает необходимую форму. В том случае, если прессование проходило в холодном состоянии, отформованное изделие затем подвергают вулканизации. При горячем прессовании одновременно с формовкой протекает вулканизация. Методом прессования изготавливают уплотнительные кольца, муфты, клиновые ремни.

Литье под давлением — более прогрессивный метод. В этом случае форма заполняется предварительно разогретой пластичной сырой резиновой смесью под давлением 30—150 МПа.

Резиновая смесь приобретает форму, соответствующую рабочей полости формы. Прочность резиновых изделий увеличивается при армировании их стенок стальной проволокой, сеткой, капроновой или стеклянной нитью.

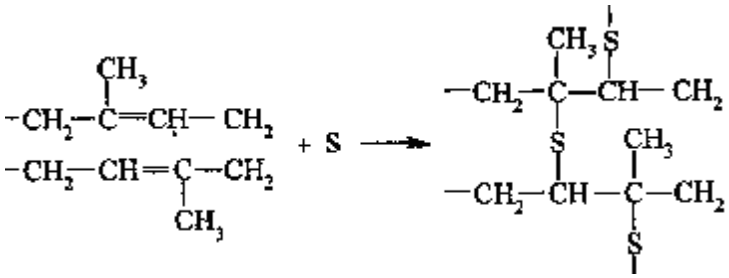
Сложные изделия — автопокрышки, гибкие бронированные шланги и рукава — получают методом последовательной намотки на полый металлический стержень слоев резины и изолирующих и армирующих материалов (ткань, металлическая проволока). Их сборку выполняют на специальных дорновых станках.

При любом методе изготовления изделия подвергают вулканизации в процессе или после их изготовления.

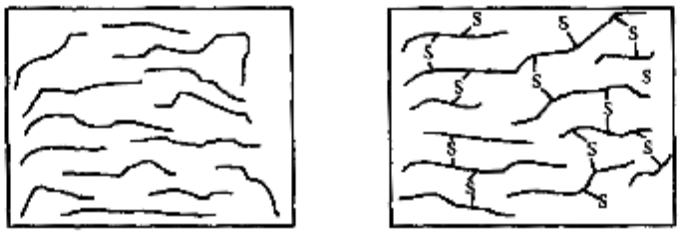
Вулканизация — завершающая операция технологического процесса, в результате которой формируются физико-механические свойства резины. Горячую вулканизацию проводят в котлах или вулканизационных прессах, в прессах-автоматах, на машинах и вулканизационных аппаратах непрерывного действия под давлением при строгом температурном режиме в пределах 130—150 ^{C}С. Вулканизационной средой могут быть горячий воздух, водяной пар, горячая вода, расплав соли. Основной параметр вулканизации — время — определяется составом сырой резины, температурой вулканизации, формой изделий, природой вулканизационной среды и способом нагрева.

При вулканизации имеет место химическое взаимодействие каучука с вулканизирующим веществом (серой, пероксидными или гидропероксидными соединениями) по месту двойной

связи:

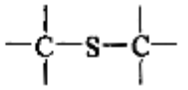
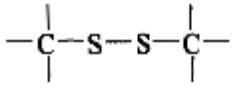
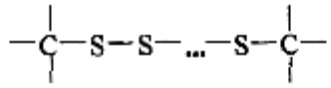


Линейная молекулярная структура каучука преобразуется в пространственную сетчатую (рис. 9.12). Между цепями каучука в присутствии серы



а *б*

Рис. 9.12. Схема строения молекул сырой (*а*) и вулканизированной (б) резины

возникают моносульфидные  , дисульфидные  , полисульфидные  химические связи.

Вулканизацию возможно проводить при комнатной температуре. В этом случае сера отсутствует в составе сырой резины, а изделие обрабатывают в растворе или парах дихлорида серы или в атмосфере сернистого газа. Осуществлять вулканизацию можно с помощью сверхвысокочастотного или γ-излучения,

В результате вулканизации увеличиваются прочность и упругость резины, сопротивление старению, действию различных органических растворителей, изменяются электроизоляционные свойства.

9.3.4. Влияние условий эксплуатации на свойства резин

Пространственно-сетчатая структура вулканизированных резин определяет многие их свойства (табл. 9.6). Резинам свойственна большая обратимая деформация, достигающая 1000%, при сравнительно низких напряжениях. Структура резины и температура определяют скорость развития деформации под нагрузкой. Под действием приложенной нагрузки свернутые макромолекулы раскручиваются. Деформация развивается медленно и отстает по фазе от напряжения. При разгрузке резины макромолекулы принимают первоначальную зигзагообразную форму. Наблюдается остаточная деформация резины, состоящая из не успевшей восстановиться замедленной высокоэластической деформации и из деформации текучести, вызванной частичным разрывом поперечных химических связей при нагружении.

Разность работ нагружения и разгрузки количественно отражает амортизационные свойства резины (рис. 9.13). Площадь петли гистерезиса характеризует величину внутреннего трения и степень разогрева резины при циклическом нагружении (шины, муфты, амортизаторы). Число циклов нагружения, которое выдерживает резина, не разрушаясь,

называется усталостной выносливостью. Часто для амортизаторов, камер, шин используют резины на основе СКИ и натурального каучука.

Нагрев, как правило, снижает прочностные свойства резин (рис. 9.14).

Рис. 9.13. Диаграмма деформирования резины с заданной скоростью в цикле растяжение-восстановление

Термическая стабильность резин определяется прочностью химических связей в макромолекулах и их структурой. Наиболее интенсивно прочность уменьшается у резины на основе хлоропрена. Органические резины после нагрева (150 °С) в течение 1-10 ч теряют прочность.

Таблица 9.6. **Физико-механические свойства резин**

Марка резины	Каучук	Временное сопротивление σ_z, МПа	Относительное удлинение при разрыве ε_z, %	Остаточное удлинение θ_z, %	Твердость, Н/м^2	Температура хрупкости, ^{0}С	Отношение к органическим растворителям (бензин, масло, керосин)
56	НК	10	450	32	45—60	-50	Не стойкая
15-РИ-10	НК	20	600	30	0,3—0,4	-55	»
14-РИ-324	НК	17	610-	30	0,7-1,4	-56	»
3826	СКН-26	8	320	20	1,0-1,4	-28	Стойкая
НО-68-1	Наирит + СКН	9	250	12	0,7—1,2	-55	»
В-14-1	СКН	12	14	8	1,6-1,9	-50	»
ИРП-1287	СКФ-26	12	120	10	1,2—1,9	-25	»
ИРП-1338	СКТВ	5,0	300	10	0,7-1,2	-70	»

Одновременное действие на резины температуры, озона, кислорода, нагрузки, ультрафиолетовыгх лучей интенсифицирует развитие процессов старения. Резины на основе СКТ способны длительное время работать при этой температуре. Детали из резин на основе СКФ и СКТ — уплотнители подвижных и неподвижных соединений, прокладки, колпачки и т. п. — способны работать длительное время при температурах до 250—300 °С.

При низких отрицательных температурах резины практически полностью утрачивают высокоэластические свойства и переходят в стеклообразное состояние. Уровень потери свойств больше проявляется в условиях сдвига, чем сжатия или растяжения.

Под действием ионизирующего излучения резины стареют. Стойкость резин к радиации зависит от природы каучука, среды,

состава резин (наличия антирадов). Наибольшая скорость старения под действием радиации отмечена у резин на основе СКН, СКБ, наирита и проявляется в повышении их

твердости и уменьшении вязкости. Более низкая скорость старения наблюдается у резин на основе НК, СКИ-3. Скорость старения самым существенным образом зависит от мощности дозы облучения. В ядерной технике для изготовления уплотнительных деталей чаще применяют резины на основе СКИ и НК.

Контрольные вопросы

1. В чем заключаются преимущества и недостатки неметаллических материалов по сравнению с металлами?
2. Назовите особенности строения молекул полимеров.
3. Влияет ли форма макромолекул полимеров на их свойства?
4. Назовите признаки, по которым классифицируют полимеры. Приведите примеры классификации полимеров.
5. В чем состоит принципиальное отличие термопластических и термореактивных полимеров?
6. Что такое пластмассы? Их состав и свойства.
7. Приведите примеры классификации пластмасс по связующему и наполнителю.
8. Пластмассы с порошковыми наполнителями, их разновидности, свойства.
9. Газонаполненные пластмассы, их разновидности, свойства.
10. Что такое резина? Ее состав и назначение отдельных ингредиентов.
11. Сущность процесса вулканизации и его влияние на свойства резины,
12. Назовите основные виды каучуков, их состав и свойства.