

ПОВЫШЕНИЕ МОРОЗОСТОЙКОСТИ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА—НАИРИТА МОДИФИКАЦИЕЙ ЕГО НАТУРАЛЬНЫМ КАУЧУКОМ И СКИ-3

Р. А. МКРТЧЯН, **Р. А. МЕЛИКЯН**, Х. С. ХАЙКИНА и А. М. МЕЛИКЯН

Центральная лаборатория Ереванского химкомбината им. С. М. Кирова

Поступило 6 VII 1967

Исследованы модификации хлоропренового каучука — наирита серного регулирования с натуральным каучуком и синтетическим изопреновым каучуком СКИ-3.

Совмещение наирита с указанными каучуками приводит к получению резины с повышенной морозостойкостью, сохраняющейся даже после теплового старения (в отличие от резины, содержащих пластификатор, в частности, дибутилсебацнат).

Рис. 4, табл. 5.

Благодаря ряду ценных свойств полихлоропреновый каучук — наирит применяется для изготовления изделий, к которым предъявляются требования по озono-, бензомаcло-, атмосфepo- и огнестойкости, высоким физико-механическим показателям и др.

Единственным недостатком, ограничивающим применение наирита в изделиях, работающих в условиях низких температур, является его малая морозостойкость. Изделия на основе наирита практически теряют свою работоспособность при -35° .

Одним из распространенных способов повышения морозостойкости наирита является введение в резиновые смеси на его основе пластификаторов типа сложных эфиров органических и неорганических кислот. К применяемым в настоящее время пластификаторам относятся дибутилсебацнат, дибутилфталат, трикрезилфосфат и др. Способ повышения морозостойкости наирита введением в него указанных пластификаторов имеет ряд недостатков. Например, для достижения температуры хрупкости вулканизата стандартной резиновой смеси на основе наирита до -56° необходимо введение 20 в. ч. дибутилсебацната (ДБС) на 100 в. ч. каучука. Это количество пластификатора резко снижает физико-механические показатели вулканизатов; кроме того, после теплового старения температура хрупкости вулканизата с ДБС почти не отличается от температуры хрупкости "чистого" наирита вследствие миграции пластификатора. В настоящее время пластификаторы, в частности ДБС, довольно дороги и дефицитны, что также ограничивает их применение.

Целью нашей работы было изыскание возможностей повышения морозостойкости наирита и вулканизатов на его основе путем совмещения с каучуками, имеющими относительно высокую или высокую морозостойкость. Ввиду ожидаемого ухудшения свойств полихлоропрена, вызываемого разбавлением его этими каучуками, дозировка вторых каучуков составляла не более 30%.

Исследовались композиции наирита серного регулирования с натуральным каучуком (НК) и СКИ-3 (синтетический изопреновый каучук).

чук). Смеси составлялись в соотношениях наирит:второй каучук 80:20 и 70:30. Для наирита и НК нами взяты также и соотношения 50:50 и 30:70, соответственно. Композиции наирита с этими каучуками готовились на лабораторных вальцах 160×320 мм с фрикцией 1,28, при зазоре валков 0,5 мм и температуре валков 25—30°.

Если смешиваемый каучук оказывался недостаточно пластичным, его подвергали предварительной пластификации в течение 5—7 минут.

Помимо стандартной смеси принятой для серийного наирита, изготовлялись сажевые смеси с целью изучения показателей наполненных смесей. В качестве наполнителей применялись газовая и ламповая сажи.

Был принят следующий рецепт и порядок смешения.

Таблица 1

Наименование ингредиентов	Количество, в. ч.	Время задачи на вальцы, мин.
Наирит	80 или 70	0
Второй каучук	20 или 30	2
Окись магния	7	6
Окись цинка	5	11
Снятие с вальцов		15

Таблица 2

Наименование ингредиентов	Количество, в. ч.	Время задачи на вальцы, мин.
Наирит	80 или 70	0
Второй каучук	20 или 30	2
Окись магния	7	6
Сажа ламповая или газовая	33	7
Окись цинка	5	11
Снятие с вальцов		15

Для сопоставления приготовлены также стандартная и наполненные смеси наирита с пластификатором — дибутилсебацнатом и без пластификатора.

Во всех случаях определялись: а) пластичность смесей (по Карреру); б) пластичность смесей после прогрева в течение 50 минут при 100° (склонность к подвулканизации); в) склонность в кристаллизации; г) физико-механические показатели вулканизатов до и после теплового старения; д) набухаемость вулканизатов в машинном масле и в смеси бензин—бензол (3:1); е) температура хрупкости до и после теплового старения вулканизатов.

Данные представлены в таблицах 3, 4, 5 и на рис. 1, 2, 3; 4.

Совмещение наирита с натуральным каучуком и СКИ-3 на вальцах проходит без затруднений, смеси быстро пластицируются и легко обрабатываются, пластичность стандартных смесей повышается.

Склонность к подвулканизации незначительна, а с газовой сажой, как и для наирита (табл. 3), выше допущенных пределов.

Отмечается понижение сопротивления разрыву вулканизатов не-наполненных смесей и повышение этого показателя наполненных смесей для вулканизатов с газовой сажой.

Таблица 3

Свойства резиновых смесей наирита

Рецепт смеси							Склонность к подвулканизации	Физико-механические показатели вулканизатов $t_{\text{вулк}} = 141 \pm 1^\circ$										Температура хрупкости вулканизата, $^\circ\text{C}$			Набухачность $(t = 22 \pm 2^\circ)$, %				
								до теплового старения					после теплового старения, 120°												
наирит	окись магния	сажа ламповая	сажа газовая	стеариновая кислота	окись цинка	дибутилсебацат	пластичность смеси по Карреру	Пластичность смеси после прогрева 100° , 50 мин.	15 мин.			30 мин.			45 мин.			время старения, 120 ч.			бензин:бензол = 3:1, 24 ч.	машинное масло, 172 ч.			
									сопротивление разрыву кг/см^2	относит. удл., %	остаточн. удл., %	сопротивление разрыву, кг/см^2	относит. удл., %	остаточ. удл., %	сопротивление разрыву, кг/см^2	относит. удл., %	остаточ. удл., %	сопротивление разрыву кг/см^2	относит. удл., %	остаточ. удл., %			до старения	после старения 120° , 72 ч.	после старения 120° , 120 ч.
100	7	—	—	—	5	—	0,72	0,71	180	950	16	220	930	14	255	910	12	130	400	4	—39	—35	—35	55,0	2,3
100	7	—	—	—	5	20	0,74	0,76	—	—	—	140	1045	13	143	1015	12	102	613	12	—56	—43	—40	—	—
100	7	30	—	2	5	—	0,70	0,65	126	600	20	130	530	16	120	450	12	105	175	—	—37	—34	—34	40,5	2,04
100	7	—	30	2	5	—	0,69	0,56	205	570	20	203	480	16	218	530	12	122	115	—	—37	—34	—30	40,5	2,17
100	7	30	—	2	5	10	0,75	0,71	—	—	—	124	705	12	125	670	12	132	300	8	—46	—41	—39	47,2	17,2
100	7	30	—	2	5	20	0,73	0,72	—	—	—	119	680	12	121	660	12	132	306	8	—55	—42	—40	47,1	11,9

Таблица 4

Свойства резиновых смесей наирита с НК

Рецепт смеси							Склонность к подвулканизации		Физико-механические показатели вулканизатов $t_{\text{вулк}} = 141 \pm 1^\circ$												Температура хрупкости вулканизатов, $^\circ\text{C}$			Набухлость ($t = 22 \pm 2^\circ$), %	
									до теплового старения						после теплового старения										
наирит	натуральный каучук	окись магния	сажа ламповая	сажа газовая	стеариновая кислота	окись цинка	пластичность смеси по Карреру	пластичность смеси после прогрева $100^\circ, 50$ мин.	15 мин.			30 мин.			45 мин.			время старения, 120 ч.			до старения	после старения $120^\circ, 72$ ч.	после старения $120^\circ, 120$ ч.	бензин: бензол = 3:1, 24 ч.	машинное масло, 72 ч.
									сопротив. разрыву, кг/см ²	относит. удл., %	остаточ. удл., %	сопротив. разрыву, кг/см ²	относит. удл., %	остаточ. удл., %	сопротив. разрыву, кг/см ²	относит. удл., %	остаточ. удл., %	сопротив. разрыву, кг/см ²	относит. удл., %	остаточ. удл., %					
80	20	7	—	—	—	5	0,76	0,72	—	—	—	188	740	12	192	780	12	120	560	8	—49	—46	—43	84	4,69
80	20	7	—	30	2	5	0,66	0,53	210	575	12	202	510	12	223	530	12	96	210	8	—47	—35	—34	65	4,24
80	20	7	30	—	2	5	0,72	0,68	130	580	16	154	445	12	175	480	12	140	170	8	—47	—42	—42	60	3,36
70	30	7	—	—	—	5	0,77	0,75	—	—	—	204	810	16	205	805	12	96	540	8	—51	—50	—47	109	12
70	30	7	—	30	2	5	0,66	0,54	193	680	16	231	540	16	210	520	16	115	275	8	—49	—38,5	—38	80	7,17
70	30	7	30	—	2	5	0,75	0,69	133	630	20	157	520	20	146	450	12	100	200	12	—49	—41	—40	78	5,6

Известно, что введение 50—80 в. ч. на 100 в. ч. каучука газовой сажи понижает показатель прочности на разрыв вулканизатов на 10—15%, а ламповой сажи в таких же количествах—в 2 раза. Для натурального и почти всех синтетических каучуков как газовая, так и ламповая сажа являются усилителями, поэтому вулканизаты саженая-полненных смесей на основе комбинации полихлоропренового каучука с натуральным, СКИ-3 и др. имеют высокое сопротивление разрыву.

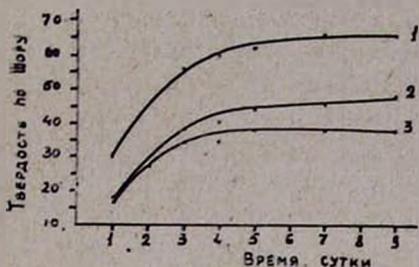


Рис. 1. Склонность к кристаллизации резиновых смесей наирит — ДБС.
1. Наирит, 2. Наирит — 10 в. ч. ДБС,
3. Наирит — 20 в. ч. ДБС.

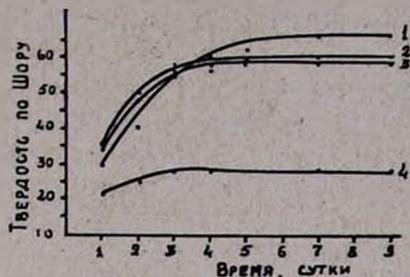


Рис. 2. Склонность к кристаллизации резиновых смесей наирит — НК.
1. Наирит, 2. Наирит — НК (80:20),
3. Наирит — НК (70:30), 4. Натуральный каучук (НК).

После теплового старения вулканизатов смесей наирита с указанными каучуками несколько улучшается показатель относительного удлинения при разрыве.

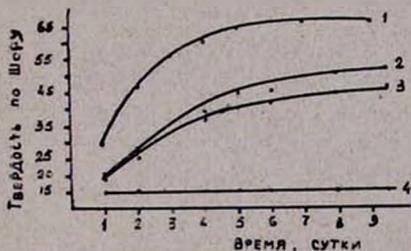


Рис. 3. Склонность к кристаллизации резиновых смесей наирит — СКИ-3.
1. Наирит, 2. Наирит — СКИ-3 (80:20),
3. Наирит — СКИ-3 (70:30). 4. СКИ-3.

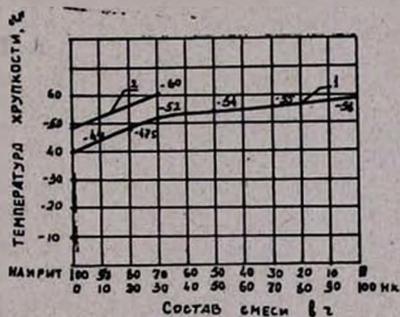


Рис. 4. Зависимость температуры хрупкости вулканизатов Наирит — НК от доли натурального каучука.
1. Наирит — НК, 2. Наирит — НК — 10 в. ч. ДБС.

С увеличением доли вводимых каучуков повышается набухаемость вулканизатов как ненаполненной, так и наполненной смесей, причем разница по набухаемости вулканизатов с ламповой и газовой сажой незначительна (табл. 3, 4, 5).

Склонность к кристаллизации сырых резиновых смесей композиции наирита как с натуральным каучуком, так и с СКИ-3 падает с увеличением доли второго каучука (рис. 1, 2, 3).

Наиболее интересным является факт повышения морозостойкости вулканизатов композиций наирита с данными каучуками. Как видно из рис. 4, зависимость температуры хрупкости вулканизатов смеси наирит—НК не аддитивна. Из таблиц 4 и 5 выявляется, что натуральный каучук и СКИ-3 одинаково повышает морозостойкость вулканизатов.

Морозостойкость ненаполненных смесей хорошо сохраняется при тепловом старении вулканизатов. Для наполненных смесей, несмотря на падение морозостойкости, этот показатель даже после старения выше, чем показатель морозостойкости вулканизатов наирита. Сравнив эти показатели с показателями вулканизатов наирита, содержащего ДБС, можно отметить преимущество способа повышения морозостойкости полихлоропренов путем введения изопреновых каучуков.

Оценивая все показатели, приведенные в данной статье, можно установить, что натуральный каучук и его синтетический аналог — СКИ-3 в смесях с наиритом проявляют себя одинаково.

ՔՆՈՐԱՊՐԵՆԱՅԻՆ ԿԱՈՒՉՈՒԿ-ՆԱԻՐԻՏԻ ՅՐՏԱԴԻՄԱՑԿՈՒՆՈՒԹՅԱՆ
ԲԱՐՁՐԱՑՈՒՄԸ, ՆՐԱՆ ՁԵՎԱՓՈԽԵԼՈՎ ԲՆԱԿԱՆ ԿԱՈՒՉՈՒԿԻ ԵՎ ՍԿԻ-3-Ի
ՀԵՏ ՀԱՄԱՏԵՂԵԼՈՒ ՄԻՋՈՑՈՎ

Ռ. Ա. ՄԿՐՏՅԱՆ. Ռ. Ա. ՄԵԼԻԿՅԱՆ. Խ. Ս. ԽԱՅԿԻՆԱ ԵՎ Ա. Մ. ՄԵԼԻԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Հետազոտված է ծծմբային կարգավորիչով ստացված քլորապրենային կաուչուկ-նաիրիտի համատեղումը բնական կաուչուկի և ՍԿԻ-3-ի հետ:

Ցույց է տրված, որ բնական կաուչուկը և ՍԿԻ-3-ը լավ համատեղվում են նաիրիտի հետ: Նաիրիտի համատեղումը վերոհիշյալ կաուչուկների հետ հանգեցնում է ցրտադիմացկուն ռետինների ստացմանը, պահպանելով նույն հատկությունները (ցրտադիմացկունությունը) անգամ ջերմային ծերացումից հետո (հակառակ պլաստիֆիկատոր, մասնավորապես դիբուֆիլսերացինատ պարունակող ռետինների): Բնական կաուչուկը և ՍԿԻ-3-ը թե՛ նաիրիտային խառնուրդների, և թե՛ վուկանիզատների մեջ, դրսևորվում են իրենց պրակտիկորեն միանման: