

ТЕМА 6. НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

6.2 Резина.

Резина — эластичный материал, получаемый вулканизацией натурального каучука — смешиванием с вулканизирующим веществом (обычно серой) с последующим нагревом.

По степени вулканизации резина разделяется на:

- мягкую (1–3 % серы),
- полутвёрдую,
- твёрдую (более 30 % серы; эбонит).

6.2.1 Свойства резины

Резина является универсальным материалом, который обладает следующими свойствами:

- Высокая эластичность — способность к большим обратным деформациям в широком диапазоне температур.
- Упругость и стабильность форм при малых деформациях.
- Аморфность — легко деформируется при незначительном нажатии.
- Относительная мягкость.
- Плохо поглощает воду.
- Прочность и износостойкость.
- В зависимости от типа каучука резина может характеризоваться водо-, масло-, бензо-, термостойкостью и стойкостью к действию химических веществ, ионизирующих и световых излучений.

Резина со временем утрачивает свои свойства и теряет форму, что проявляется разрушением и снижением прочности. Срок службы резиновых изделий зависит от условий использования и может составлять от нескольких дней до нескольких лет. Даже при длительном хранении резина стареет и становится непригодной к эксплуатации.

По назначению резины подразделяют на резины общего назначения и резины специального назначения (специальные).

Резины общего назначения

К группе резин общего назначения относят вулканизаты неполярных каучуков — НК, СКБ, СКС, СКИ.

НК — натуральный каучук является полимером изопрена $(C_5H_8)_n$. Он растворяется в жирных и ароматических растворителях (бензине, бензоле, хлороформе, сероуглероде и др.), образуя вязкие растворы, применяемые в качестве клеев. При нагреве выше 80—100 °С каучук становится пластичным и при 200 °С начинает разлагаться. При температуре —70 °С НК становится хрупким. Обычно НК аморфен. Однако при длительном хранении возможна его кристаллизация.

СКБ — синтетический каучук бутадиеновый (дивинильный) получают по методу С.В. Лебедева. Формула полибутадиена $(C_4H_6)_n$. Он является

некристаллизующимся каучуком и имеет низкий предел прочности при растяжении, поэтому в резину на его основе необходимо вводить усиливающие наполнители. Морозостойкость бутадиенового каучука невысокая (от -40 до -45 °С).

СКС — бутадиенстирольный каучук получается при совместной полимеризацией бутадиена (C_4H_6) и стирола ($CH_2=CH-C_6H_5$). Это самый распространенный каучук общего назначения.

СКИ — синтетический каучук изопреновый — продукт полимеризации изопрена (C_5H_8). Получение СКИ стало возможным в связи с применением новых видов катализаторов. По строению, химическим и физико-механическим свойствам СКИ близок к натуральному каучуку. Промышленностью выпускаются каучуки СКИ-3 и СКИ-ЗП, наиболее близкие по свойствам к НК; каучук СКИ-ЗД, предназначенный для получения электроизоляционных резин, СКИ-ЗВ — для вакуумной техники.

Резины общего назначения могут работать в среде воды, воздуха, слабых растворов кислот и щелочей. Интервал рабочих температур составляет от -35 до 130 °С. Из этих резин изготавливают шины, ремни, рукава, конвейерные ленты, изоляцию кабелей, различные резинотехнические изделия.

Резины специального назначения.

Специальные резины подразделяют на несколько видов: маслбензостойкие, теплостойкие, светоозоностойкие, износостойкие, электротехнические, стойкие к гидравлическим жидкостям.

Маслбензостойкие резины получают на основе каучуков хлоропренового (наирит), СКН и тиокола.

Наирит является отечественным хлоропреновым каучуком. Хлоропрену соответствует формула $CH_2=CCl-CH=CH_2$. Вулканизация может проводиться термообработкой даже без серы, так как под действием температуры каучук переходит в термостабильное состояние. Резины на основе наирита обладают высокой эластичностью, вибростойкостью, озоностойкостью, устойчивы к действию топлива и масел, хорошо сопротивляются тепловому старению. (Окисление каучука замедляется экранирующим действием хлора на двойные связи.)

По температуроустойчивости и морозостойкости (от -35 до -40 °С) они уступают как НК, так и другим СК. Электроизоляционные свойства резины на основе полярного наирита ниже, чем у резины на основе неполярных каучуков. (За рубежом полихлоропреновый каучук выпускается под названием неопрен, пербунан-С и др.).

СКН — бутадиеннитрильный каучук — продукт совместной полимеризации бутадиена с нитрилом акриловой кислоты — $CH_2-CH=CH-CH_2-CH_2-CHCN-$

Резины на основе СКН обладают высокой прочностью ($\sigma = 35$ МПа), хорошо сопротивляются истиранию, но по эластичности уступают резинам на основе НК, превосходят их по стойкости к старению и действию разбавленных кислот и щелочей. Резины могут работать в среде бензина, топлива, масел в интервале температур от -30 до 130 °С. Резины на основе СКН применяют для производства

ремней, конвейерных лент, рукавов, маслобензостойких резиновых деталей (уплотнительные прокладки, манжеты и т. п.).

Тиоколы – торговое название полисульфидных каучуков. Из смеси каучука с серой, наполнителями и другими веществами формуют нужные изделия и подвергают их нагреванию. При этих условиях атомы серы присоединяются к двойным связям макромолекул каучука и «сшивают» их, образуя дисульфидные «мостики». В результате образуется гигантская молекула, имеющая три измерения в пространстве — как бы длину, ширину и толщину. Полимер приобретает пространственную структуру. Если к каучуку добавить больше серы, чем нужно для образования резины, то при вулканизации линейные молекулы окажутся «сшитыми» в очень многих местах, и материал утратит эластичность, станет твёрдым — получится эбонит. До появления современных пластмасс эбонит считался одним из лучших изоляторов.

Полисульфидный каучук, или тиокол, образуется при взаимодействии галоидопроизводных углеводородов с многосернистыми соединениями щелочных металлов: ...—CH₂—CH₂—S₂—S₂— ... Тиокол вулканизуется перекисями. Присутствие в основной цепи макромолекулы серы придает каучуку полярность, вследствие чего он становится устойчивым к топливу и маслам, к действию кислорода, озона, солнечного света. Сера также сообщает тиоколу высокую газонепроницаемость (выше, чем у НК), поэтому тиокол — хороший герметизирующий материал.

Механические свойства резины на основе тиокола невысокие. Эластичность резин сохраняется при температуре от —40 до —60 °С. Теплостойкость не превышает 60—70 °С. Тиоколы новых марок работают при температуре до 130 °С.

Акрилатные каучуки — сополимеры эфиров акриловой (или метакриловой) кислоты с акрилонитрилом и другими полярными мономерами — можно отнести к маслобензостойким каучукам. Каучуки выпускают марок БАК-12, БАКХ-7, ЭАХ. Для получения высокопрочных резин вводят усиливающие наполнители. Достоинством акрилатных резин является стойкость к действию серосодержащих масел при высоких температурах; их широко применяют в автомобилестроении. Они стойки к действию кислорода, достаточно теплостойки, обладают адгезией к полимерам и металлам. Недостатками БАК являются малая эластичность, низкая морозостойкость, невысокая стойкость к воздействию; горячей воды и пара.

Износостойкие резины получают на основе полиуретановых каучуков СКУ. Полиуретановые каучуки обладают высокой прочностью, эластичностью, сопротивлением истиранию, маслобензостойкостью. В структуре каучука нет ненасыщенных связей, поэтому он стоек к кислороду и озону, его газонепроницаемость в 10—20 раз выше, чем газопроницаемость НК. Рабочие температуры резин на его основе составляют от —30 до 130 °С.

Уретановые резины стойки к воздействию радиации. Зарубежные названия уретановых каучуков — вулколлан, адипрен, джентан, урепан. Резины на основе СКУ применяют для автомобильных шин, конвейерных лент, обкладки труб и желобов для транспортирования абразивных материалов, обуви и др.

Механические свойства каучуков и резин могут быть охарактеризованы комплексом свойств.

К особенностям механических свойств каучуков и резин следует отнести:

- высокоэластический характер деформации каучуков;
- зависимость деформаций от их скорости и продолжительности действия деформирующего усилия, что проявляется в релаксационных процессах и гистерезисных явлениях;
- зависимость механических свойств каучуков от их предварительной обработки, температуры и воздействия различных немеханических факторов (света, озона, тепла и др.).

Различают деформационно-прочностные, фрикционные и другие специфические свойства каучуков и резин.

К основным **деформационно-прочностным свойствам** относятся: пластические и эластические свойства, прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, остаточное удлинение после разрыва, условные напряжения при заданном удлинении, условно-равновесный модуль, модуль эластичности, гистерезисные потери, сопротивление раздиру, твердость.

К **фрикционным свойствам** резин относится износостойкость, характеризующая сопротивление резин разрушению при трении, а также коэффициент трения.

К **специфическим свойствам** резин относятся, например, температура хрупкости, морозостойкость, теплостойкость, сопротивление старению.

Очень важным свойством резин является сопротивление старению (сохранение механических свойств) после воздействия света, озона, тепла и других факторов.

Механические свойства резин определяют в статических условиях, т. е. при постоянных нагрузках и деформациях, при относительно небольших скоростях нагружения (например, при испытании на разрыв), а также в динамических условиях, например, при многократных деформациях растяжения, сжатия, изгиба или сдвига. При этом особенно часто резины испытывают на усталостную выносливость и теплообразование при сжатии.

Усталостная выносливость характеризуется числом циклов деформаций, которое выдерживает резина до разрушения. Для сокращения продолжительности определения усталостной выносливости испытания проводят иногда в условиях концентрации напряжений, создаваемых путем дозированного прокола или применения образцов с канавкой.

Теплообразование при многократных деформациях сжатия определяется по изменению температуры образца резины в процессе испытания в заданном режиме (при заданном сжатии и заданной частоте деформаций).

Пластические и эластические свойства

Пластичностью называется способность материала легко деформироваться и сохранять форму после снятия деформирующей нагрузки. Иными словами, пластичность — это способность материала к необратимым деформациям.

Эластичностью называется способность материала легко деформироваться и восстанавливать свою первоначальную форму и размеры после снятия

деформирующей нагрузки, т. е. способность к значительным обратимым деформациям.

Эластическими деформациями, в отличие от упругих, называются такие обратимые деформации, которые характеризуются значительной величиной при относительно малых деформирующих усилиях (низкое значение модуля упругости).

Пластические и эластические свойства каучука проявляются одновременно; в зависимости от предшествующей обработки каучука каждое из них проявляется в большей или меньшей степени. Пластичность невулканизованного каучука постепенно снижается при вулканизации, а эластичность возрастает.

В зависимости от степени вулканизации соотношение этих свойств каучука постепенно изменяется. Для невулканизованных каучуков более характерным свойством является пластичность, а вулканизованные каучуки отличаются высокой эластичностью. Но при деформациях невулканизованного каучука наблюдается также частичное восстановление первоначальных размеров и формы, т. е. наблюдается некоторая эластичность, а при деформациях резины можно наблюдать некоторые исчезающие остаточные деформации.

Упругая деформация практически устанавливается мгновенно при приложении деформирующего усилия и также мгновенно исчезает после снятия нагрузки; обычно она составляет доли процента от общей деформации. Этот вид деформации обусловлен небольшим смещением атомов, изменением межатомных и межмолекулярных расстояний и небольшим изменением валентных углов.

Высокоэластическая деформация резин увеличивается во времени по мере действия деформирующей силы и достигает постепенно некоторого предельного (условно-равновесного) значения. Она так же, как и упругая деформация, обратима; при снятии нагрузки высокоэластическая деформация постепенно уменьшается, что приводит к эластическому восстановлению деформированного образца.

Высокоэластическая деформация, в отличие от упругой, характеризуется меньшей скоростью, так как связана с конформационными изменениями макромолекул каучука под действием внешней силы. При этом происходит частичное распрямление и ориентация макромолекул в направлении растяжения. Эти изменения не сопровождаются существенными нарушениями межатомных и межмолекулярных расстояний и происходят легко при небольших усилиях. После прекращения действия деформирующей силы вследствие теплового движения происходит дезориентация молекул и восстановление размеров образца.

Специфическая особенность механических свойств каучуков и резин связана с высокоэластической деформацией.

Пластическая деформация непрерывно возрастает при нагружении и полностью сохраняется при снятии нагрузки. Она характерна для невулканизованного каучука и резиновых смесей и связана с необратимым перемещением макромолекул друг относительно друга.

Скольжение молекул у вулканизованного каучука сильно затруднено наличием прочных связей между молекулами, и поэтому вулканизаты, не содержащие наполнители, почти полностью восстанавливаются после прекращения действия внешней силы. Наблюдаемые при испытании наполненных резин исчезающие деформации являются следствием нарушения

межмолекулярных связей, а также следствием нарушения связей между каучуком и компонентами, введенными в нее, например вследствие отрыва частиц ингредиентов от каучука. Неисчезающие остаточные деформации часто являются кажущимися вследствие малой скорости эластического восстановления, т. е. оказываются практически исчезающими в течение некоторого достаточно продолжительного времени.

Твердость резины

Твердость резины характеризуется сопротивлением вдавливанию в резину металлической иглы или шарика (индентора) под действием усилия сжатой пружины или под действием груза.

Для определения твердости резины применяются различные твердомеры. Часто для определения твердости резины используется твердомер ТМ-2 (типа Шора), который имеет притупленную иглу, связанную с пружиной, находящейся внутри прибора. Твердость определяется глубиной вдавливания иглы в образец под действием сжатой пружины при соприкосновении плоскости основания прибора с поверхностью образца (ГОСТ 263—75). Вдавливание иглы вызывает пропорциональное перемещение стрелки по шкале прибора. Максимальная твердость, соответствующая твердости стекла или металла, равна 100 условным единицам. Резина в зависимости от состава и степени вулканизации имеет твердость в пределах от 40 до 90 условных единиц. С увеличением содержания наполнителей и увеличением продолжительности вулканизации твердость повышается; смягчители (масла) снижают твердость резины.

Теплостойкость

О стабильности механических свойств резины при повышенных температурах судят по показателю ее теплостойкости. Испытания на теплостойкость производят при повышенной температуре (70 °С и выше) после прогрева образцов при температуре испытания в течение не более 15 мин (во избежание необратимых изменений) с последующим сопоставлением полученных результатов с результатами испытаний при нормальных условиях (23±2°С).

Количественной характеристикой теплостойкости эластомеров служит коэффициент теплостойкости, равный отношению значений прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и других показателей, определенных при повышенной температуре, к соответствующим показателям, определенным при нормальных условиях. Чем ниже показатели при повышенной температуре по сравнению с показателями при нормальных условиях, тем ниже коэффициент теплостойкости.

Полярные каучуки обладают пониженной теплостойкостью. Наполнители значительно повышают теплостойкость резин.

Износостойкость

Основным показателем износостойкости является истираемость и сопротивление истиранию, которые определяются в условиях качения с проскальзыванием (ГОСТ 12251—77) или в условиях скольжения по истирающей поверхности, обычно, как и в предыдущем случае, по шлифовальной шкурке (ГОСТ 426—77).

Истираемость (определяется как отношение уменьшения объема образца при истирании к работе, затраченной на истирание, и выражается в мЗ/МДж [см³/(кВт(ч))]. Сопротивление истиранию (определяется как отношение затраченной работы на истирание к уменьшению объема образца при истирании и выражается в МДж/мЗ [см³/(кВт(ч))].

Истирание кольцевых образцов при качении с проскальзыванием более соответствует условиям износа протекторов шин при эксплуатации и поэтому применяется при испытании на износостойкость протекторных резин.

Теплообразование при многократном сжатии

Теплообразование резины при многократном сжатии цилиндрических образцов характеризуется температурой, развивающейся в образце вследствие внутреннего трения (или повышением температуры при испытании).

Морозостойкость резины

Морозостойкость—способность резины сохранять высокоэластические свойства при пониженных температурах. Свойства резин при пониженных температурах характеризуются коэффициентом морозостойкости при растяжении, температурой хрупкости и температурой механического стеклования.

Коэффициент морозостойкости при растяжении (ГОСТ 408—66) представляет собой отношение удлинения образца при пониженной температуре к удлинению его (равному 100%) при температуре $23\pm 2^\circ\text{C}$ под действием той же нагрузки.

Резина считается морозостойкой при данной температуре, если коэффициент морозостойкости выше 0,1.

Температура хрупкости $T_{\text{хр}}$ —максимальная минусовая температура, при которой консольно закрепленный образец резины разрушается или дает трещину при изгибе под действием удара! (ГОСТ 7912—74). Температура хрупкости резин зависит от полярности и гибкости макромолекул, с повышением гибкости молекулярных цепей она понижается.

Температурой механического стеклования называется температура, при которой каучук или резина теряют способность к высокоэластическим деформациям.

По ГОСТ 12254—66 этот показатель определяется на образцах, замороженных при температуре ниже температуры стеклования. Образец резины цилиндрической формы нагружают (после предварительного замораживания) и затем медленно размораживают со скоростью 1°C в минуту и находят температуру, при которой деформация образца начинает резко возрастать.

Применение резины.

Резиновые изделия находят самое широкое применение во всех отраслях народного хозяйства. Ассортимент резиновых изделий исчисляется в настоящее время десятками тысяч наименований. Основное применение резина находит в производстве шин.

Кроме шин, в автомобиле насчитывается около 200 самых различных резиновых деталей: шланги, ремни, прокладки, втулки, муфты, буфера, мембраны, манжеты и т. д.

Резина обладает высокими электроизоляционными свойствами, поэтому ее широко применяют для изоляции кабелей, проводов, магнето, защитных средств — перчаток, галош, ковриков.