

МОДИФИКАЦИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА ПОЛИ-N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДОМ И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДОМ

© Фам Ким Дао^{1,2}, А. Н. Гайдадин¹, Д. А. Горковенко¹, В. А. Навроцкий¹

¹ Волгоградский государственный технический университет

² Институт пороха и взрывчатых веществ, Ханой, Вьетнам

E-mail: phamkimdao@gmail.com

Поступила в Редакцию 23 марта 2018 г.

После доработки 15 марта 2019 г.

Принята к публикации 20 марта 2019 г.

Изучена модификация натурального каучука поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлоридом и поливинилхлоридом смешением латексов. Установлено, что коагуляция полиэлектролитом способствует сохранению некаучуковых компонентов и уменьшению вязкости каучука по Муни, а введение поливинилхлорида увеличивает масло- и бензостойкость композиций. Выявленные эффекты объясняются влиянием микроструктуры натурального каучука и поливинилхлорида на макроскопические свойства их смесей.

Ключевые слова: модификация; натуральный каучук; поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид; поливинилхлорид; маслостойкость; бензостойкость

DOI: 10.1134/S0044461819060057

Натуральный каучук (НК), обладающий комплексом уникальных свойств, отличается от синтетического полиизопрена не только регулярным строением полимерной цепи, но и присутствием природных модификаторов, таких как белки, фосфолипиды и токотриенолы [1, 2]. Именно микроструктура НК в совокупности с некаучуковыми компонентами делает его уникальным композиционным материалом. Белки и фосфолипиды оптимизируют процесс вулканизации НК, выполняя роль ускорителей и диспергаторов ингредиентов [2] в резиновых смесях. При выделении НК из латекса часть некаучуковых компонентов, к сожалению, остается в серуме, поэтому их специально выделяют из серума и вводят в каучук на стадии вулканизации [3].

Ограничение использования материалов на основе НК связано с его недостаточной масло- и бензостой-

костью [4]. Улучшение озоно- и маслостойкости НК достигается химической модификацией [5] или смешением с полярными полимерами, такими как хлоропреновый каучук [6], хлорсульфированный полиэтилен [7], эпоксицированный НК [8], поливинилхлорид (ПВХ) [9]. Однако ввиду разной природы полимеров смеси НК/ПВХ термодинамически несовместимы, что препятствует равномерному распределению компонентов в смеси и приводит к неудовлетворительным физико-механическим свойствам [10]. В то же время однородность смеси сильно зависит от способа смешения. Композиции НК/ПВХ можно получать радиационным сшиванием [5], которое сопровождается деструкцией каучука, смешение в растворах [11] осложняется последующей регенерацией растворителей, что усложняет технологию, смешивают также латекс НК с водной дисперсией ПВХ [12], но более

эффективным представляется смешение латексов НК и ПВХ с последующей их коагуляцией полимерным коагулянтом [13].

Целью данной работы являлось изучение свойств НК и его смесей с ПВХ, полученных при коагуляции латексов поли-*N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмонийхлоридом (ПДАДМАХ).

Экспериментальная часть

Для исследования использовали концентрированный натуральный латекс (сухой остаток — 61.8%, рН — 10) и латекс ПВХ-ЕП-6602С (сухой остаток — 42.0%).

Коагуляция латексов НК и ПВХ проводилась по методике [13].

Для контрольного образца использовали натуральный каучук марки SVR-3L и ПВХ-С-7059У.

Молекулярную массу (ММ) образцов каучука определяли вискозиметрическим методом с использованием вискозиметра Оствальда ($d = 0.34$ мм) в толуоле при $T = 25^\circ\text{C}$. Средневязкостная ММ полимера M_v связана с характеристической вязкостью $[\eta]$ уравнением Марка–Хаувинка–Куна:

$$[\eta] = KM_v^\alpha, \quad (1)$$

где $K = 5.02 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0.667$ для системы НК–толуол [14].

Содержание азота определялось с помощью элементного анализа, выполненного на установке Elementar Vario EL. Содержание фосфора и хлора определяли методом элементного анализа с помощью сканирующего электронного микроскопа VERSA 3D DualBeam (FEI, США).

Содержание ацетонового экстракта в каучуке определяли по ISO 1407–2013 с помощью аппарата Сокслета в течение 16 ч. Вязкость по Муни определяли по ASTM D1646 на вискозиметре Муни МТ 204 при 100°C в течение 4 мин.

Резиновые смеси (табл. 1) массой 70 г готовили в высокоскоростном резиносмесителе типа Брабендер при $40\text{--}50^\circ\text{C}$ и скорости вращения роторов $70 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 10 мин. Контрольный образец SVR-3L/ПВХ-С 80/20 получали смешением компонентов (табл. 1) без серы в смесителе Брабендер при 170°C в течение 5 мин, а затем 10 мин с серой на вальцах.

Резиновые смеси вулканизовали в гидравлическом прессе в течение 15 мин при 143°C .

Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли с помощью реометра MDR 3000 Professional при 140, 150, 160 и 170°C .

Разность крутящих моментов рассчитывали по формуле

$$\Delta M = M_H - M_L, \quad (2)$$

где M_H и M_L — максимальный и минимальный крутящие моменты (Н·м).

Таблица 1
Рецептура резиновых смесей*

Ингредиент	НК-к	НК-п	Смесь НК-п/ПВХ-ЕП		Контроль SVR-3L /ПВХ-С 80/20
			90/10	80/20	
Натуральный каучук	100	100	90	80	80
Поливинилхлорид	0	0	10	20	20
Стеарат кальция	—	—	0.5	1.0	1.0
Диоктилфталат	—	—	—	—	8.0
Вулканизирующая группа [15]:					
стеариновая кислота	0.5	0.5	0.45	0.4	0.4
2-меркаптобензтиазол	0.70	0.70	0.63	0.56	0.56
оксид цинка	5.0	5.0	4.5	4.0	4.0
сера	3.0	3.0	2.7	2.4	2.4

* НК-к и НК-п — натуральный каучук, выделенный из латекса с помощью муравьиной кислоты или ПДАДМАХ соответственно.

Показатель скорости вулканизации определяли по отношению

$$R_v = \frac{100}{t_{90} - t_{s1}}, \quad (3)$$

где t_{s1} и t_{90} — время подвулканизации и оптимум вулканизации (мин).

Деформационно-прочностные свойства определяли на универсальной испытательной машине Zwick/Roell при $23 \pm 2^\circ\text{C}$.

Набухание вулканизатов НК-п и НК/ПВХ проводили в бензоле, масле СЖР-3 и керосине ТС-1 при $23 \pm 2^\circ\text{C}$. Степень набухания рассчитывали по формуле

$$Q(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \cdot 100, \quad (4)$$

где W_1 и W_0 — массы набухшего и сухого образцов соответственно.

Повышение масло- и бензостойкости композиций рассчитывали по формуле

$$X(\%) = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \cdot 100, \quad (5)$$

где Q_1 и Q_2 — степень набухания вулканизатов каучука и смеси соответственно.

Густота сшивки смесей определялась методом равновесного набухания в бензоле. Расчет густоты сшивки (M_c) производился по уравнению Флори–Ренера:

$$M_c = \frac{-V_1 \rho_k \left(V_2^{\frac{1}{3}} - \frac{V_2}{2} \right)}{\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi_1 V_2^2}, \quad (6)$$

где ρ_k — плотность каучука; V_1 — мольный объем растворителя (для бензола $V_1 = 89.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$); χ_1 — параметр термодинамического взаимодействия полимер–растворитель ($\chi_1 = 0.41$ для системы НК–бензол [16]); V_2 — объемная доля каучука в набухшем вулканизате, $V_2 = 1/(1 + Q_{\text{р.с.н}})$, где $Q_{\text{р.с.н}}$ — степень равновесного набухания, которая рассчитывалась по формуле [17]

$$Q_{\text{р.с.н}} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \cdot \frac{\rho_k}{\rho_p}, \quad (7)$$

ρ_p — плотность растворителя, ρ_k — плотность каучука.

Плотность сшивки рассчитывали по формуле

$$\nu = \frac{1}{2M_c}. \quad (8)$$

Морфологию смесей НК/ПВХ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа VERSA 3D DualBeam (FEI, США).

Обсуждение результатов

Свойства композиций, полученных коагуляцией латексов, определяются не только природой полимеров и условиями смешения, но и реагентом, вызывающим коагуляцию.

Установлено, что в зависимости от применяемого коагулянта изменяются вязкость полимера, его молекулярная масса и содержание некаучуковых компонентов.

Концентрационная зависимость приведенной вязкости НК, выделенного из латекса полиэлектролитом (НК-п) или муравьиной кислотой (НК-к), в сравнении с SVR-3L представлена на рис. 1, свойства полимеров приведены в табл. 2.

Как видно из рис. 1, характеристическая вязкость, полученная экстраполяцией прямых к нулевой концентрации, и молекулярная масса каучука (табл. 2), выделенного из латекса полиэлектролитом, превышают таковые у полимера, скоагулированного муравьиной кислотой. Второй вириальный коэффициент раствора НК-п в толуоле меньше, чем у каучука, выделенного кислотой. Это свидетельствует о лучшей растворимости каучука НК-п. Можно предположить, что увеличение молекулярной массы полимера связано с сохранением некаучуковых компонентов, что подтверждается увеличением содержания азота, фосфора и ацетонового экстракта (табл. 2).

Следует отметить, что характеристическая вязкость, а следовательно, молекулярная масса образцов, выделенных из латекса с использованием разных

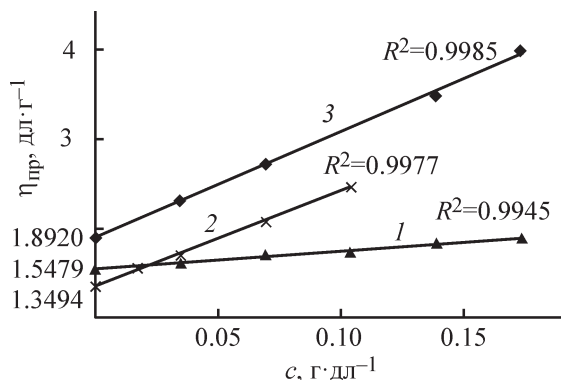


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости раствора НК в толуоле от его концентрации.

1 — НК-п, 2 — НК-к, 3 — НК SVR-3L.

Таблица 2
Состав и свойства НК-п и НК-к

Показатель	НК-п	НК-к	НК SVR-3L
Содержание азота, %	0.21	0.14	0.23
Содержание фосфора, %	0.12	0.05	—
Содержание хлора, %	0.19*	0.09	—
Содержание ацетонового экстракта, %	2.49	2.23	3.96
Вязкость по Муни, ML (1 + 4) при 100°C	57	88	78
Молекулярная масса $M_v \cdot 10^{-5}$	1.70	1.38	2.30

* В том числе 0.1% хлора, вносимого полиэлектролитом.

коагулянтов, различаются незначительно, однако вязкость по Муни НК-п значительно меньше, чем у НК-к (табл. 2). По-видимому, это связано с различиями в микроструктуре полимеров, выделенных разными коагулянтами, в том числе с неодинаковым содержанием в них некаучуковых компонентов.

Таким образом, коагуляция муравьиной кислотой приводит к частичному разрушению белково-фосфолипидного слоя каучука и водородной связи между полиизопреном и фосфатидилхолином (схема 1), что сопровождается исчезновением узлов цепи полиизопрена, образованных ассоциатами фосфолипидов, что также подтверждается в работе [18]. При этом неизбежно сближение макромолекул полиизопрена и усиление ван-дер-ваальсовых взаимодействий между ними, а свойства полимера теперь определяются в основном межмакромолекулярными взаимодействиями. Энергия этих взаимодействий сильно зависит от расстояния между макромолекулами. По мере сближения макромолекул действие межмолекулярных сил возрастает пропорционально шестой степени расстояния [19]. При некотором расстоянии и подходящей взаимной ориентации между макромолекулами силы притяжения компенсируются силами отталкивания, например, между карбонильным кислородом и двойной связью в диметиаллильной группе (пунктирная линия на схеме 1). Именно за счет сближения макромолекул более чем в 1.5 раза с 57 до 88 ед. (табл. 2) увеличивается вязкость по Муни для НК-к. Визуально это наблюдается в образовании высокоплотной крошки НК-к и более рыхлой крошки НК-п.

Можно ожидать, что полиэлектролит, остающийся в НК после коагуляции, совместно с некаучуковыми компонентами окажут влияние на вулканизационные характеристики НК. Для доказательства или опровер-

жения этого влияния была изучена вулканизация не-наполненных образцов НК-п, НК-к и НК-п/ПВХ-ЕП в присутствии стандартной вулканизующей группы (табл. 1).

Анализ реометрических кривых (рис. 2) свидетельствует о том, что во избежание деструкции вулканизатов при 140–150°C время вулканизации для всех образцов не должно превышать 15 мин. Эти кривые одновременно являются графической интерпретацией нескольких характеристик вулканизационного процесса. Трансформация реометрических кривых, представленная на рис. 3, позволяет оценить время подвулканизации (рис. 3, *а*), показатель скорости вулканизации (рис. 3, *б*) и плотность сшивки вулканизатов по разности крутящих моментов (рис. 3, *в*).

Все три фактора, по-видимому, связаны с присутствием полиэлектролита, который, реагируя с вулканизующей группой, участвует в образовании

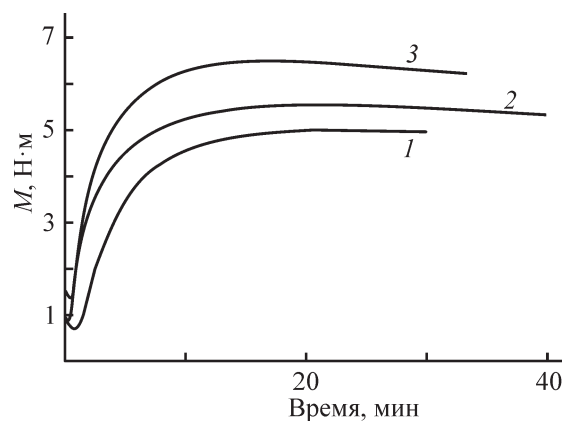
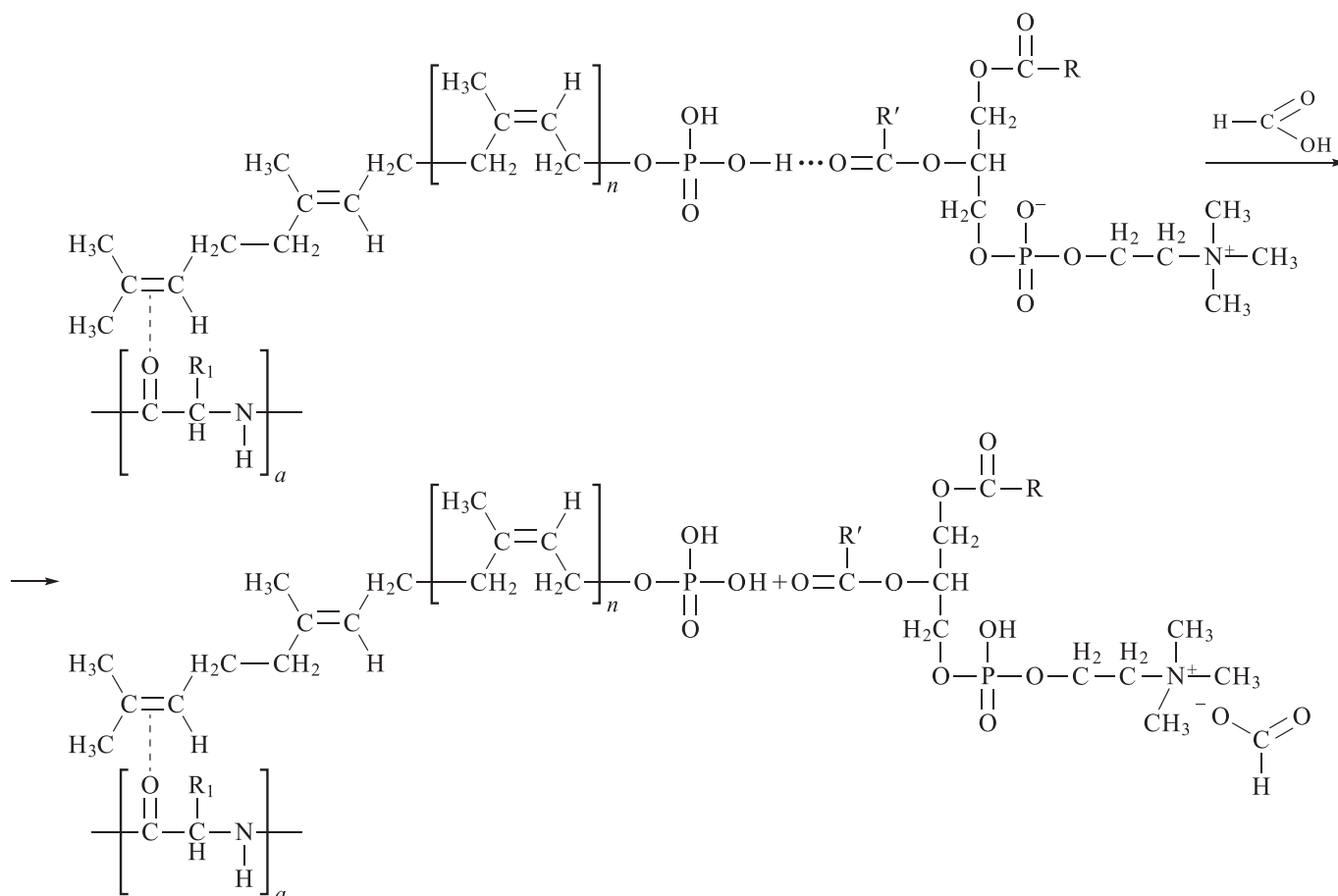


Рис. 2. Реометрические кривые образцов НК-к (1), НК-п (2) и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 (3) при температуре 150°C.

Схема 1

Коагуляция натурального латекса муравьиной кислотой



где R и R' — C₁₇H₃₅ и C₁₇H₃₃; R₁ — боковой заместитель.

Таблица 3

Деформационно-прочностные свойства вулканизатов НК и НК/ПВХ

Показатель	НК-к	НК-п	Смесь НК-п/ПВХ-ЕП		Контроль SVR-3L/ПВХ-С
			90/10	80/20	80/20
Условное напряжение при 300%-ном растяжении, МПа	0.5	0.5	1.6	2.3	0.2
Условная прочность на растяжение, МПа	16.6	17.3	16.8	15.0	11.0
Относительное удлинение, %	626	686	646	562	847
Остаточное удлинение, %	16	15.2	16.0	22.4	8.8
Твердость, ед. по Шору А	50	50	55	62	51
Густота сшивки M _c , г·моль ⁻¹	9107	8718	6123	5016	5771
Плотность сшивки ν·10 ⁵ , моль·см ⁻³	5.49	5.73	8.17	9.97	8.66

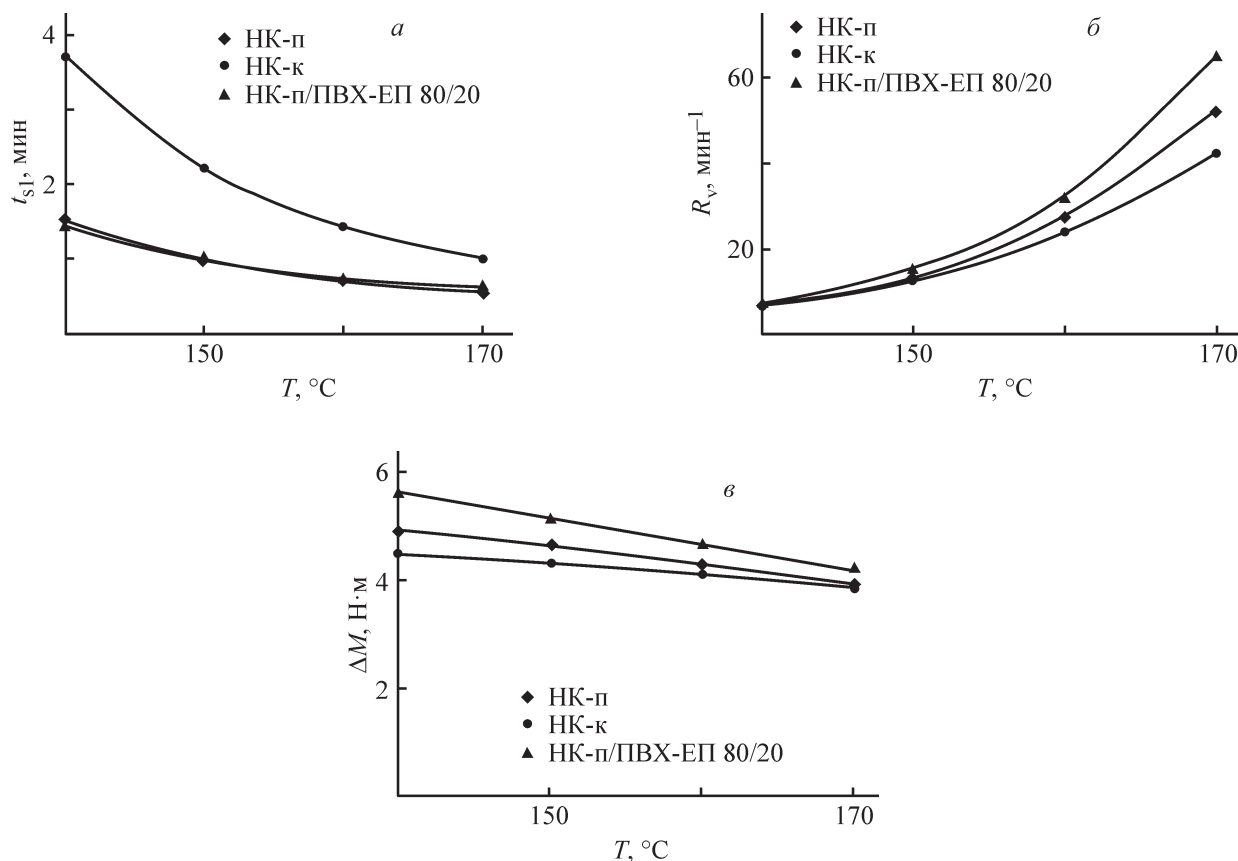


Рис. 3. Температурная зависимость времени подвулканизации (а), показателя скорости вулканизации (б) и разности крутящих моментов (в) резиновых смесей.

действительного агента вулканизации (ДАВ) [20]. Для выявления более детального механизма влияния полиэлектролита на структуру ДАВ необходимы специальные исследования.

Деформационно-прочностные свойства ненаполненных вулканизатов на основе НК-к и НК-п, как и следовало ожидать, различаются незначительно (табл. 3). Свойства композиций НК/ПВХ заметно зависят от условий их получения, кроме того, с увеличением доли ПВХ условная прочность на растяжение и относительное удлинение вулканизатов несколько снижаются, возможно из-за несовместимости НК и ПВХ. Неожиданным представляется резкое изменение условного напряжения при 300%-ном растяжении, которое у смеси НК-п/ПВХ-ЕП пяти-, десятикратно превышает (с 0.2 до 2.3 МПа) этот показатель по сравнению с НК-к, НК-п, SVR-3L/ПВХ-С (табл. 3). Этот эффект можно объяснить особенностями микроstructures смеси за счет межмолекулярного взаимодействия [21] НК-п с ПВХ-ЕП (схема 2), которому способствует более эффективное (равномерное) распределение ПВХ в НК при их смешении в латексе.

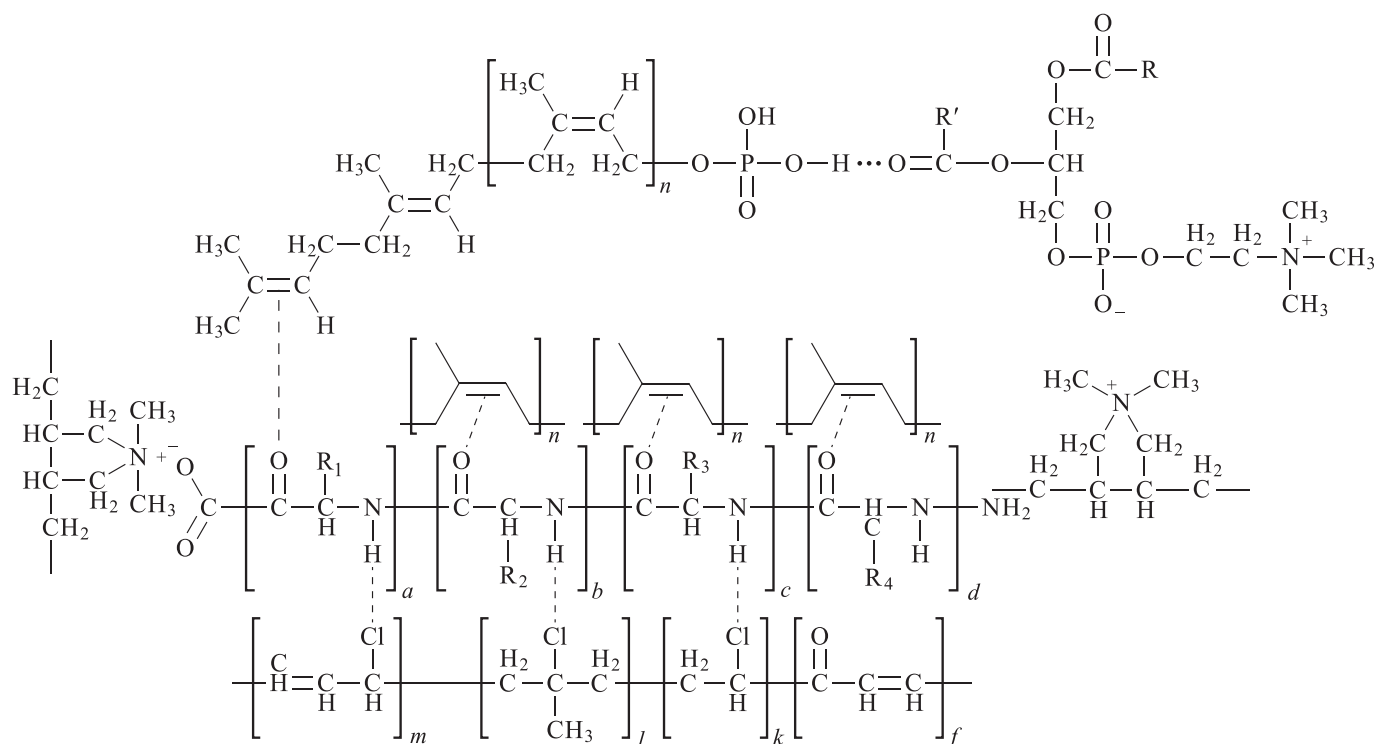
Взаимодействие ПВХ с НК также отражается на увеличении разности крутящих моментов (рис. 3, в), показателя скорости вулканизации (рис. 3, б) и плотности сшивки смесей НК-п/ПВХ-ЕП (табл. 3).

Таким образом, эффект неожиданного изменения вязкости по Муни в НК-п и НК-к (табл. 2), а также условного напряжения при 300%-ном удлинении (табл. 3) в композициях НК/ПВХ объясняется межмолекулярным взаимодействием НК с ПДАДМАХ в одном случае [13] и НК с ПВХ в другом (схема 2).

Увеличение количества ПВХ в композициях отражается на физических (макро-) свойствах материала. Так, введение 20 мас. ч. ПВХ в НК снижает степень набухания вулканизатов НК-п/ПВХ-ЕП в бензоле на 120%, в масле СЖР-3 на 60% и в керосине ТС-1 на 120% по сравнению с вулканизатом НК-п (рис. 4). Таким образом, масло- и бензостойкость, рассчитанные по формуле (5), возрастают на 33 и 25% соответственно, причем у вулканизатов смесей, полученных из латексов, выше, чем у SVR-3L/ПВХ-С, что также объясняется более равномерным распределением ПВХ в НК, которое подтверждается с помощью ска-

Схема 2

Межмолекулярные взаимодействия ПВХ с НК



где m — хлораллильные звенья; l — звенья с третичным атомом углерода; k — звенья без дефектов; f — карбонилаллильные звенья; R и R' — $C_{17}H_{33}$; R_1, R_2, R_3 и т. д. — боковые заместители.

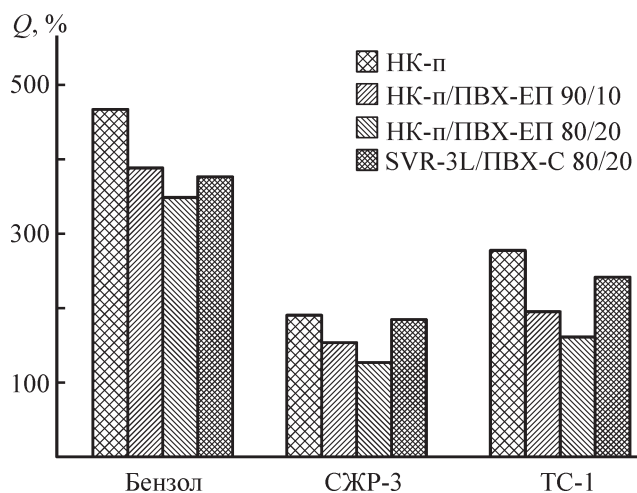


Рис. 4. Степень набухания вулканизатов в агрессивных жидкостях.

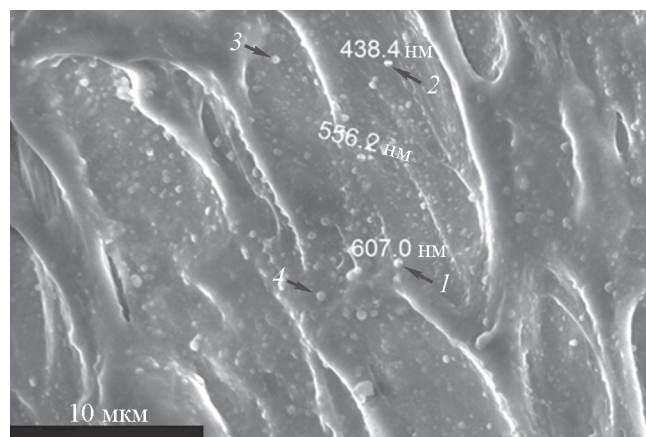


Рис. 5. Микрофотография поверхности смеси НК-п/ПВХ-ЕП 80/20.

Таблица 4
Элементный состав частиц образца НК-п/ПВХ-ЕП 80/20

Частицы	Содержание, %				
	C	N	O	P	Cl
1	82.88	1.02	6.23	0.32	9.55
2	77.65	0.94	4.18	0.38	16.85
3	80.95	0	3.41	0	15.64
4	84.20	1.45	6.42	0.26	7.68

нирующей электронной микроскопии (рис. 5) и элементным составом поверхности (табл. 4).

Элементный состав некоторых частиц, обозначенных цифрами на рис. 5, представлен в табл. 4.

Таким образом, смешение латексов НК и ПВХ с последующей их коагуляцией ПДАДМАХ позволяет получать композиции, свойства которых определяются особенностями их микроструктуры.

Выводы

Исследованы свойства натурального каучука и его смеси с поливинилхлоридом, полученных коагуляцией латексов поли-*N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмонийхлоридом, и установлено, что коагулянт остается в каучуке и способствует сохранению некаучуковых компонентов. Установлено, что полимеры, выделенные из латекса муравьиной кислотой или полиэлектролитом, различаются по содержанию в них некаучуковых компонентов, а различия в микроструктуре проявляются в изменении вязкости по Муни при 100°C в 1.5 раза. Выявлено, что модификация натурального каучука, выделенного из латекса полиэлектролитом, поливинилхлоридом на стадии смешения латексов позволяет получать композиции, обладающие повышенной масло- (на 33%) и бензостойкостью (на 25%), а также увеличенным (до 2.33 МПа) условным напряжением при 300%-ном растяжении.

Благодарности

Авторы выражают благодарность В. Ф. Каблову и Е. В. Брюзгину за участие в обсуждении результатов работы.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Инжинирингового центра «Полимерные

композиционные материалы и технологии» Волгоградского государственного технического университета в программе РФ № 328 15.04.2014.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Фам Ким Дао провел эксперименты и теоретические расчеты, Д. А. Горковенко участвовал в написании текста, А. Н. Гайдадин участвовал в обработке результатов исследований, В. А. Навроцкий придумал и разработал эксперимент. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Фам Ким Дао, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0853-5443>

Горковенко Денис Александрович, студент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5642-3411>

Гайдадин Алексей Николаевич, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2192-5913>

Навроцкий Валентин Александрович, д.х.н., профессор, ORCID: профессор, <https://orcid.org/0000-0002-4252-780X>

Список литературы

- [1] Whelan A., Lee K. S. Development in rubber technology-2. Netherlands: Springer, 1981. 235 p.
- [2] Morton M. Rubber technology. US: Springer Science Business Media, 1999. 643 p.
- [3] Pat. US 4987196 (publ. 1991). Process for acceleratively vulcanizing rubbers with protein serum.
- [4] Tinker A. J., Jones K. P. Blends of natural rubber: Novel techniques for blending with Speciality polymers. London: Chapman & Hall, 1998. 269 p.

- [5] Sabu Thomas, Rajisha K. R., Hanna J. M., Chan C. H., Pothen L. A. Natural rubber materials. V. 1. Blends and IPNs. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2013. 634 p.
- [6] Sae-oui P., Sirisinha C., Hatthapanit K. // Express Polym. Lett. 2007. V. 1. N 1. P. 8–14.
- [7] Tanrattanakul V., Petchkaew A. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 99. P. 127–140.
- [8] Tanrattanakul V., Wattanathai B., Tiangjunya A., Muhamud P. // J. Appl. Polym. Sci. 2003. V. 90. P. 261–269.
- [9] Klingender R. C. Handbook of specialty elastomers. Boca Raton: CRC Press, 2008. 572 p.
- [10] Radman W. A., Aizan W., Ibrahim A. // J. Chem. Natural Resources Eng. 1993. P. 1–14.
- [11] Radhakrishnan Nair M. N., Gopinathan Nair M. R. // Polym. Bull. 2006. V. 56. P. 619–631.
- [12] Jose L., Joseph R. // Int. J. Polym. Mater. 2005. V. 54. P. 387–396.
- [13] Фам Ким Дао, Гайдадин А. Н., Горковенко Д. А., Навроцкий В. А. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 2. С. 273–278 [Pham Kim Dao, Gaidadin A. N., Gorkovenko D. A., Navrotsky V. A. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 2. P. 320–324].
- [14] Kulicke W. M., Clasen C. Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes. New York: Springer, 2004. 139 p.
- [15] Wang P. Y., Qian H. L., Yu H. P. // J. Appl. Polym. Sci. 2004. V. 92. N 5. P. 3260–3265.
- [16] Manas Chanda. Introduction to polymer science and chemistry: A problem-solving approach. Boca Raton: CRC Press, 2013. 754 p.
- [17] Tangpakdee J., Tanaka Y. // Rubber Chem. Technol. 1997. V. 70. N 5. P. 707–713.
- [18] Amnuayporn Sri S., Tarachiwin L., Sakdapipanich J. T. // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. P. 3645–3650.
- [19] Каплан И. Г. Введение в теорию межмакромолекулярных взаимодействий. М.: Наука, 1982. 312 с.
- [20] Догадкин Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнев. М.: Химия, 1981. 374 с.
- [21] Intharapat P., Derouet D., Nakason C. // Polym. Advanced Technol. 2010. V. 21. N 5. P. 310–321.