

## ПОЛУЧЕНИЕ ЭМУЛЬСИОННОГО СОПОЛИМЕРА ХЛОРОПРЕНА С ИЗОПРЕНОМ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ЕГО ВУЛКАНИЗАЦИИ

В. Д. БОГОСЛОВСКИЙ, Н. Ф. АНТЮФЕЕВА

(Представлена научно-методическим семинаром органических кафедр)

Хлоропреновый каучук придает вулканизатам ряд ценных эксплуатационных свойств, делающих его незаменимым для изготовления многих резино-технических изделий. Новые марки хлоропренового каучука выпускаются на основе сополимеров хлоропрена с нитрилом акриловой кислоты, изопреном, стиролом [1].

Задачи работы: получить продукт совместной полимеризации хлоропрена с изопреном в эмульсии в присутствии различных органических сульфидов как регуляторов пластичности каучука; свулканизовать опытные образцы каучука в присутствии различных ускорителей вулканизации; определить физико-механические свойства вулканизатов; сделать вывод о сравнительной реакционной активности исследованных органических сульфидов в качестве регуляторов пластичности каучука при эмульсионной сополимеризации хлоропрена с изопреном и ускорителей вулканизации сополимерного хлоропренового каучука; выявить и отметить отличие в вулканизации и свойствах вулканизатов опытного хлоропренового каучука и серийного наирита-хлоропренового каучука, регулируемого серой.

Опыты по полимеризации проводились при соотношении мономеров 20:1 по весу в эмульсионной шихте по рецепту наирита. Сера заменена на соответствующий органический сульфид или их комбинацию. Ход полимеризации контролируется по возрастанию удельного веса латекса. Полимеризация прерывалась водным раствором диэтилдитиокарбамата натрия. Для стабилизации полимера по окончании полимеризации в латекс вводилась водная эмульсия растворов неозона Д (фенил-β-нафтиламина) и тиурама Д (тетраметилтиурамдисульфида) в бензоле или эмульсия бензольного раствора П-23 (дитретичный бутилфенола). Полимер выделялся методом зернистой коагуляции. После сушки и вальцевания в течение 5 минут определялась пластичность каучука по стандартной методике [4].

Проведено три опыта по получению сополимера хлоропрена с изопреном в присутствии одного регулятора пластичности каучука-третичного додецилмеркаптана и комбинации регуляторов: н-гептилмеркаптана с ди-н-гептилксантогендисульфидом и н-нонилмеркаптана с н-гексилмеркаптаном.

Наиболее активным из испытанных регулятором пластичности сополимера оказалась комбинация меркаптанов. Пластичность каучука, полученная в присутствии этой комбинации, наиболее высокая — 0,69.

№ сополимера	Регулятор и его дозировка, % от веса мономеров	Пластичность каучука по Карреру
	комбинация:	
1.	н-гептилмеркаптана — 0,26 и ди-н-гептилксантогендисульфид — 0,38	0,27
2.	третичный додецилмеркаптан — 0,80	0,57
	комбинация:	
3.	н-нонилмеркаптан — 0,32 и н-гексилмеркаптан — 0,23	0,69

Дозировки комбинаций регуляторов были эквимолекулярны 0,8% (считая на мономеры) дозировке третичного додецилмеркаптана.

Действие органических сульфидов на процесс вулканизации сополимера хлоропрена с изопреном изучалось путем сравнения физико-механических показателей вулканизатов опытных резин, содержащих добавку вещества, влияющего на вулканизацию, с теми же показателями стандартной смеси, содержащей только окись магния и окись цинка, вулканизованной при той же температуре 143°C и такое же время. Смеси вулканизовались в прессе. Аналогичной методикой пользовались и другие исследователи.

Для более четкого выявления особенностей действия добавок исследуемых органических сульфидов на вулканизацию сополимера хлоропрена с изопреном, исследуемые вещества вводились в дозировках от 2,0 до 5,0% на каучук. В работах других авторов вещества, влияющие на вулканизацию хлоропренового каучука, испытывались в дозировках 0,10—2,0% на каучук [2, 3].

За основу был взят рецепт стандартной смеси на хлоропреновом каучуке:

Каучук	— 100 в. ч.
Белила цинковые	— 5 в. ч.
Окись магния	— 7 в. ч.
<b>Всего</b>	<b>— 112 в. ч.</b>

Органические сульфиды, их соли и другие добавки, отличающие опытные резиновые смеси от стандартной, вводились в каучук одновременно с окисью магния.

Режим смешения стандартной и опытных резин на лабораторных вальцах при температуре валков 25—30°C:

Вальцевание сополимера	— 7 мин
Введение окиси магния и (до- бавок)	— 4 мин
Введение окиси цинка	— 4 мин
<b>Всего</b>	<b>— 15 мин</b>

Дозировки добавок к стандартной смеси сополимера приведены в табл. 1.

Результаты физико-механических испытаний опытных резин и их вулканизатов приведены в табл. 2.

Физико-механические показатели вулканизата стандартной смеси на серийном наирите (регулирование серой) были следующими: прочность 228 кг/см<sup>2</sup>; относительное удлинение 840%; твердость по Шору 46; эластичность по Шобу 28—30.

Анализ результатов, приведенных в таблицах, показывает, что лучше всего повышают пластичность сополимерного хлоропренового каучука комбинация н-нонилмеркаптана с н-гексилмеркаптаном и третичный додецилмеркаптан. Применение комбинации н-гептилмеркаптана с ди-н-гептилксантогендисульфидом менее эффективно.

Таблица 1

Органические сульфиды, их соли и другие добавки в стандартную резиновую смесь  
на сополимерном хлоропреновом каучуке

№ сополимера	Шифр смеси	Наименование добавки	Дозировка, % на каучук
2	Н-1		
»	Н-2	Альтакс (бензотиазолдисульфид)	2,0
»	Н-3	Пятисернистая сурьма	5,0
»	Н-4	Продукт окисления каптакса (меркаптобензотиазола) и ксантогената высших спиртов	2,0
1	Н-5		
»	Н-6	Дипиперидинтиурам дисульфид	2,0
»	Н-7	Цимат (цинковая соль диэтилдитиокарбамата)	2,2
»	Н-8	Вулкацит Р (пиперидинпентаметилендитиокарбамат)	3,0
3	Н-9		
»	Н-10	Вулкацит Мор (бензотиазолсульфенморфолид)	3,0
»	Н-11	Соль каптакса с морфолином	3,0
»	Н-12	Продукт окисления каптакса и морфолиндитиокарбамата	2,2
»	Н-13	Тетрасульфид морфолина	2,0

Таблица 2

Физико-механические показатели резиновых смесей и вулканизатов  
на основе сополимера хлоропрена с изопреном.  
Вулканизация при 143°C

Показатели	Н-1	Н-2	Н-3	Н-4	Н-5	Н-6	Н-7	Н-8	Н-9	Н-10	Н-11	Н-12	Н-13
Пластичность по Карреру	0,41	0,26	0,29	0,32	0,26	0,10	0,13	0,13	0,59	0,58	0,60	0,57	0,59
Оптимум вулканизации, минуты	30— 90	45— 90	60— 90	60— 90	30— 45	30— 90	30— 90	60	90	150	90	120— 150	15— 45
Набухаемость в бензоле 24 часа при 20°С, %	490	520	390	470	400	360	380	400	600	320	720	700	690
Прочность на разрыв, кг/см <sup>2</sup>	172— 196	191— 200	160— 183	172— 200	131— 144	73— 77	84	174	145	69	72	148— 152	137— 154
Относительное удлинение, %	1150— 940	1130— 1010	1010— 870	930— 710	780— 730	420— 340	420— 310	930	1250	1290	1210	1130— 1100	1220— 960
Остаточное удлинение, %	22— 16	20— 16	24— 20	20— 16	16	12— 8	12— 8	16	24	28	28	20	20
Твердость по Шору	37— 44	40— 41	40— 48	42— 44	43— 46	40— 42	38— 40	42	36	28	22	36	30— 35
Эластичность по Шобу	28— 30	26— 28	28— 30	25— 28	28	24— 26	30	36	30	26	30	26	24
Коэффициент теплового старения (144 часа при 70°С) по прочности	1,20	1,29	0,82	0,83	0,49	1,26	1,08	0,91	0,68	1,15	0,68	0,71	1,06

Низкая пластичность резин на каучуке, регулируемом комбинацией *n*-гептилмеркаптана и ди-*n*-гептилксантогендисульфида, свидетельствует о недостаточной стабильности каучука, стабилизированного П-23, а также о склонности резин к преждевременной вулканизации и, следовательно, к снижению физико-механических показателей вулканизатов. Высокая пластичность резин на сополимерном каучуке, регулируемом комбинацией меркаптанов, в сочетании с высокими относительными удлинениями, пониженной прочностью, повышенными остаточными удлинениями и меньшей твердостью вулканизатов, характеризуют каучук как перерегулированный (содержащий повышенную долю низкомолекулярных фракций) и недовулканизованный в обычных условиях вулканизации.

Комбинация сравнительно низкомолекулярных меркаптанов — более сильный регулятор пластичности хлоропренового каучука эмульсионной полимеризации, чем комбинация меркаптана с ксантогендисульфидом или третичный додецилмеркаптан.

Из добавок, влияющих на вулканизацию сополимера хлоропрена с изопреном, наиболее эффективен альтакс, ускоряющий вулканизацию каучука. Продукт окисления каптакса и ксантогената высших спиртов замедляет вулканизацию. Пятисернистая сурьма снижает набухаемость и увеличивает эластичность вулканизатов. Вулкацит Мор и соль каптакса с морфолином, в отличие от тетрасульфида морфолина и продукта окисления каптакса и морфолиндитиокарбамата, не повышают прочности вулканизатов, а потому не эффективны в смеси с хлоропреновым каучуком.

Вулкацит Р сообщает вулканизату повышенную прочность, по сравнению со стандартной смесью, но очень узкое плато вулканизации. Дипиперидинтиурам дисульфид и цимат снижают прочностные показатели вулканизаторов хлоропренового каучука, благоприятно влияя на их стойкость к набуханию. Эти ускорители обеспечивают хорошую степень вулканизации и низкое остаточное удлинение вулканизатов.

Сополимер хлоропрена с изопреном, незначительно уступая серийному наириту по прочности, превосходит его по всем остальным физико-механическим свойствам. Набухание вулканизатов обоих типов хлоропренового каучука примерно одинаковое.

Сополимерный хлоропреновый каучук вулканизуется несколько медленнее наирита.

Соединения, содержащие серу и распадающиеся на радикалы при повышенной температуре, ускоряют вулканизацию каучука — сополимера хлоропрена с изопреном.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Л. Кэттон. Неопены. Л., Госхимиздат, 1958.
2. A. M. Neal. Rubber Age N. I. 67, 5, 569—572, 1950.
3. Н. Д. Захаров, А. В. Макаров. «Каучук и резина», 1960, № 6, стр. 23—26.
4. Резина. Методы испытаний, М., Стандартгиз, 1960.