

23. Резины

Резина является продуктом химической реакции (вулканизации) натуральных и синтетических каучуков. Сырьем для синтетических каучуков являются нефть, нефтепродукты, природный газ, древесина и др.

Кроме того, в состав резин входят:

Наполнители уменьшают расход каучука, улучшают эксплуатационные свойства изделий. Наполнители подразделяют на порошкообразные (сажа, тальк, мел и др.) и ткани (хлопчатобумажные, шелковые и др.). Для повышения прочности изделия армируют стальной проволокой или сеткой, а также капроновой тканью.

Мягчители (парафин, стеариновая кислота, канифоль и др.) служат для облегчения процесса смешивания резиновой смеси и придания резине мягкости и морозоустойчивости.

Красители (охра, ультрамарин и др.) вводят в смесь в количестве до 10 % от массы каучука.

Главным исходным компонентом резины, придающим ей высокие эластичные свойства, является каучук. Натуральный каучук получают коагуляцией латекса (млечного сока) каучуконосных деревьев, растущих в Бразилии, Юго-Восточной Азии, на Малайском архипелаге. Синтетические каучуки получают методами полимеризации.

Каучуки являются полимерами с линейной структурой. При вулканизации они превращаются в высокоэластичные редкосетчатые материалы – резины. В качестве вулканизирующего вещества обычно используют серу. Процесс вулканизации различают горячий и холодным. Количество серы определяет эластичность резиновых изделий. Мягкие резины – 1-3 % S; твердые резины (эбонит) – до 30 % S.

Резиновые изделия часто армируют тканями или металлической сеткой. Для улучшения адгезии металлической арматуры к резине на поверхность металла наносят клеющую пленку.

Резина обладает следующими высокими свойствами: высокая эластичность, упругая деформация, высокую упругость и сопротивляемость разрыву, стойкость к действию активных химических веществ, малая водо- и газопроницаемость, хорошие диэлектрические свойства.

Совокупность химических, физических и механических свойств позволяет использовать резиновые материалы для амортизации, демпфирования, уплотнения, герметизации, химической защиты деталей машин. При производстве тары для хранения масла и горючего, различных трубопроводов (шлангов), для изготовления покрышек и камер колес автотранспорта, декоративных изделий и т.д. Номенклатура резиновых изделий чрезвычайно разнообразна.

В зависимости от условий эксплуатации различают резины общего и специального назначения.

Резины общего назначения применяют для изготовления камер и шин, ремней, транспортных лент, рукавов, изоляции кабелей и проводов, производства товаров народного потребления и др.

Из резин специального назначения различают бензомаслостойкие, морозостойкие, теплостойкие, стойкие к действию агрессивных сред. Нижней границей рабочих температур резин специального назначения является температура -80°C , резин общего назначения – до $-35\dots-50^{\circ}\text{C}$.

24.1 Технологические способы изготовления резиновых изделий

Подготовка резиновой смеси. Процесс заключается в смешивании входящих в смесь компонентов. Каучук переводят в пластическое состояние с помощью подогретых до $40-50^{\circ}\text{C}$ вальцов, что позволяет его легко смешивать с другими компонентами.

Смесь смешивают в червячных или валковых смесителях до получения однородной массы. Первым в смесь вводят противостаритель, последним – вулканизатор.

Полученную готовую смесь перерабатывают в изделие с использованием давления.

Каландрирование. Этот процесс применяют для получения резиновой смеси в виде листов и лент, прорезиненных лент. Этот процесс выполняют на многовалковых машинах – каландрах. Полученные листы резины, сматывают в рулон, пересыпая ее тальком или мелом во избежание слипания.

Непрерывное выдавливание. Этот способ применяют для получения труб, прутков, профилей различного сечения. Изделия непрерывным выдавливанием изготавливают на прессах червячного типа. Таким способом покрывают резиной металлическую проволоку.

Прессование. Этим способом получают фасонные изделия (манжеты, уплотнительные кольца, клиновые ремни и др.). Прессуют в металлических формах в горячем или холодном состоянии. При горячем прессовании резиновую смесь закладывают в горячую пресс-форму и прессуют на гидравлических прессах с обогреваемыми плитами при температуре – $140\dots155^{\circ}\text{C}$. При прессовании одновременно происходит процесс вулканизации и формообразования.

Холодным прессованием получают изделия из эбонитовых смесей (корпуса аккумуляторов батарей, детали для химической промышленности и т.д.). После прессования заготовки отправляют на вулканизацию.

Литье под давлением. Этим способом получают изделия сложной формы. Под давлением резиновая смесь при температуре $80\dots120^{\circ}\text{C}$ поступает через литниковое отверстие в литейную форму.

Вулканизация является завершающей операцией при изготовлении резиновых изделий.

25 Стекло

Стекло – это однородное аморфное вещество, получаемое при затвердевании расплава оксидов. В составе стекла могут присутствовать

оксиды трех типов: *стеклообразующие, модифицирующие и промежуточные.*

Стеклообразующими являются оксиды кремния, бора, фосфора, германия и мышьяка. К модифицирующим оксидам, введение которых понижает температуру плавления стекла и существенно меняет его свойства, относятся оксиды щелочных (Na, K) и щелочноземельных (Ca, Mg, Ba) металлов. Промежуточными являются оксиды алюминия, свинца, титана, железа. Они могут замещать часть стеклообразующих оксидов. Стеклообразующий каркас стекла представляет собой непрерывную пространственную решетку, в узлах которой расположены ионы, атомы или группировки атомов (*слайд*). Химический состав стекла можно изменять в широких пределах. Поэтому и свойства стекла могут быть различными.

По химическому составу в зависимости от природы стеклообразующих оксидов различают силикатное, алюмосиликатное, боросиликатное, алюмоборосиликатное и другие виды стекла.

В зависимости от содержания модификаторов стекло может быть щелочным или бесщелочным.

По назначению различают строительное (оконное, стеклоблоки), бытовое (стеклотара, посуда) техническое (оптическое, электротехническое, химическое и др.) стекло.

Структура и свойства стекла определяют его химическим составом, условиями варки, охлаждения и обработки.

Стекло – термопластичный материал, при нагреве оно постепенно размягчается и переходит в жидкость. Плавление происходит в некотором температурном интервале, величина которого зависит от химического состава стекла. Ниже температуры стеклования стекло приобретает хрупкость. Для обычного силикатного стекла она составляет 425-600 °С. Выше температуры плавления стекло становится жидкостью. При этих температурах стекломасса перерабатывается в изделие.

Плотность стекла составляет 2,2-8,0 г/см³. Стекло высокой плотности содержит значительные количества оксидов свинца и бария.

Стекло – жесткий. Твердый, но очень хрупкий материал. Стекло хорошо сопротивляется сжатию, но характеризуется низким временным сопротивлением ему при испытаниях на растяжение и изгиб. Более прочным является бесщелочное и кварцевое стекло.

Механические свойства стекла повышаются при термической и химической обработке. Термическая обработка стекла состоит в нагреве до температур, близких к точке размягчения, и быстром равномерном охлаждении поверхности в потоке воздуха или в масле. При этом в поверхностных слоях возникают напряжения сжатия, и прочность стекла возрастает в 2-4 раза. Для изготовления приборов, работающих при повышенном давлении, применяют безосколочное стекло – *триплекс*.

Триплекс представляет собой комбинированное стекло, состоящее из двух и более закаленных слоев, склеенных прозрачной эластичной пленкой.

Химическая обработка состоит в травлении поверхностного слоя раствором плавиковой кислоты с уничтожением поверхностных дефектов. Еще больший эффект достигается при комбинированной химико-термической обработке.

Важнейшим свойством стекла является прозрачность в диапазоне длин волн видимого света. Обычное листовое стекло пропускает до 90 %, а отражает около 8 % и поглощает около 1 % видимого света. Ультрафиолетовые лучи почти полностью поглощаются оконным стеклом.

Стекло имеет высокую химическую стойкость в агрессивных средах (за исключением плавиковой кислоты и щелочей). Вода постепенно разрушает стекло вследствие образования щелочных растворов. Чем выше температура и концентрация щелочных оксидов в стекле, тем сильнее проявляется действие воды.

Стекло, как технический материал широко используется в разных областях техники и народного хозяйства. Это объясняется благоприятным сочетанием физико-химических и механических свойств, возможностью изменять эти свойства в широких пределах в зависимости от состава стекла и способов термического воздействия, а также способностью стекла легко поддаваться разным способам горячей и холодной обработки.

1. Кварцевое стекло, состоящее практически из чистого кремнезема (99 % SiO_2), в зависимости от способа получения бывает двух видов: оптически прозрачное и непрозрачное. Кварцевое стекло отличается от всех известных стекол высокими физико-химическими свойствами: высокой жаростойкостью (1400 °C), низким температурным коэффициентом линейного расширения, высокой термической (выдерживает перепад температур 800-1000 °C) и химической стойкостью, особенно к действию кислот (кроме плавиковой) и воды. Кварцевое стекло имеет высокие диэлектрические характеристики, прозрачно в видимой, ультрафиолетовой и частично инфракрасной областях. Оно применяется для изготовления тиглей, термопар, электровакуумных изделий, химически стойкой тары, труб, лабораторной посуды. Для защиты деталей от коррозии при температурах 500-600 °C в машиностроении применяют стеклоэмали.

2. Пеностекло получают вспениванием жидкой стекольной массы при высокой температуре за счет введения газотвердых веществ – измельченного известняка, мела, угля. Пеностекло имеет малую плотность, низкую теплопроводность и характеризуется высоким звукопоглощением. Это негорючий, термостойкий и химически стойкий материал (стеклообой).

3. Стеклокристаллические материалы (ситаллы) получают из стекла путем его полной или частичной кристаллизации. Название «ситаллы» образовано из слов «стекло» и «кристаллы». Ситаллы иногда называют стеклокерамикой. Содержание кристаллической фазы в ситаллах может составлять до 95 %. Размер кристаллов обычно не превышает 1-2 мкм. Ситаллы – плотные, непрозрачные, газонепроницаемые, жесткие и твердые материалы. Их механическая прочность в 2-3 раза выше, чем прочность стекла. Они хорошо сопротивляются износу. Сочетание низкого

температурного коэффициента линейного расширения и высокой механической прочности придает им высокую термостойкость. Ситаллы характеризуются высокой химической стойкостью к действию кислот и щелочей и не подвержены коррозии при нагреве до высоких температур. Ситаллы совершенно не поглощают влагу.

Они находят широкое применение в машиностроении. Из них изготавливают подшипники скольжения, работающие без смазки при температуре до 550°C , поршни и детали выхлопа двигателей внутреннего сгорания, химическую аппаратуру, лопасти насосов и т.д. Ситаллы используются в качестве жаро- и износостойких эмалей для защиты металлических деталей ($800-900^{\circ}\text{C}$).

4. Оптическое стекло. Оптическое стекло — прозрачное стекло специального состава, используемое для изготовления различных деталей оптических приборов. От обычного технического стекла отличается особенно высокой прозрачностью, чистотой, бесцветностью, однородностью, а также строго нормированными преломляющей способностью, дисперсией, в необходимых случаях - цветом. Выполнение всех этих требований значительно усложняет и удорожает производство оптического стекла.

Основные свойства оптического стекла характеризуются показателем преломления, средней дисперсией и коэффициентом дисперсии. В отдельных случаях для характеристики оптических стёкол используется частные дисперсии и относительные частные дисперсии.

С XIX века и до недавнего времени для характеристики оптических стёкол использовался *показатель преломления* n_D , определяемый для жёлтой спектральной D-линии натрия ($\lambda=589,3$ нм).

Однако это не одиночная линия, а пара: так называемый «натриевый дублет», что не могло не сказаться на точности измерений. Поэтому сейчас в качестве главного показателя преломления (n_λ) принимают его значение либо для жёлтой d-линии гелия с $\lambda=587,56$ нм, либо для жёлто-зелёной e-линии ртути с $\lambda=546,07$ нм.

В настоящее время достигнутые пределы значений промышленных оптических стёкол составляют примерно $1,43 — 2,17$.

Средняя дисперсия — определяется, как разность показателей преломления n_F для синей линии спектра $\lambda=488,1$ нм и n_C для красной линии спектра с $\lambda=656,3$ нм. Величина средней дисперсии представляется как $(n_F - n_C) \cdot 10^5$ и лежит в диапазоне $639 — 3178$.

Коэффициент дисперсии (v_λ) — задаётся отношением разности показателя преломления n_λ без единицы к средней дисперсии.

Ранее определялось выражением, включающим показатель преломления n_D для жёлтой спектральной линии натрия. В настоящее время основными вариантом коэффициента дисперсии является:

$$v_d = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$$

где средняя дисперсия определяется, как разность показателей преломления для голубой (F) и красной (C) линий кадмия.

В настоящее время значения для промышленных оптических стёкол находятся в пределах от 17 до 95.

В основу исторически сложившейся классификации оптических стёкол легло общее представление о связи между химическим составом и оптическими постоянными. До работ Шотта оптические стёкла состояли почти исключительно из кремнезёма в соединении с окислами натрия, калия, кальция и свинца. Для таких стёкол существует функциональная зависимость между показателями преломления n и коэффициентами средней дисперсии ν , что и было отражено в так называемой диаграмме Аббе. На этой диаграмме бесцветные оптические стёкла располагаются в виде широкой области вытянутой от нижнего левого угла диаграммы к её правому верхнему углу. Таким образом, можно было увидеть взаимосвязь изменения двух основных оптических характеристик с химическим составом оптических стёкол. Причём, с возрастанием показателя преломления, коэффициент дисперсии, как правило, уменьшался.

В связи с этим были выделены два основных типа оптических стёкол: кроны (стёкла с низким показателем преломления и высокими значениями коэффициента дисперсии) и флинтны (стёкла с низкими значениями коэффициента дисперсии и высоким показателем преломления). При этом к группе кронов относились натриево-силикатные стекла, а к группе флинтнов — стёкла, содержащие свинец.

В дальнейшем, в связи с ростом числа оптических стёкол, потребовалось делить диаграмму Аббе на большее число участков, соответствующих новым типам. Так, от кронов отделились лёгкие, тяжёлые и сверхтяжёлые кроны (ЛК, ТК, СТК), а от флинтнов — лёгкие, тяжёлые и сверхтяжёлые флинтны (ЛФ, ТФ, СТФ). К тому же, между лёгкими кронами и лёгкими флинтами появилась группа кронфлинтнов.

Появились новые типы стёкол, как на основе несиликатных стеклообразователей (боратные, фосфатные, фторидные и др.), так и включающие новые компоненты (окислы лантана, тантала, титана). Такие типы часто обозначаются с применением названий химических элементов, окислы которых и придают стёклам специфические свойства.

Использование подобных стёкол, для которых характерны иные сочетания главного показателя преломления и коэффициента дисперсии, существенно расширили область занимаемую оптическими стёклами на диаграмме Аббе. К тому же, связь между уменьшением коэффициента дисперсии и возрастанием показателя преломления стала менее заметной.

Варка оптического стекла производится из шихты в специальных огнеупорных горшках, помещаемых в стекловаренную печь. В составе шихты может быть до 40 % стеклобоя того же состава, что и варящееся стекло. Процесс варки длится около 24 часов. Нагрев производится, как правило, с помощью водородных горелок, при этом температура в печи достигает 1500 °С. В процессе варки стекломассу непрерывно перемешивают

керамической мешалкой для достижения однородного состояния и несколько раз берут пробу для контроля качества. Одним из этапов варки является осветление. На этом этапе в стекломассе выделяется большое количество газов из веществ-осветлителей, добавляемых в шихту. Образующиеся крупные пузыри быстро поднимаются к поверхности, захватывая по пути более мелкие, которые в любом случае образуются при варке. По окончании плавки стекла горшок извлекается из печи и подвергается замедленному охлаждению, длящемуся 6-8 дней. Вследствие неравномерности остывания массы в ней образуются натяжения, которые вызывают растрескивание стекла на большое количество кусков.

После остывания куски стекла сортируются по размерам и качеству, затем годные отправляются для дальнейшей обработки. В целях сокращения времени на механическую обработку оптические детали изготавливаются не из обычных кусков стекла, полученных после варки, и из специальных прессованных плиток или заготовок. Во избежание натяжений, вызываемых неравномерным охлаждением массы, полученные таким способом заготовки, нагревают до 500 °С и затем подвергают исключительно медленному охлаждению в электрических печах, так называемому отжигу. Если при этом температура упадет резко, в стекле возникнут натяжения, которые приведут к появлению анизотропии. После отжига получившуюся заготовку исследуют с помощью оптических приборов контроля качества и составляют карту дефектов, на которой указывают размеры, местоположение и характер пороков стекла.

Обычно, руководствуясь картой дефектов, заготовку распиливают алмазными пилами на более мелкие прямоугольные или вырезают из нее цилиндры с помощью круговых пил. Получающимся заготовкам стараются придать форму, максимально приближенную к форме будущего оптического изделия с небольшим запасом. Также достаточно часто прямоугольные заготовки нагревают до состояния пластической деформации и прессованием получают из них изделия формы, близкой к требуемой. Затем эти заготовки закрепляют в блоки (как правило, из гипса) и шлифуют. Шлифование включает в себя несколько стадий; на каждой из последующей используют все более мелкие абразивные зерна. После каждой стадии шлифования стекло промывают. После того, как стекло отшлифовано, заготовку полируют и затем контролируют его форму (фигуру). Полирование стекла является длительным физико-химическим процессом, который длится до 3-х суток. После полирования получается готовая рабочая поверхность изделия, готовая к использованию. Эту поверхность защищают, извлекают заготовку из блока и вновь собирают блок, но заготовки крепят другой стороной кверху и аналогично шлифуют и полируют другие рабочие поверхности.

После полирования производится контроль качества поверхности стекла и затем для улучшения характеристик изделия может быть произведено просветление оптики путем нанесения тонких прозрачных плёнок, как правило, диэлектрических. Эти плёнки улучшают оптические

характеристики и могут улучшать механические, например, защищать стекло от помутнения при длительном нахождении во влажной атмосфере.