

**ВЛИЯНИЕ МЕРКАПТАНОВ НА ПЛАСТИЧНОСТЬ КАУЧУКА
СКМС-30РП**

В. Д. БОГОСЛОВСКИЙ, А. С. МАНУШКИНА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр ХТФ)

Алифатические меркаптаны и диалкилксантогендисульфиды — наиболее распространенные регуляторы пластичности сополимерных бутадиеновых каучуков эмульсионной полимеризации. Регулирующая активность меркаптанов и ксантогендисульфидов определялась при эмульсионной сополимеризации бутадиена со стиролом [1, 2, 3].

У отечественных бутадиен- α -метилстирольных каучуков марки СКМС пластичность регулируется как ксантогендисульфидами, так и меркаптанами. При сополимеризации бутадиена со стиролом или α -метилстиролом степень конверсии мономеров в каучук ограничивается качеством получаемого сополимера и обычно не превышает 55—65%. Необходимость выделения и возврата в производство непрореагировавших мономеров значительно усложняет технологию получения каучука и удорожает его производство.

Целью работы было на примере сополимеризации дивинила с α -метилстиролом по рецепту СКМС-30 РП исследовать сравнительную реакционную способность некоторых меркаптанов и их комбинаций как регуляторов пластичности каучука, в зависимости от величины углеводородного радикала, проверить возможность увеличения конверсии мономеров без ухудшения физико-механических показателей каучука, путем рационального подбора регуляторов пластичности полимера или их комбинации.

Полимеризация дивинила с α -метилстиролом в эмульсии проводилась в бутылках в водяном термостате при 50°С по рецепту, принятому для получения каучука марки СКМС-30 РП. Соотношение мономеров 68 : 32 по весу. Эмульгатор — натриевое мыло синтетических жирных кислот и лейканол для стабилизации латекса. Инициатор — персульфат калия. Дозировка регулятора 0,2—0,3 в. ч. на 100 весовых частей мономеров. Отношение водной фазы к углеводородной 1 : 1. Избыточная щелочность эмульсии не выше 0,03 в. ч. едкого натра на 100 в. ч. мономеров. Полимеризационная шихта готовилась из технических компонентов, применяемых в производстве. Регулятор растворялся в α -метилстироле и вводился в полимеризационную шихту однократно при нулевой конверсии мономеров (перед началом полимеризации).

Полимеризация при 50°С проводилась в течение 15—18 часов. Глубина конверсии мономеров в полимер контролировалась по сухому остатку.

Латекс стабилизировался неозоном Д (фенил-β-нафтиламином) и дегазировался (отделялся непрореагировавший дивинил). α-метилстирол, неступивший в полимеризацию, отделялся отгонкой.

Отогнанный латекс коагулировался. Коагулюм промывался. Получающийся каучук высушивался. У высушенного каучука определялись физико-механические характеристики по стандартным методикам, принятым на заводах СК.

При опытных полимеризациях дозировки регулятора брались эквивалентными количеству регулятора в стандартном рецепте. За стандартный был взят рецепт получения каучука марки СКМС-30 РП с регулятором дипроксидом (диизопропил-ксантогендисульфидом) в дозировке 0,3 в. ч. на 100 в. ч. мономеров.

Активность меркаптанов или их комбинаций как регуляторов пластичности, а следовательно, и среднего молекулярного веса и свойств каучука, определялась путем сравнения физико-механических характеристик опытных каучуков и их вулканизатов с физико-механическими характеристиками сополимера, полученного в присутствии 0,3 в. ч. третичного-додецилмеркаптана на 100 в. ч. смеси мономеров.

Испытанный в опытных полимеризациях импортный третичный додецилмеркаптан имел удельный вес 0,8604, $n = 1,4650$, содержание серы 15,2% (теоретически — 15,85%) [1]. Температуры кипения остальных испытанных меркаптанов были следующими:

н-гексилмеркаптан 174—176° С;
н-октилмеркаптан 198—200° С, 98—100° С (22 мм);
н-нонилмеркаптан 220—222° С, 98—100° С (15 мм);
н-децилмеркаптан 88—90° С (2 мм), 96—97° С (5 мм).

Каучук СКМС-30 РП должен удовлетворять следующим нормам физико-механических показателей:

Твердость по Дефо для каучука I группы	225—375;
„ „ II группы	376—526;
„ „ III группы	526—700.

Прочность на разрыв, кг/см² для каучука I группы н/м 210;
„ „ II группы н/м 220;

Относительное удлинение, % н/м 500;

Остаточное удлинение, % н/б 28;

Эластичность по Шобу, % н/м 32.

Кроме того, в каучуке СКМС-30 РП нормируются: содержание солей двухвалентного железа, содержание противостарителя неозона Д, зольность, влажность, а также содержание свободных и связанных жирных кислот. По этим химическим показателям каучуки опытных полимеризаций не отличались от стандартного — серийного.

Физико-механические характеристики каучуков и вулканизатов на их основе, полученных в результате опытных полимеризаций, сравнивались с нормами тех же показателей для серийного каучука, а по результатам судили об эффективности исследованных регуляторов.

Установлено, что испытанные меркаптаны оказывают сильное регулирующее действие на пластичность и свойства дивинил-α-метилстирольного каучука эмульсионной полимеризации.

Процесс полимеризации в шихте с н-децилмеркаптаном и третичным-додецилмеркаптаном проходит быстрее, чем в случае применения в качестве регулятора меркаптана с меньшим числом углеродных атомов (табл. 1).

Для достижения необходимой степени конверсии мономеров в полимер в системе, регулируемой меркаптанами, требуется меньшее время полимеризации по сравнению с системой, регулируемой дипроксидом. При этом свойства получающихся каучуков примерно одинаковы. В при-

сутствии третичного-додецилмеркаптана как регулятора конверсия мономеров достигает 70% за 15 часов полимеризации. Твердость каучука по Дефо 680/38. При применении же в качестве регулятора полимеризации дипроксид (диизопропилксантогендисульфида), конверсия мономеров за 18 часов полимеризации достигает лишь 59%, а твердость каучука по Дефо возрастает до 1100/39.

Таблица I

Скорость опытных полимеризаций в присутствии различных регуляторов

Регулятор	Дозировка, в. ч. на 100 в. ч. мономеров	Конверсия мономеров в полимер, %					
		Время полимеризации, часы					
		3	6	9	12	15	18
н-октилмеркаптан	0,22	6,2	15,0	24,5	34,0	42,0	54,0
н-децилмеркаптан	0,26	7,8	20,8	36,5	49,5	64,0	77,5
третичный-додецилмеркаптан	0,30	9,2	23,0	41,0	55,2	70,0	86,8

Регулирующая активность меркаптанов увеличивается с увеличением числа атомов углерода в углеводородной части молекулы (табл. 2).

При увеличении дозировок меркаптана в полимеризационную шихту наблюдается рост скорости полимеризации (конверсии мономеров) и увеличение пластичности каучука, т. е. снижение твердости по Дефо (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость конверсии мономеров и твердости сополимера дивинила с α -метилстиролом в зависимости от дозировки регулятора — третичного додецилмеркаптана в полимеризационной шихте. Время полимеризации 18 часов

Дозировка регулятора, в. ч. на 100 в. ч. мономеров	Конверсия мономеров, %	Твердость сополимера, по Дефо
0,20	58,0	960/38
0,22	60,0	960/38
0,24	62,3	680/33
0,26	64,5	900/30
0,28	66,5	560/33
0,30	68,7	450/25
0,32	70,6	320/19
0,34	71,5	250/28

Стандартный рецепт — регулятор дипроксид. Полимеризация 18 часов

0,30	59,5	1100/39
------	------	---------

В комбинации между собой меркаптаны — более эффективные регуляторы пластичности и свойств дивинил- α -метилстирольного каучука

Таблица 2

Физико-механические характеристики каучуков, полученные опытными сополимеризациями дивинила с -метилстиролом в присутствии различных регуляторов и вулканизаторов на их основе. Время сополимеризации 18 часов. Вулканизация 100 минут при 143°C

Регулятор	Дозировка регулятора, в. ч. на 100 в. ч. мономеров	Конверсия мономеров в полимер, %	Твердость по Дефо	Прочность на разрыв, кг/см ²	Относительное удлинение, %	Остаточное удлинение, %	Эластичность по Шобу, %
н-гексилмеркаптан	0,18	55	3600/50	294	575	20	38
н-октилмеркаптан	0,22	59	2600/50	277	527	12	36
н-нонилмеркаптан	0,24	72	3200/49	274	584	9	36
н-децилмеркаптан	0,26	77,5	1580/34	263	477	7	36
третичный-додецилмеркаптан	0,30	86,8	680/33	234	440	18	31
третичный-додецилмеркаптан+ н-децилмеркаптан	0,30+ 0,26	71,5	350/36	242	620	25	26
третичный-додецилмеркаптан+ н-октилмеркаптан	0,30+ 0,22	59	420/36	210	600	24	28
третичный-додецилмеркаптан+ н-гексилмеркаптан	0,30+ 0,18	59	330/39	213	567	22	26

(табл. 2). Дозировки различных меркаптанов в комбинациях требуют дальнейших уточнений.

Применяя эффективные комбинации регуляторов — меркаптанов в рецептах эмульсионной сополимеризации дивинила с α -метилстиролом, можно получать каучук с высокими физико-механическими свойствами при повышенной конверсии мономеров в полимер.

Проведенные опытные полимеризации и определения физико-механических характеристик полимеров показывают возможность применения меркаптанов как регуляторов при получении каучука СКМС-30 РП. При этом водная фаза полимеризационной шихты не должна содержать свободной щелочи больше 0,03 в. ч. на 100 в. ч. мономеров, во избежание превращения активного регулятора в менее активный меркаптид.

С увеличением числа углеродных атомов в углеводородной части молекулы регулятора — меркаптана возрастает пластичность полимера. Твердость по Дефо снижается. Из числа исследованных регуляторов наиболее активен третичный-додecilмеркаптан. Дальнейшее увеличение эффективности регулирования возможно путем применения комбинации меркаптанов.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Morton, R. V. V. Nicholls. *Canadian Journal of Research*. 25, 2, 158—182, 1947.
 2. S. M. Kolthoff, W. K. Harris. *J. of Polymer Science*. 2, 1, 49—71, 1947.
 3. V. Vaclavek. *Chemicky Prumsyl*. 10, 6, 327—331, 1960.
-