

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Волгоградский государственный технический университет»

На правах рукописи

ФАМ КИМ ДАО

**МОДИФИКАЦИЯ НАТУРАЛЬНОГО КАУЧУКА НА СТАДИИ ЕГО
ВЫДЕЛЕНИЯ ИЗ ЛАТЕКСА**

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель
доктор химических наук, профессор
Навроцкий Валентин Александрович

Волгоград – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК И ЕГО СМЕСИ С ТЕРМОПЛАСТАМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ)	10
1.1 Натуральный латекс как коллоидная система	18
1.2 Способы выделения натурального каучука из латекса	20
1.3 Смеси натурального каучука с термопластами	33
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1 Используемые реактивы	39
2.2 Определение сухого остатка.....	43
2.3 Проведение процесса коагуляции латексов натурального каучука и поливинилхлорида	44
2.4 Материальный баланс процесса выделения полимеров из латексов	45
2.5 Определение свойств выделенного каучука	46
2.6 Определение молекулярной массы каучука вискозиметрическим методом	48
2.8 Определение показателей резиновых смесей и вулканизатов.....	50
2.8.1 Приготовление резиновых смесей.....	50
2.8.2 Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей.....	51
2.8.3 Определение деформационно-прочностных характеристик вулканизатов ...	51
2.8.4 Определение твердости по Шору А	51
2.8.5 Определение устойчивости вулканизатов к жидким агрессивным средам ...	52
ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА	55
3.1 Выделение смесей натурального каучука и поливинилхлорида из их латексов	56
3.2 Изучение свойств натурального каучука выделенного из латекса	65

3.3 Влияние поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида на вулканизацию резиновых смесей на основе натурального каучука	69
3.4 Изучение свойств вулканизатов получаемых композиций.....	80
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	84
Список литературных источников	85
Приложение	98

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

НК – натуральный каучук

ПВХ – поливинилхлорид

ПДАДМАХ – поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид

БПК – биохимическая потребность в кислороде

ХПК – химическая потребность в кислороде

СКИ – изопреновый каучук

P_0 – пластичность по Уоллесу

ИСП – показатель сохранения пластичности

ДЭС – двойной электрический слой

ПАВ – поверхностно-активные вещества

SVR-3L – стандартный вьетнамский каучук

ПП – полипропилен

ПЭВД – полиэтилен высокого давления

ПЭНД – полиэтилен низкого давления

СЭВА – сополимер этилена с винилацетатом

ТПНК – термопластичный натуральный каучук

ХСПЭ – хлорсульфированный полиэтилен

ЭНК – эпоксицированный натуральный каучук

ИП – индукционный период вулканизации

ОП – основной период вулканизации

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Натуральный каучук (НК), обладающий комплексом уникальных свойств, отличается от синтетического полиизопрена не только регулярным строением полимерной цепи, но и природными модификаторами в виде белков и фосфолипидов [1]. Именно микроструктура НК в совокупности с некаучуковыми компонентами делают его уникальным композиционным материалом. Кроме того, белки и фосфолипиды оптимизируют процесс вулканизации НК, выполняя роль ускорителей и диспергаторов ингредиентов в резиновых смесях [2]. 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].

К сожалению материалы на основе НК обладают недостаточной масло- и бензостойкостью [4], поэтому НК нуждается в модификации. Одним из вариантов улучшения свойств НК является его совмещение с полярными полимерами, в частности, с поливинилхлоридом (ПВХ). Однако композиции НК/ПВХ несовместимы и имеют неудовлетворительные физико-механические свойства [5]. Существует несколько вариантов повышения их совместимости [5, 6], например, использование эпоксицированного НК в качестве компатибилизатора или смешение латекса НК с водной дисперсией ПВХ, но наиболее перспективным представляется совместная коагуляция латексов НК и ПВХ [7]. Она должна способствовать равномерному распределению ПВХ в каучуковой матрице и улучшению совместимости полимеров. Для выделения полимеров из их латексов необходимо преодолеть ряд трудностей, одной из которых является поиск коагулянта для латексов. Коагуляция латекса НК обычно проводится 2%-ми водными растворами муравьиной или уксусной кислот [2, 8], которые необходимо удалять из каучука после коагуляции, что требует большого количества воды и вредит окружающей среде [9]. Однако, разбавленные кислоты, к сожалению, не способны коагулировать латекс ПВХ [10], поэтому поиск коагулянта для выделения полимерной смеси НК/ПВХ из их латексов представляется актуальным.

Анализ литературных источников свидетельствует об эффективности коагуляции в присутствии полиэлектролитов, в частности, полимерных четвертичных солей аммония, например, поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (ПДАДМАХ) [11].

Следует отметить, что в сравнении с традиционной коагуляцией органическими кислотами использование ПДАДМАХ позволяет надеяться на снижение расхода коагулянта, уменьшение количества сточных вод, а также сохранение некаучуковых компонентов, которыми натуральный латекс снабжает природа.

Степень разработанности темы исследования. Способ выделения натурального каучука из его латекса коагуляцией кислотами известен более ста лет. Однако до настоящего времени внимание исследователей привлекает анализ микроструктуры натурального каучука. Известны работы ученых КНИТУ (г. Казань) и Московского технологического университета, посвященные исследованию синтетических модификаторов [12, 13], обладающих свойствами природных веществ, таких как белки и фосфолипиды и введению их на стадии вулканизации синтетического полиизопрена. Изучению коагуляции синтетических латексов с помощью полиэлектролитов посвящены исследования специалистов Воронежского государственного университета [11], однако ПДАДМАХ не применялся для коагуляции латекса НК.

В связи с изложенным возникает необходимость изучения влияния поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида на стадию выделения НК из латекса как полимерного коагулянта, так и модификатора, сохраняющего некаучуковые компоненты.

Цель работы заключается в исследовании коагулирующего и модифицирующего действия поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида при выделении НК и его смеси с ПВХ из их латексов, а также изучении свойств получаемых композиций.

Научная новизна заключается в том, что впервые изучена коагуляция натурального латекса и его смеси с латексом поливинилхлорида с одновременной

модификацией выделяемых полимеров поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлоридом. Присутствие ПВХ в композиции позволяет заметно увеличить ее масло- и бензостойкость. Установлено, что свойства модифицированных полимеров определяются особенностями их микроструктуры.

Личный вклад автора состоит в выборе направления исследования, проведении экспериментов по коагуляции латексов натурального каучука и поливинилхлорида с последующим изучением свойств получаемых смесей и анализе экспериментальных данных, полученных в ходе личных исследований, а также в подготовке и написании научных публикаций, рукописи диссертации и представлении материалов на конференциях.

Теоретическая и практическая значимость. Разработан способ выделения натурального каучука и его смеси с поливинилхлоридом путем коагуляции соответствующих латексов поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлоридом с выходом полимеров до 97%. Найдено, что использование полиэлектролита снижает расход коагулянта в шесть, а воды в семнадцать раз по сравнению с муравьиной кислотой. Установлено, что полиэлектролит остается в каучуке и способствует сохранению некаучуковых компонентов. Получена композиция натурального каучука с поливинилхлоридом с повышенной масло- и бензостойкостью на 33 и 25%, соответственно.

Методология и методы исследования. Методология исследования заключается в изучении микроструктуры натурального каучука, выделенного муравьиной кислотой или поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлоридом и смесей натурального каучука с поливинилхлоридом, а также возникающих межмолекулярных взаимодействий. В работе использовались вискозиметрический метод исследования молекулярной массы полимера, сканирующая электронная микроскопия, реометрический и физико-химические методы.

Положения, выносимые на защиту:

- Поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид в качестве коагулянта и модификатора способствует сохранению некаучуковых компонентов за счет

комплексообразования, не разрушая микроструктуру и межмолекулярные взаимодействия натурального каучука.

- Катионный полиэлектролит, остающийся в каучуке после коагуляции, реагируя с компонентами вулканизирующей группы, принимает участие в формировании действительного агента вулканизации.

- Для равномерного распределения поливинилхлорида в каучуковой матрице необходимо смешивать их латексы.

Достоверность полученных результатов и рекомендаций подтверждается применением современного смесительного и исследовательского оборудования: элементный анализатор Vario EL Cube (Германия), вискозиметр Муни МТ 204 (Россия), сканирующий электронный микроскоп VERSA 3D DualBeam (FEI, США), высокоскоростной смеситель типа «Брабендер», реометр MDR 3000 Professional (Montech, США), разрывная машина ZwickiLine «5kN zwicki» (Германия), воспроизводимостью результатов и согласованностью с теоретическими закономерностями.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на V Международной конференции-школе по химической технологии ХТ'16 (г. Волгоград, 2016 г.); 80-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (г. Минск, 2016 г.); научно-технических конференциях Волгоградского государственного технического университета (г. Волгоград, 2016 г., 2018 г.); XX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков (г. Нижний Новгород, 2017 г.), VII Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры–2017» (г. Москва, 2017 г.) и акселерационной программе-конкурсе грантов «Стартап-школа ВолгГТУ» (г. Волгоград, 2017 г.).

Публикация результатов. Научные результаты диссертации опубликованы в трех статьях в изданиях, включенных в перечень рецензируемых научных изданий для опубликования основных научных результатов диссертации, пяти тезисах докладов конференций и двух заявках на изобретение РФ, по которым получены положительные решения.

Объем и структура работы. Диссертационная работа включает введение, обзор литературных источников, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение и список литературных источников из 130 наименований. Работа изложена на 104 страницах машинописного текста, включая 24 таблицы, 33 рисунка и 7 приложений.

Первая глава посвящена обзору литературных источников о натуральном каучуке и его смесях с термопластами. В соответствии с целью работы, сформулированной во введении, проанализованы способы выделения НК из латекса и особенности микроструктуры полимера. На основе анализа литературных источников сформулированы три основные задачи, которые решены в работе:

- Изучена коагуляция латексов НК и ПВХ поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлоридом и найдены экспериментальные условия выделения полимеров;
- Изучены межмолекулярные взаимодействия между НК, ПДАДМАХ и ПВХ;
- Исследовано влияние ПДАДМАХ на свойства НК и его смесей с ПВХ.

Во второй главе представлены методики проведения экспериментов, включая процесс коагуляции латексов НК и ПВХ поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлоридом, а также исследование свойств получаемых смесей на их основе.

В третьей главе обсуждаются экспериментальные результаты по выделению НК и его смесей с ПВХ из их латексов и изучению влияния поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида на вулканизацию резиновых смесей и свойства вулканизатов.

Благодарность. Автор выражает благодарность к.т.н., доценту каф. ХТПЭ ВолгГТУ Гайдадину А.Н. за участие в постановке экспериментов и обсуждении результатов.

ГЛАВА 1 НАТУРАЛЬНЫЙ КАУЧУК И ЕГО СМЕСИ С ТЕРМОПЛАСТАМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ)

Натуральный каучук и вулканизаты на его основе обладают комплексом уникальных свойств: эластичностью в широком температурном диапазоне, водонепроницаемостью, высокими диэлектрическими и физико-механическими свойствами, износо- и морозостойкостью. Натуральный каучук находит широкое применение в производстве шин (70%), резиновых изделий, а также в медицинских и бытовых изделиях [14, 15].

В последние годы мировое производство натурального каучука увеличилось с 7 млн. тонн в 2000 г. до 12,3 млн. тонн в 2016 г. (рисунок 1.1) [16, 17] и его мировое потребление достигло 41% для эластомеров [18], несмотря на рост производства синтетических каучуков. В 2009 г. производство НК и синтетических каучуков резко сократилось из-за мирового экономического кризиса, однако позже снова начало расти. Крупнейшими производителями НК являются страны Юго-Восточной Азии: Таиланд, Индонезия, Вьетнам и Малайзия (рисунок 1.2). Доля этих регионов в производстве НК составляет 93% от его общего количества [19]. Вьетнам занимает третье место по производству НК, что составляет около 8 % (более 1,2 млн. тонн) [16].

Наряду с количественным увеличением производства НК возникают экологические проблемы при его выделении из латекса, к которым относятся высокая концентрация БПК, ХПК, взвешенных веществ, аммиака, азотосодержащих веществ и кислот в сточной воде [20-22]. Эти вещества легко поддаются биологическому разложению, что приводит к высокому потреблению кислорода при сбросе сточных вод. Следует отметить, что промышленные сточные воды являются кислыми из-за использования кислот при коагуляции латекса. В работах [23-25] по коррозии и защите аппаратуры показано, что использование муравьиной кислоты приводит к проблемам со здоровьем рабочих и коррозии оборудования. Кроме того, отмывка каучука от кислот требует большого количества воды [9, 26]. Так, в [26] обнаружено, что расход воды для отмывки

каучука составляет примерно 55-70 м³/т каучука. Основным источником загрязняющих веществ является процесс коагуляции натурального латекса.

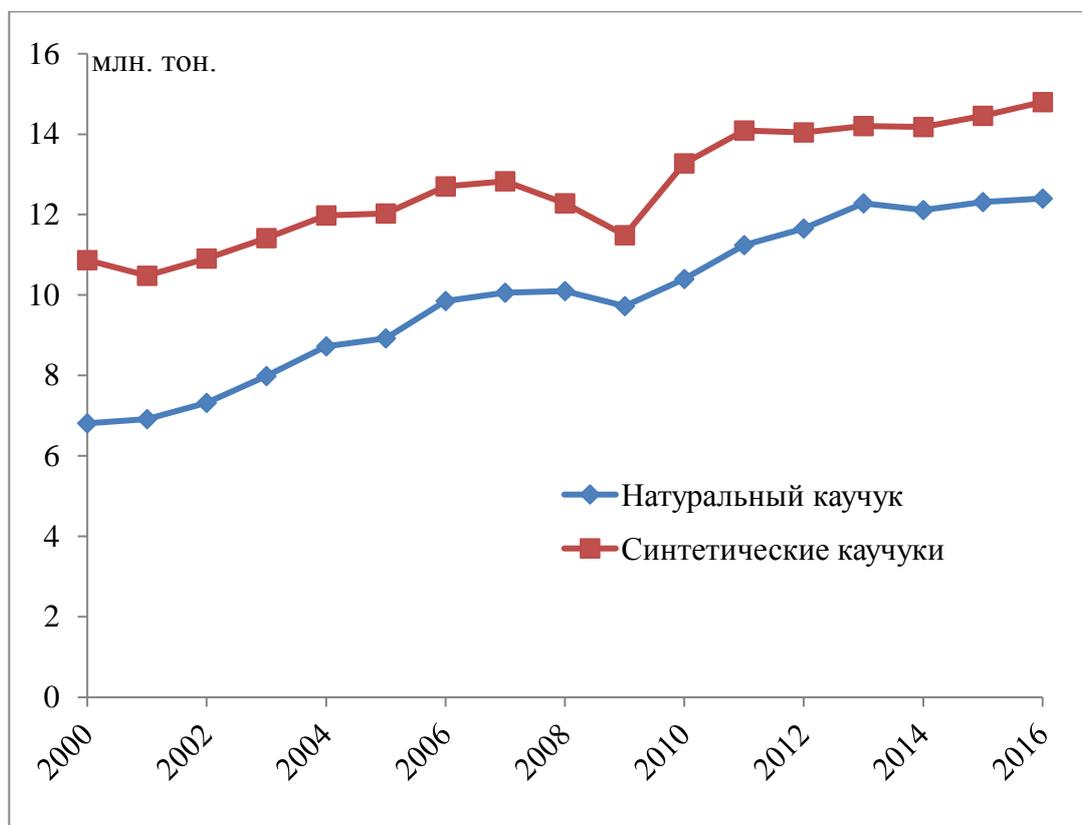


Рисунок 1.1 – Мировое производство каучуков

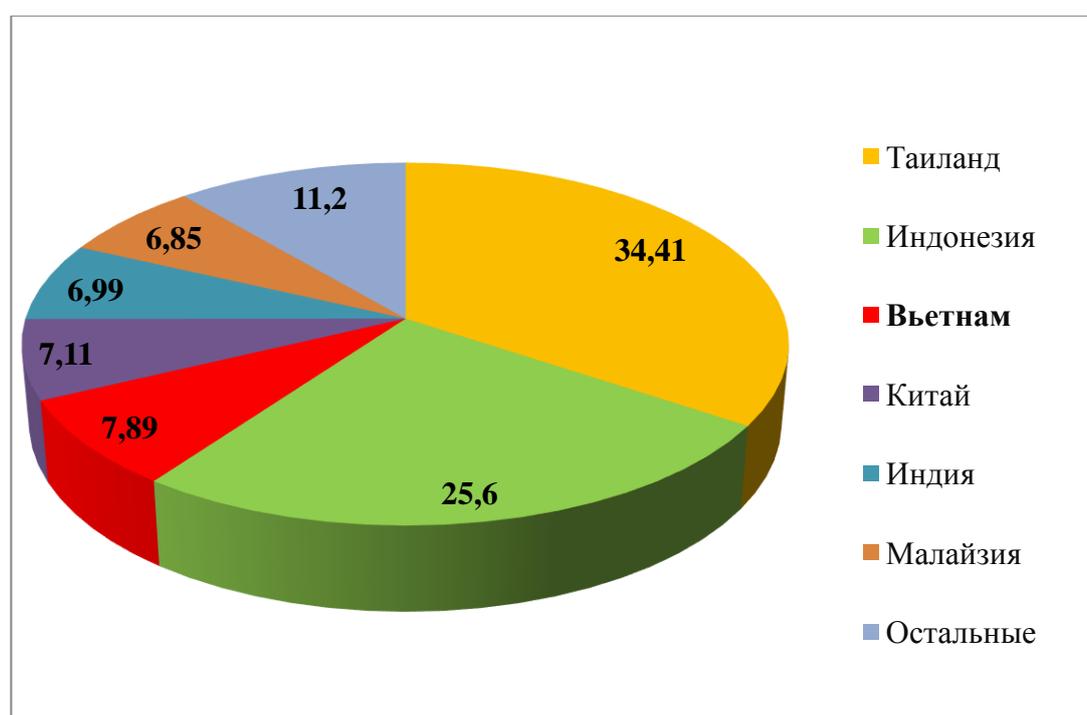


Рисунок 1.2 – Ведущие страны-производители натурального каучука

Натуральный каучук выделяется из млечного сока каучуковой Гевеи, твердые компоненты которого содержат 94 % основного полимера – цис-1,4 полиизопрена и до 6% некаучуковых веществ, таких как белки, фосфолипиды, углеводы [15, 27], которые представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав веществ в латексе и сухого НК [2]

Компоненты	Латекс, масс. %	Сухой каучук, масс. %
Каучук	36	93,7
Белки	1,4	2,2
Углеводы	1,6	0,4
Нейтральные липиды	1,0	2,4
Фосфолипиды	0,6	1,0
Соли	0,5	0,2
Вода	58,5	-
Другие	0,4	0,1

Натуральный латекс содержит 30-40% сухого вещества [28], состав которого приведен в таблице 1.1 Для получения латексных концентратов (сухой остаток выше 60%) применяются три способа концентрирования: центрифугирование, сливкоотделение и упаривание. Большую долю товарных концентратов латекса получают методом центрифугирования, так как он обладает высокой производительностью [15, 27]. Для защиты латекса от бактерий к нему добавляют 0,7% масс. аммиака на массу латекса. В присутствии аммиака прекращается рост микроорганизмов и не происходит разложение белковых компонентов, сопровождающееся коагуляцией. Обнаружено [29], что количество аммиака и время хранения свежего латекса до его концентрирования оказывают влияние на физические свойства латекса. Вязкость концентрированного латекса

повышается при увеличении содержания аммиака (0,35-0,8% масс. латекса) и времени хранения свежего латекса.

Установлено [30, 31], что макромолекулы НК (рисунок 1.3) представляют собой цис-полиизопрен, однако два последних звена находятся в транс-конфигурации, поэтому белки адсорбированы на диметилаллильной группе (ω) (рисунок 1.4). На другом конце макромолекулы фосфатная группа (α) связана с фосфолипидами за счет водородной связи, которые представлены, в основном, L-фосфатидилхолином и фосфатидилэтаноламином (рисунок 1.5) [32].

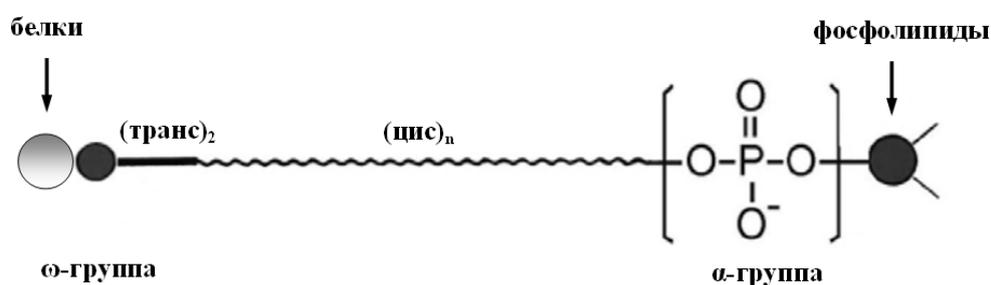


Рисунок 1.3 – Структура концевых групп натурального каучука в латексе

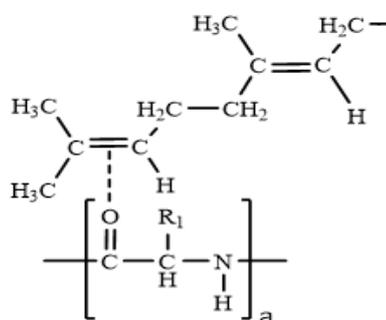


Рисунок 1.4 – ω концевая группа макромолекулы НК

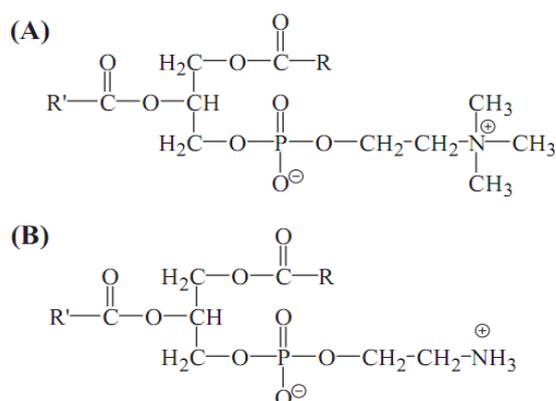


Рисунок 1.5 – Химическая структура (А) L-фосфатидилхолина и (В) фосфатидилэтаноламина, где R и R' – цепочечные алкильные группы

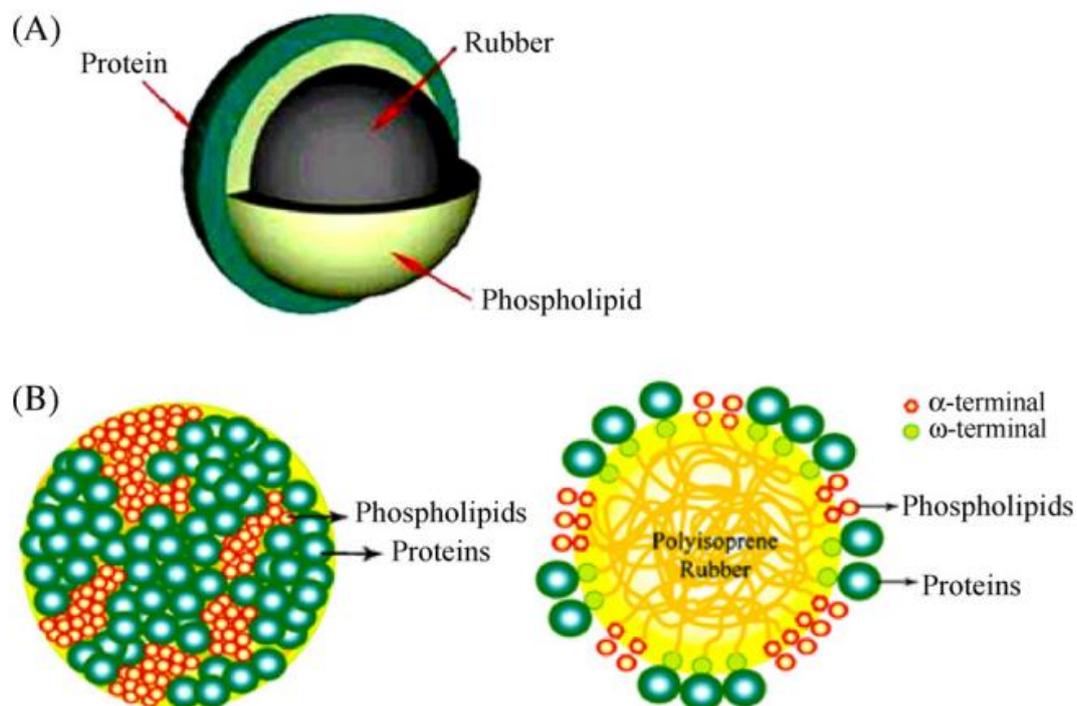
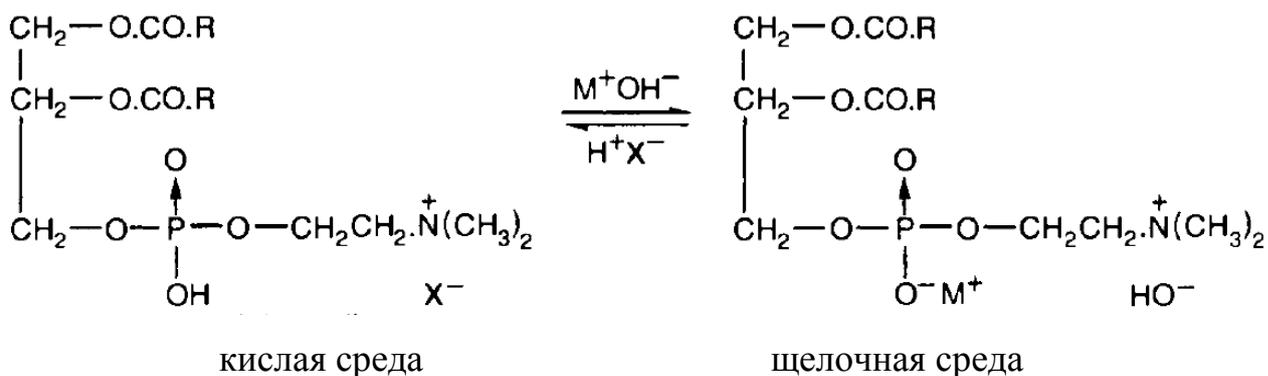


Рисунок 1.6 – Структура частицы НК в латексе.

Такая архитектура предполагает два варианта расположения белков и фосфолипидов, либо в виде двойного слоя, в котором внутренний слой фосфолипидов расположен под слоем белка, либо монослоя белков и фосфолипидов (рисунок 1.6), при этом белки из общей поверхности слоя составляют 84%, а фосфолипиды – 16% [32]. Именно этот слой обеспечивает устойчивость латекса, предохраняя его от самопроизвольной коагуляции. В зависимости от pH латекса белки и фосфолипиды ведут себя по-разному. На рисунке 1.7 представлена структура фосфолипидов в кислой (НХ) или щелочной среде (МОН) и белков в зависимости от pH среды [33, 34].



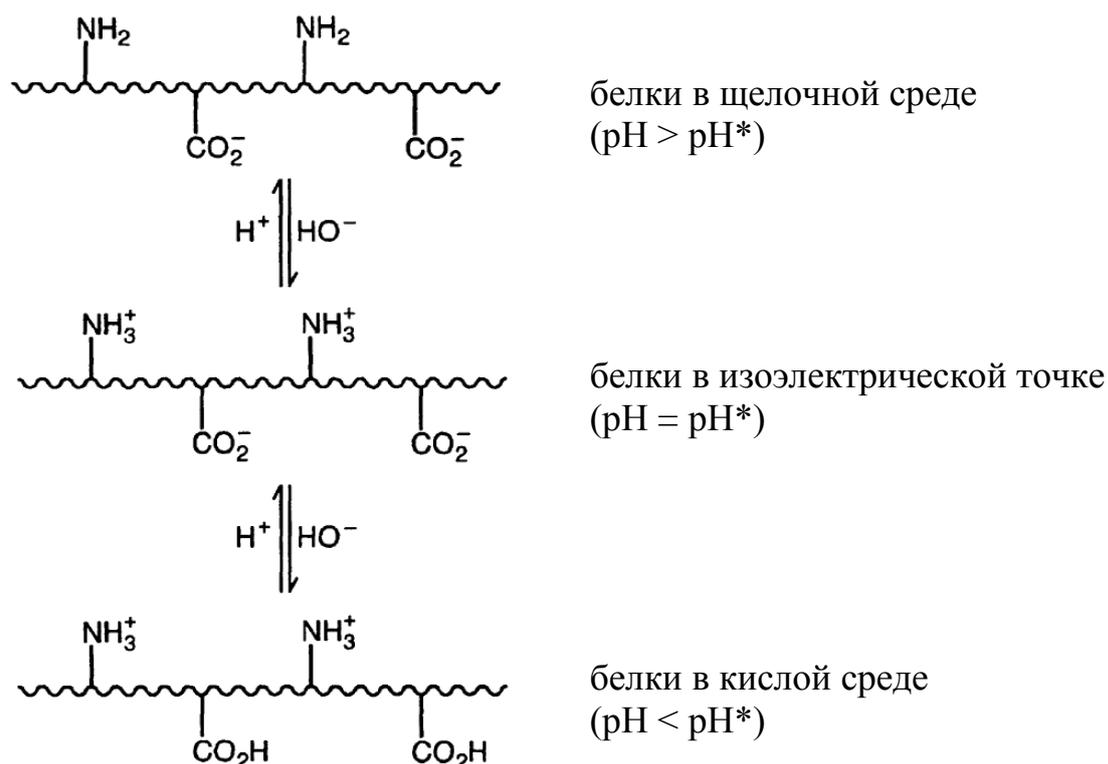


Рисунок 1.7 – Структура фосфолипидов и белков в зависимости от pH среды

Некаучуковые компоненты являются одной из причин отличия свойств НК от его синтетического аналога (СКИ). Скорость вулканизации НК выше, чем у СКИ. Это объясняется наличием природных активаторов вулканизации, в частности, жирных кислот и аминосоединений: нейтральные, основные аминокислоты и вещества, возникающие в результате гидролиза некоторых фосфолипидов [27, 35-36]. Это свидетельствует о том, что белки и фосфолипиды играют роль природного ускорителя вулканизации каучука. Присутствие некаучуковых компонентов в каучуке также оказывает влияние на физико-механические свойства [37-39], кинетические параметры процесса вулканизации [40], кристаллизацию [41, 42], старение [43] и т. д. В работе [2] подробно рассмотрена роль некаучуковых компонентов в каучуке (таблица 1.2). При коагуляции латекса часть водорастворимых некаучуковых компонентов теряется, но сохраняется большая часть липидов, более половины белков, небольшое количество неорганических и других веществ. В состав ацетонового экстракта НК

входят: 51% жирных кислот (олеиновая, линолевая и стеариновая), являющихся активаторами вулканизации резиновых смесей, 3% их эфиров, 7% глюкозидов, а также аминокислоты и другие органические вещества [44].

Таблица 1.2 – Влияние некаучуковых компонентов на свойства НК

Свойства	Влияние некаучуковых компонентов
Стабильность латекса	Углеводы действуют как субстраты для роста бактерий т.е. приводят к увеличению содержания летучих кислот и снижению стабильности латекса.
Цвет	Желтоватый – действие β -каротина Темный – под действием энзим полифенолоксидазы
Вулканизация	Фосфолипиды и некоторые белки – природные ускорители; жирные кислоты – активаторы.
Оксидирование	Токотриенолы – природные антиоксиданты; ионы меди, марганца и железа – прооксиданты.
Кристаллизация	Скорость кристаллизации увеличивается в присутствии стеариновой кислоты.
Ползучесть и напряжение релаксации	Высокое содержание белков и золы приводит к поглощению влаги, что способствует высокой ползучести и релаксации напряжения в вулканизатах.
Модуль напряжения	Растет с увеличением содержания белков
Эффект наполнителя	Белки действуют как наполнитель. Одна часть белков эквивалента 3 частям технического углерода
Прочность на растяжение	Растет с увеличением содержания белков

Кроме того [15], присутствие связанного азота оказывает заметное влияние на пластичность по Уоллесу (P_0), показатель сохранения пластичности (ИСП), содержание геля, когезионную прочность и степень изменения этих показателей при старении (таблица 1.3). Молекулярная масса каучука из свежего латекса выше,

чем у депротеинизированного НК (ДПНК). Это связано с разрушением депротеинизацией взаимодействия белков и фосфолипидов с концевыми звеньями полиизопреновых цепей НК, что приводит к снижению количества азотосодержащих соединений, следовательно, и молекулярной массы [41]. Белки и фосфолипиды в каучуке агрегируют между собой за счет водородной связи, образуя при этом мицеллярную структуру, которая является узлом разветвления (рисунок 1.8).

Таблица 1.3 – Свойства натурального каучука до и после депротеинизации

каучук	Содержание азота, %	P_0	ИСП	Содержание геля, %		$M_w \cdot 10^6$	
				Продолжительность старения при 100°C, ч			
				0	14	0	14
НК	0,522	62	73,4	37,7	24,4	1,78	1,43
ДПНК	0,016	58,5	30,8	19,2	0	1,48	1,29

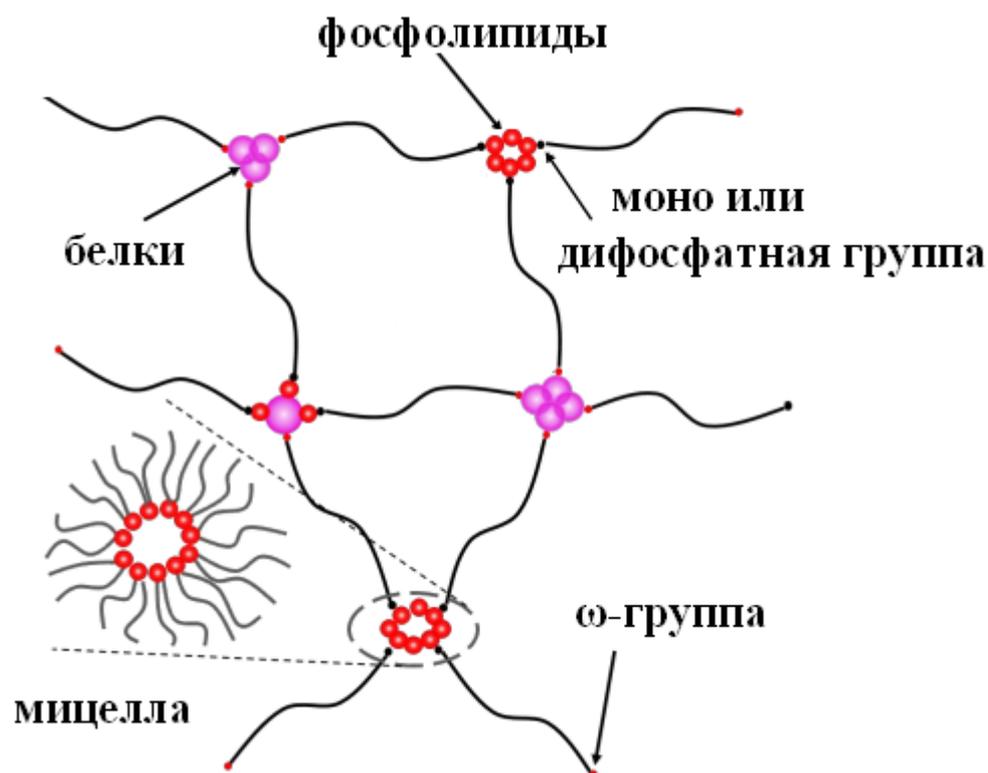


Рисунок 1.8 – Структура образованной сетки узлов разветвлений [45]

1.1 Натуральный латекс как коллоидная система

Латексы натурального каучука, также как и латексы синтетических каучуков, являются коллоидными дисперсиями в водной среде [46, 47]. Частицы натурального каучука в латексе имеют размер в пределах от 0,01 до 2 мкм [47]. В латексе натурального каучука между дисперсными частицами можно выделить основные силы взаимодействия [48]:

- силы Ван-дер-Ваальса (силы притяжения): они исходят из квантово-волновых механических взаимодействий между атомами соседних частиц;
- электростатические силы (силы отталкивания): они возникают в присутствии противоионов оболочки, которые окружают частицы в дисперсионной среде;
- стерические силы (силы отталкивания): возникают из-за наличия лиофильных макромолекул, прикрепленных к поверхности частиц;
- сольватационные силы (силы отталкивания): они возникают при наличии молекул растворителя между частицами;
- силы исключения (недопущения): они возникают в присутствии лиофильных макромолекул, растворенных в дисперсионной среде.

Универсальным свойством дисперсных систем является наличие на границе раздела фаз двойного электрического слоя (ДЭС).

Электростатические силы отталкивания, возникающие при сближении коллоидных частиц, обусловлены взаимодействием ДЭС. Величина этих сил зависит от параметров двойного слоя: распределения в нем зарядов и потенциалов и их изменений при добавлении в систему электролитов, ПАВ или полимеров. Строение двойного электрического слоя представлено на рисунке 1.9. Поверхность частицы представляет собой слой ионов, равномерно распределенных по поверхности и создающих в нем поверхностный заряд. Эти ионы называются потенциалопределяющими. К поверхности частицы из жидкой среды притягиваются ионы противоположного знака, их называют противоионами, которые состоят из двух слоев: адсорбционный слой, примыкающий

непосредственно к межфазной поверхности и диффузный слой, притягивающийся к частице за счет электростатических сил. При движении частиц ДЭС разрывается. Место разрыва при перемещении твердой и жидкой фаз относительно друг друга называется плоскостью скольжения, которая лежит на границе между диффузными и адсорбционными слоями, либо в диффузном слое. Потенциал на плоскости скольжения называется электрокинетическим или дзета-потенциалом (ζ -потенциал). Важность этого потенциала состоит в том, что его значение может быть связано с устойчивостью коллоидных систем. Он определяет степень и характер взаимодействия между частицами дисперсной системы. Коллоиды с высоким ζ -потенциалом являются электрически стабилизированными, в то время как коллоиды с низким ζ -потенциалом склонны коагулировать или флокулировать. Величину ζ -потенциала (30 Мв) можно рассматривать как характерное для условного разделения низкозаряженных или высокозаряженных поверхностей. Чем больше электрокинетический потенциал, тем устойчивее коллоид. Значение ζ -потенциала определяется разностью суммы зарядов потенциалопределяющих ионов и суммы зарядов противоионов.

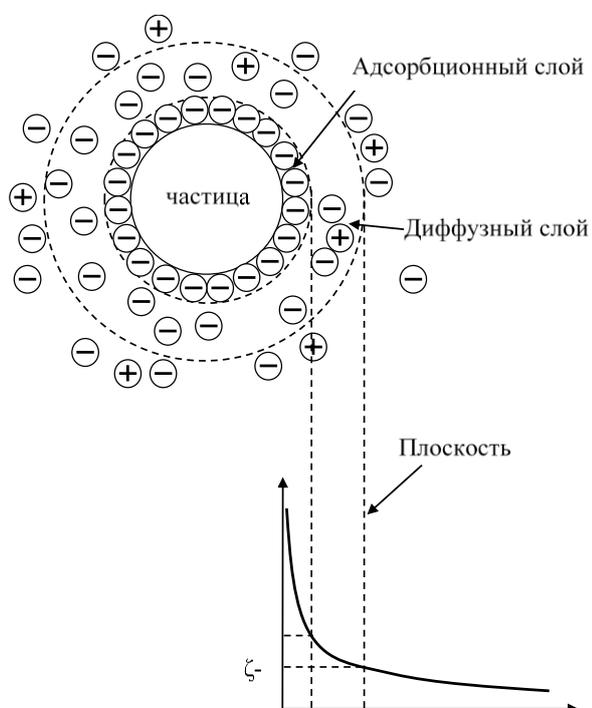


Рисунок 1.9 – Строение двойного электрического слоя

Устойчивость латекса можно рассматривать с двух позиций. С одной стороны, латексные частицы могут подвергаться изменениям в результате взаимодействия с водной фазой (гидролиз, окисление и т.д.), с другой стороны, частицы, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать непрочные агрегаты и коалесцировать с образованием более крупных частиц, в результате это приводит к коагуляции, сопровождающейся разрушением коллоидной системы [47].

Итак, в соответствии с [49, 50] процесс выделения каучука может проходить по-разному с точки зрения морфологии получаемых продуктов:

1) образование микроскопических скоплений – флоккул, состоящих из прочносвязанных между собой исходных частиц – микрокоагуляция или флокуляция (необратимая агрегация);

2) образование крупных комков или зерен полимера, содержащих обычно разные количества водной фазы – коагуляция;

3) слияние нескольких частиц в одну глобулу более крупных размеров, не содержащую водной фазы – агломерация. В этом случае (в отличие от остальных) коллоидная структура латекса сохраняется. Более того, вследствие уменьшения суммарной поверхности раздела и, следовательно, возрастания адсорбционной насыщенности, латекс становится устойчивее;

4) превращение латекса в визуально однородный полужидкий гель - желатинирование, сопровождающееся постепенным самопроизвольным уплотнением геля – синерезисом.

1.2 Способы выделения натурального каучука из латекса

Белки и фосфолипиды адсорбируются на поверхности частиц каучука и придают им отрицательный заряд. На определенном этапе частицы остаются без заряда в результате взаимодействия положительно и отрицательно заряженных групп. Это состояние называется изоэлектрической точкой. Для натурального латекса изоэлектрическая точка находится при pH 4-5 [14]. В близости изоэлектрической точки коалесценция и коагуляция проходят наиболее интенсивно.

Нарушение агрегативной устойчивости латекса может быть вызвано физическими (преодоление стабилизирующего энергетического барьера) или химическими (снятие барьера) факторами [51, 52], поэтому рассмотрим разные виды коагуляции:

К физическим способам относятся нагревание, механическое перемешивание и вымораживание. Коагуляция может также проходить под влиянием видимого или ультрафиолетового излучения, рентгеновских лучей и радиоактивного излучения.

а) Коагуляция при нагревании. Падение агрегативной устойчивости при нагревании объясняется [47], вероятно, десорбцией стабилизатора с поверхности частицы и увеличением интенсивности броуновского движения, при котором частицы каучука сталкиваются и начинают слипаться друг с другом. Оба фактора способствуют преодолению энергетического барьера при столкновении частиц. Установлено [27], что коммерческие сорта латексных концентратов содержат около 40% воды, для удаления которой в процессе превращения латекса в твердый полимер требуется затратить около 18 ГДж энергии на 1 т высушенного каучука. Неэффективность этого процесса очевидна, так как количество энергии в 10 раз больше той энергии, которая потребуется на испарение соответствующего количества воды. Большинство латексов имеет общий механизм сушки, который состоит из трех стадий: на первой стадии происходит испарение свободной воды с поверхности пленки со скоростью, которая подчиняется линейному закону и практически равна скорости испарения чистой воды. Частицы каучука при этом находятся в броуновском движении и не скапливаются на поверхности других частиц; вторая стадия начинается с необратимого слипания частиц. Скорость испарения резко падает по мере того, как под воздействием межфазного натяжения частицы коалесцируют, а водная фаза занимает пространство между ними; на третьей стадии наблюдается медленная сушка, скорость которой описывается экспоненциальным законом, причем вода здесь диффундирует по капиллярным каналам или через сам полимер.

б) *Коагуляция при вымораживании.* Следует отметить [47], что охлаждение сопровождается вымораживанием гидрозоль, приводящим к его коагуляции, причем коагуляция бывает тем более полной, чем ниже температура, до которой охлаждался золь. На коагуляцию при вымораживании влияет не только температура, но и степень превращения раствора в кристаллическую массу, так как при замерзании вода образует между коллоидными частицами микроскопические кристаллы. Вследствие увеличения объема в замороженной системе могут развиваться большие давления, в результате чего частицы дисперсной фазы могут деформироваться, приходить друг с другом в контакт и слипаться.

По мнению Возной Н.Ф. [53] при вымораживании золь постепенно образуются кристаллики чистой воды, в результате чего в оставшейся незамерзшей части системы происходит концентрирование как золь, так и содержащихся в нем электролитов. Вследствие этого может возникнуть увеличение концентрации электролитов с последующей коагуляцией.

Технологическая схема выделения каучука из латекса вымораживанием [54] предполагает предварительное подкисление для облегчения коагуляции в барабане. Следует отметить, что недостатками способа выделения полимера из латекса вымораживанием являются сложная технология, большое потребление энергии и продолжительность (3-5 суток). Это значительно снижает производительность процесса.

в) *Механическое воздействие (центрифугирование)* достаточной интенсивности также вызывает коагуляцию латекса. Мерой интенсивности такого воздействия могут быть градиент скорости и продолжительность. Коагуляция начинается после достижения некоторого минимального значения градиента скорости и нарастает с его увеличением. Практически невозможно создать поле с постоянным значением градиента скорости во всем объеме латекса и равномерным временем пребывания каждого элементарного объема в зоне воздействия. Поэтому такая коагуляция обычно проходит локально в зоне максимального градиента скорости, но коагулят может разноситься по всему объему. В работе [49] показано, что латекс натурального каучука наименее устойчив к механическим

воздействиям, что связано с наличием в нем сверхкрупных частиц (1 мкм и более) и со снижением прочности защитного слоя.

По данным [47, 53] установлено, что причины коагуляции латекса при механическом воздействии обусловлены, вероятно, временным нарушением адсорбционного баланса стабилизатора у поверхности частиц каучука. Такие частицы получают возможность сближаться на расстояние действия молекулярных сил и, вследствие этого, слипаются друг с другом.

К химическим факторам, вызывающим разрушение агрегативной устойчивости коллоидной системы латекса, относятся добавление электролитов (кислоты, соли металлов) или водорастворимых полимеров.

г) *Коагуляция электролитами* имеет наиболее важное теоретическое и практическое значение. В работе [47] хорошо сформулированы правила этого вида коагуляции, в соответствии с которыми коагуляцию способны вызывать все электролиты, если их концентрация в системе достаточна для того, чтобы сжать ДЭС и при этом понизить энергетический барьер, препятствующий слипанию частиц при их столкновении. Помимо этого установлено, что коагулирующим действием в электролите обладают не все его ионы, а только те, которые несут заряд, одноименный с противоположенным зарядом мицеллы. Так, для золь с отрицательно заряженными частицами (как частицы в натуральном латексе) коагулирующими ионами являются катионы, а для золь с положительными частицами – анионы (правило Гарди) [55].

Для начала коагуляции необходимо превысить некоторую минимальную концентрацию электролита в золе. Эта величина (γ), получившая название порога коагуляции и обычно выражаемая в ммоль/л или мг.экв/л.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется коагулирующей способностью:

$$P = \frac{1}{C} \quad (1.1)$$

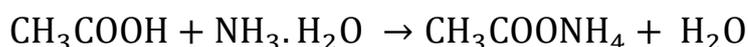
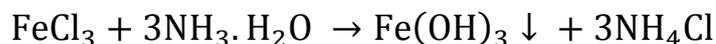
где C – концентрация электролита, соответствующая порогу коагуляции (γ), м·моль/л или мг·экв/л.

По правилу Шульце-Гарди [56], чем выше валентность коагулирующего иона, тем сильнее выражена его коагулирующая способность и тем ниже порог коагуляции (таблица 1.4). При этом соли с двухвалентными катионами действуют сильнее, чем соли с одновалентными катионами [57]. Еще резче сказывается действие таких солей, как $Al_2(SO_4)_3$ или $FeCl_3$.

Таблица 1.4 – Порог коагуляции для консервированного аммиаком натурального латекса (количество электролитов в ммоль на 1 л латекса)

Электролит	Концентрация сухого вещества в латексе, %		
	43,5	30	15
NaCl	Насыщенный раствор не вызывает коагуляцию		
BaCl ₂	7,5	9,5	25
MgCl ₂	13,2	16,8	26
FeCl ₃	2,4	1,8	1
CH ₃ COOH	7,3	5,5	1,8

При разбавлении консервированного аммиаком латекса порог коагуляции электролитов, за исключением трехвалентных катионов и кислот, увеличивается. Это объясняется уменьшением вероятности взаимодействия катионов с противоположным зарядом частиц в латексе. Соли трехвалентных катионов и кислоты могут взаимодействовать с аммиаком, что уменьшает концентрацию гидроксид-ионов, находящихся вокруг заряженных частиц.



Кроме того, разбавление латекса приводит к уменьшению вязкости дисперсных систем, т.е. диффузной части двойного электрического слоя, что повышает вероятность контакта с ионами эмульгатора, при этом порог коагуляции уменьшается.

Процесс коагуляции в зависимости от концентрации коагулирующего электролита можно разделить на две стадии: медленную и быструю (рисунок 1.10).

При медленной коагуляции изменение концентрации коагулирующего электролита сопровождается резким изменением скорости коагуляции. В области быстрой коагуляции увеличение коагулирующего электролита не вызывает изменения скорости коагуляции, достигшей своего максимального значения. Концентрацию электролита, начиная с которой скорость коагуляции остается постоянной, называют порогом быстрой коагуляции [55, 58].

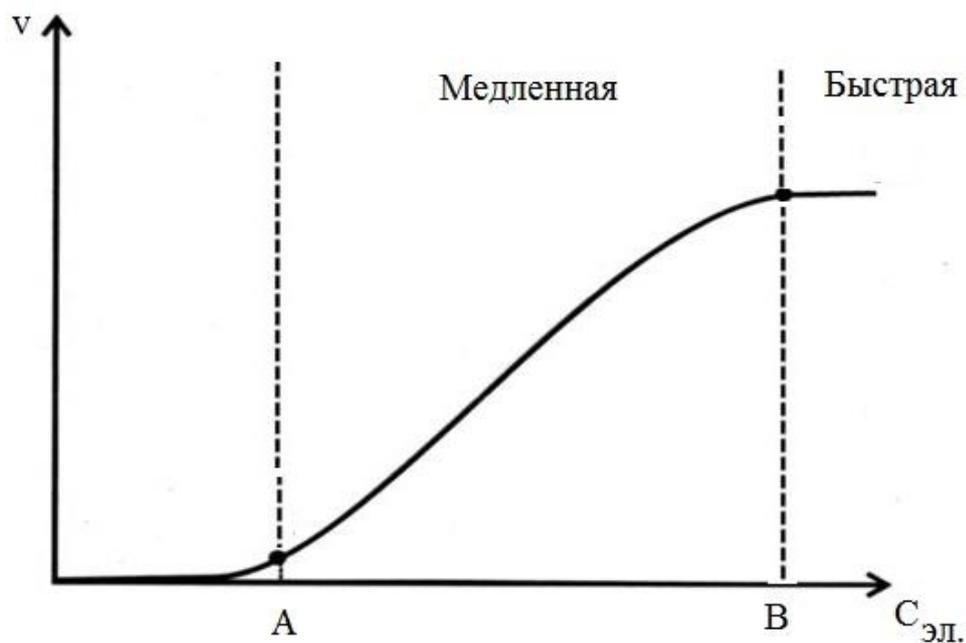


Рисунок 1.10 – Кривая скорости коагуляции (v) в зависимости от концентрации электролитов (C)

Известно [47, 55], два основных механизма быстрой коагуляции электролитами коллоидных систем:

1) нейтрализационная коагуляция, происходящая в результате снижения поверхностного потенциала частиц.

2) концентрационная коагуляция, при которой потеря устойчивости коллоидов вызывается не падением поверхностного потенциала частиц, а сжатием диффузной части двойного электрического слоя.

Нейтрализационная коагуляция проходит под действием электролита, который химически взаимодействует с потенциалопределяющими ионами, связывая их в прочное соединение. В этом случае коагуляция осуществляется при снижении электрического заряда частиц из-за уменьшения

потенциалопределяющих ионов. В результате уменьшения заряда электрические силы отталкивания между частицами ослабевают, частицы при сближении слипаются и выпадают в осадок.

Концентрационная коагуляция наступает под действием электролита, который химически не взаимодействует с ионами стабилизатора и не изменяет заряд поверхности ядра мицеллы. Однако в этом случае коагулирующее действие проявляют те ионы добавленного электролита, которые являются противоионами для данных мицелл, так как за счет повышения их концентрации они проникают внутрь гранулы, сжимая (уплотняя) ионную атмосферу мицеллы вокруг ядра. Концентрационная коагуляция происходит при неизменном поверхностном потенциале, но сопровождается, как правило, уменьшением электрокинетического потенциала (ζ -потенциал). Поэтому единственной причиной коагуляции системы в этом случае является чисто электростатический эффект сжатия двойного электрического слоя.

На практике наиболее распространено выделение каучука из латекса под действием электролитов. Однако при введении электролитов могут образоваться и остаться в каучуке нежелательные примеси, оказывающие влияние на свойства полимера и его вулканизаторов, а также на скорость вулканизации, поэтому большое внимание уделяется отмывке каучука от серума. Для выделения каучука из латекса можно применять соли двухвалентных металлов [59, 60], но этот метод в большинстве случаев приводит к образованию труднорастворимых в воде солей эмульгаторов, осложняющих образование зернистого коагулюма регулируемой степени дисперсности, и ухудшению качества каучука [61].

Давно известно, что коагуляцию натурального латекса могут вызывать минеральные [62-64] или органические кислоты [65, 66]. В настоящее время для коагуляции латекса НК в промышленности применяют уксусную или муравьиную кислоты [15, 27, 30]. Понижение значения pH при добавлении кислоты в латекс приводит к дестабилизации латекса вследствие уменьшения степени ионизации адсорбированных соединений и потенциала сил межчастичного отталкивания [67, 68].

В работах [27, 69] изложен технологический процесс производства натурального каучука из свежего латекса. На рисунке 1.11 представлена технологическая схема производства НК [69], включающая семь основных стадий:

- 1) проверка качества латекса и расчет дозировки кислоты,
- 2) коагуляция латекса,
- 3) вальцевание образующейся массы каучука,
- 4) гранулирование,
- 5) промывка,
- 6) высушивание каучука,
- 7) взвешивание, прессование и упаковка.

Латекс каучука, поступающий на завод должен соответствовать техническим условиям (таблица 1.5). Его качество оценивается содержанием сухого каучука, аммиака и рН латекса, который фильтруется на сите с отверстием 40 мкм и заливается в емкости (1), где разбавляется водой до содержания каучука в пределах 20-28%. Латекс равномерно перемешивается лопастной мешалкой в течение 10 мин, после чего определяется содержание сухого каучука в латексе и необходимое количество кислоты для коагуляции.

Таблица 1.5 – Технические условия латекса [69]

№	Название	Технические требования	
		Категория 1	Категория 2
1	Состояние	Жидкое, протекание через фильтр с отверстием сита 40.	Не выполняется одно из требований категории 1
2	Цвет	Белый	
3	Содержание аммиака от массы латекса, % не более	0,03	
4	Содержание сухого каучука, % не менее	20	
5	рН	6,5-8	
6	Примеси	Невидимые	

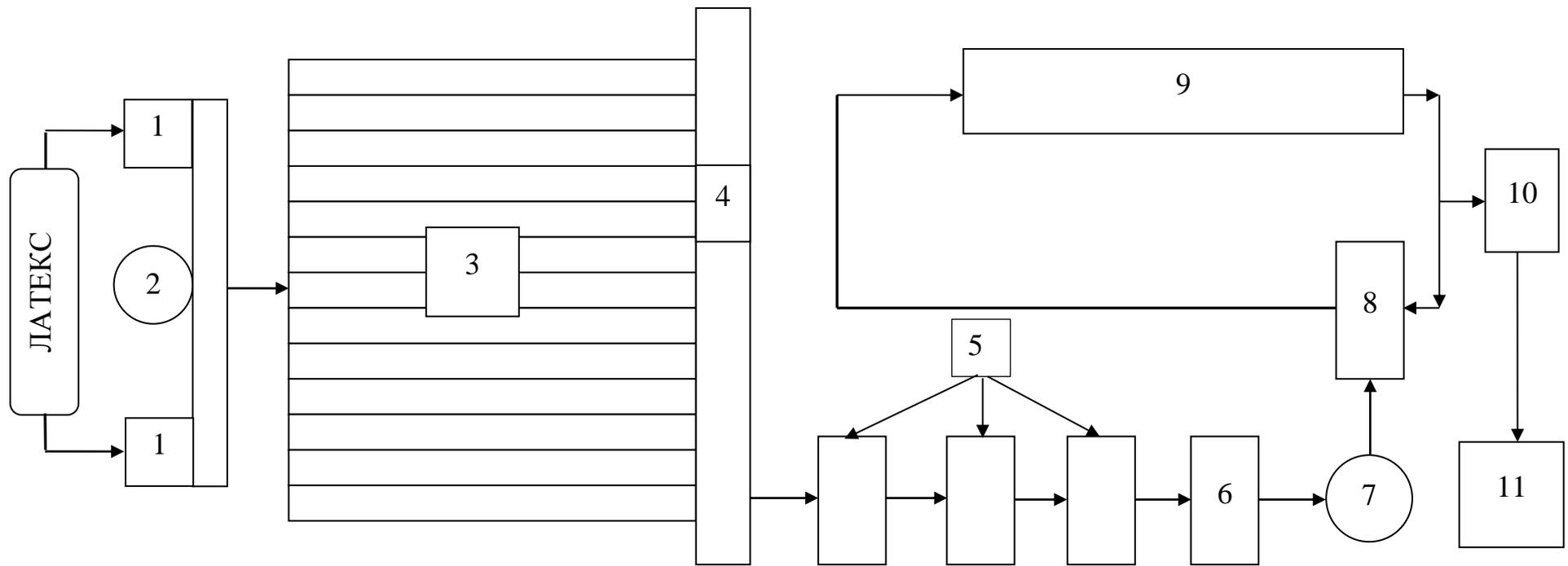


Рисунок 1.11 – Технологическая схема производства натурального каучука: 1 – емкости с лопастной мешалкой для латекса; 2 – емкость для дозирования кислоты; 3 – резервуары (30 шт.); 4 – вальцы для вытяжки скоагулированного каучука; 5 – вальцы с разными зазорами; 6 –гранулятор; 7 – бассейн; 8 – вибрационная установка; 9 – сушилка; 10 – весы; 11 – установка для прессования.

Условные требования для коагуляции латекса указаны в таблице 1.6. Коагуляция проводится в резервуарах (3). Латекс и раствор кислоты подаются в резервуары, а затем перемешиваются. Пену удаляют сильными водными струями. Время коагуляции составляет 6-24 часов. Для предотвращения поверхностного окисления добавляют раствор дисульфата пентаоксида натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (5-10 % массы латекса).

Таблица 1.6 – Условные требования для коагуляции

№	Название	Условные требования
1	Содержание сухого каучука, % не менее	20
2	pH	5,2 – 5,6
3	Концентрация кислоты, %	
	уксусной	0,4 – 3
	муравьиной	0,3 – 2
4	Время коагуляции, часов, не менее	6

После коагуляции для отделения каучука в резервуары добавляется вода, затем каучук подается на вальцы (4), при этом толщина массы каучука составляет 50-70 мм. Крошка каучука передается ленточным конвейером на вальцы (5), где она проходит через зазоры 5,0; 2,0 и 0,5 мм с разрезкой валов размером 5,0 x 5,0 мм; 3,5 x 3,5 мм и 2,5 x 2,5мм, соответственно. Каучук поступает на установку для гранулирования (6). Гранулы каучука размером 5–8 мм отправляются в бассейн для промывки (7), в который чистую воду непрерывно добавляют и каучук подается на вибрационную установку (8). На этой стадии от каучука удаляется часть воды.

Каучук высушивают горячим воздухом в сушилке (9) при температуре не более 120°C в течение 3–3,5 часов. Необходимо тщательно соблюдать режим сушки. После выхода из сушилки каучук охлаждают до температуры 45-50°C, затем его взвешивают на весах (10) и передают на прессы (11).

В технологии кислотной коагуляции латекса значительное количество некаучуковых компонентов, таких как белки и фосфолипиды, удаляется со сточной

водой, что приводит к загрязнению окружающей среды. В таблице 1.7 представлен состав компонентов каучука, который получают разными способами [44, 70-71]. Видно, что каучук, полученный кислотной коагуляцией, имеет наименьшее содержание белков и веществ ацетонового экстракта. В патенте [3] для сохранения некаучуковых компонентов применяется сложная технология, при которой эти компоненты специально выделяют из серума и добавляют в каучук на стадии вулканизации.

Таблица 1.7 – Состав компонентов в каучуке

Компоненты	Метод выделения	
	Кислотная коагуляция	Высушивание
Каучук	91,0 – 95,0	78,0 – 84,0
Белки	2,37 – 3,76	4,2 – 4,8
Зола	0,10 – 0,90	1,5 – 1,8
Ацетоновый экстракт	2,30 – 0,35	3,6 – 5,2
Сахара	0,30 – 0,35	5,5 – 7,2
Водный экстракт	0,20 – 0,40	
Влага	0,18 – 0,90	1,0 – 2,5

Таким образом, вышеуказанные основные экологические проблемы вызывает в основном процесс коагуляции латекса, особенно при использовании кислотных коагулянтов. Поэтому поиск новых коагулирующих агентов для натурального латекса имеет важное практическое значение.

В последние годы с целью решения экологических проблем при выделении синтетических каучуков из латексов большое внимание уделяется применению полиэлектролитов в качестве коагулянтов [72-74]. Химическая коагуляция также проходит при добавлении в латекс полимерных коагулянтов. По химической природе полимерные коагулянты можно разделить на две группы [75]:

1) вещества (как низко-, так и высокомолекулярные), имеющие катионактивный характер или приобретающие его в кислотной среде. Это

азотсодержащие органические соединения разной степени основности, которые в ионизированном состоянии взаимодействуют с анионактивными ПАВ, выполняющими функцию эмульгаторов (стабилизаторов) латексов, образуя нерастворимые комплексы, что приводит к нарушению агрегативной устойчивости латекса (нейтрализационная коагуляция).

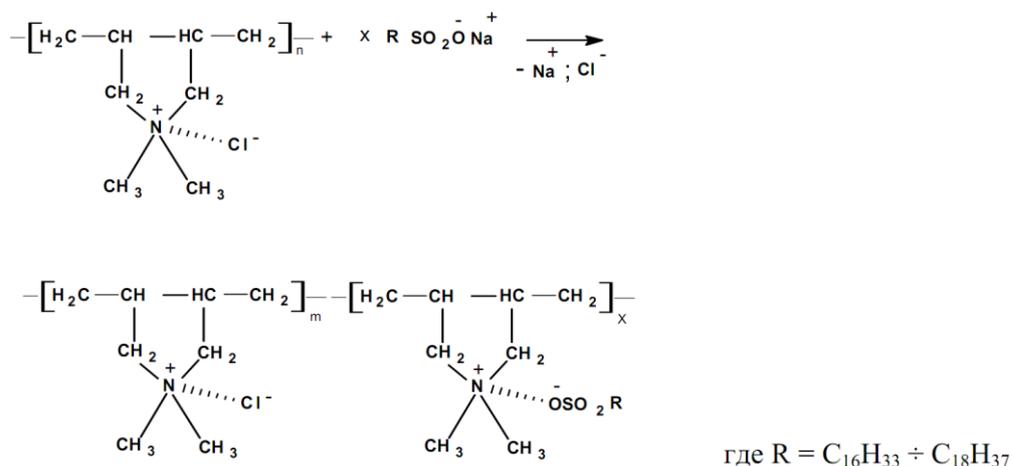
2) высокомолекулярные соединения анионактивного характера со слабокислой функцией (карбоксилсодержащие полиэлектролиты), переходящие в кислотной среде в неионизированную нерастворимую форму. Их коагулирующее действие, по-видимому, реализуется по мостичному механизму.

В работе [58] проведен анализ выделения синтетических каучуков из латексов органическими коагулянтами. Высокой эффективностью отличаются катионные амфолитные полиэлектролиты. Наиболее перспективными коагулянтами являются синтетические водорастворимые полиэлектролиты, в частности полимерные соли четвертичного аммониевого основания [13]. В цикле работ [75-78] показана принципиальная возможность использования с высокой эффективностью коагулирующего действия катионного полиэлектролита ВПК-402, представляющего собой водный раствор поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (ПДАДМАХ) [79].

Для выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса путем коагуляции предлагается [78] использовать комбинированный коагулянт, содержащий ПДАДМАХ и волокнистый материал с последующим подкислением серума минеральной кислотой. В качестве волокнистых могут быть использованы материалы из натуральных, искусственных и синтетических волокон. Изобретение обеспечивает полную коагуляцию латекса при уменьшении расхода ПДАДМАХ и без введения в систему минеральных солей, что приводит к получению продукта с улучшенными физико-механическими показателями.

В диссертации Ю.Н. Богдановой [80] описана коагуляция латекса ПВХ катионными полиэлектролитами поли-1,2-диметил-5-винилпиридинийметилсульфатом (ПДМВПМС) и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (ПДАДМАХ). Установлено, что процесс коагуляции

осуществляется за счет образования на межфазной поверхности латекса полимер-коллоидного комплекса при взаимодействии катионного ПЭ с противоположно заряженным эмульгатором, представляющим собой смесь натриевых солей алкилсульфоновых кислот:



Эффективность флокуляции катионных полиэлектролитов оценивается по плотности их заряда (таблица 1.8), которая рассчитывается по формуле:

$$N = \frac{1}{[\text{MM}]} \quad (1.2)$$

где N – плотность заряда полимера, мэкв·г⁻¹

$[\text{MM}]$ – эквивалентная масса звена полимера.

Из таблицы 1.8 можно утверждать, что полиэлектролит ВПК-402 (ПДАДМАХ) более эффективен по сравнению с флокулянт КФ.

Лю И. и соавторы в работе [81] разработали наноконпозиты на основе технического углерода и НК, полученные путем использования электростатической адсорбции между модифицированным техническим углеродом (положительно заряженным) ПДАДМАХ и латексными частицами НК (отрицательно заряженными) в качестве движущей силы. В этом случае ПДАДМАХ придает техническому углероду положительный заряд, благодаря чему создаются трехмерные взаимосвязанные сетки наполнителя в каучуковой матрице.

Таблица 1.8 – Плотность заряда полиэлектролитов [82]

Флокулянт	Сокращение	Формула	N , мэкв·г ⁻¹
-----------	------------	---------	----------------------------

КФ	ПДМВПМС	$\left[\text{H}_2\text{C}-\underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{N}^+(\text{CH}_3) \cdots \text{O}^-\text{SO}_2\text{OCH}_3 \end{array}}{\text{CH}} \right]_n$	4,08
ВПК-402	ПДАДМАХ	$\left[\text{H}_2\text{C}-\underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{N}^+(\text{CH}_3)_2 \cdots \text{Cl}^- \end{array}}{\text{CH}}-\text{HC}-\underset{\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \end{array}}{\text{CH}_2} \right]_n$	6,19

Обнаружено [75], что полиэлектролит ПДАДМАХ взаимодействует с белками с образованием комплексных соединений, что позволяет значительно снизить или полностью устранить процессы разложения белка и существенно улучшает обстановку в производственных помещениях.

Однако не было обнаружено применения ПДАДМАХ в качестве коагулирующего агента для выделения натурального каучука из латекса. Как было указано ранее, белково-фосфолипидная оболочка частиц натурального каучука, имеет отрицательный электрический заряд, поэтому катионный полиэлектролит ПДАДМАХ может оказаться эффективным коагулирующим агентом для выделения НК из латекса.

1.3 Смеси натурального каучука с термопластами

Натуральный каучук, достоинства которого известны [27], к сожалению уязвим к воздействию озона, тепла и света из-за ненасыщенной структуры, а также имеет низкие масло- и бензостойкость [8, 83], поэтому нуждается в модификации.

Для улучшения технологических свойств резиновых смесей и экономической ценности резиновых изделий широко применяют совмещение каучуков с термопластами [44]. В 1975 г. впервые исследовали [27, 30, 84] смеси натурального каучука с полипропиленом (ПП) и полиэтиленом (ПЭ), которые

сейчас известны как термопластичный натуральный каучук (ТПНК). В зависимости от соотношения НК и термопластов смеси подразделяют на мягкие и твердые. Мягкие смеси с высоким содержанием НК обладают каучукоподобными свойствами, тогда как твердые смеси, содержащие, например, много полипропилена, являются полужесткими. Эластичные свойства смесей ТПНК улучшаются, если при смешении каучук частично сшивается. Данный процесс называют динамической вулканизацией. Динамическая вулканизация ТПНК повышает твердость, модуль, прочность и эластичность за счет возникновения поперечных связей в каучуковой фазе. Влияние вулканизирующих групп на сшивание ТПНК было изучено [27] и показано, что термостабильные поперечные связи в НК дают такие вулканизирующие группы, как органические пероксиды, системы с низким содержанием молекулярной серы, диимиды малеиновой кислоты, производные диизоцианатов, а также фенолформальдегидные смолы.

Для создания смесей ТПНК также использовались полистирол [85, 86], полиамид 6 [87], полиамид 12 [88, 89], сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА) [90, 91], полиметилметакрилат [92-94], полипропилен [95-98], полиэтилен высокого давления [99], полиэтилен низкого давления [100, 101]. Эти смеси изготавливали смешением натурального каучука с термопластами в разных соотношениях. Применение НК в сочетании с термопластами улучшает ударную вязкость и пластичность материалов. Физико-механические, термические, морфологические и реологические свойства каучука улучшаются при включении термопластов в каучуковую матрицу. Таким образом, материалы на основе ТПНК обладают широким спектром свойств.

Для улучшения взаимодействия каучуков и термопластов необходимо проводить их смешение при температурах выше температуры текучести термопластов. Однако чаще полимеры несовместимы и при смешении нерастворимы друг в друге [44, 102-103], что ограничивает возможность получения смесей НК с некоторыми термопластами, в частности, с поливинилхлоридом (ПВХ). Композиции НК и ПВХ несовместимы во всех соотношениях и имеют низкие физико-механические свойства [5]. Для улучшения их совместимости

можно использовать модифицированный НК, например, эпоксицированный НК (ЭНК) [104-106]. Реакцию сшивания ЭНК и ПВХ схематично можно представить на рисунке 1.12 [107, 108], при этом эти смеси совместимы и обладают хорошими физико-механическими свойствами. В [5] доказано, что свойства несовместимых смесей НК/ПВХ улучшаются при использовании ЭНК как третьего компонента или компатибилизатора.

Можно получать смеси НК с термопластами, такими как СЭВА, ПВХ, ПП и ПЭВД, физической модификацией, например, радиационным сшиванием. При этом взаимодействие между полимерами улучшается, что придает смешиваемость несовместимым или частично совместимым смесям, таким как НК/ПВХ, ЭНК/СЭВА и ЭНК/ПВХ [30]. Формирование радикалов НК под воздействием радиационного излучения и образование пространственных сеток представлено на рисунке 1.13. Однако радиационно-вулканизированный НК обладает более низкими физико-механическими свойствами по сравнению с его серными вулканизатами.

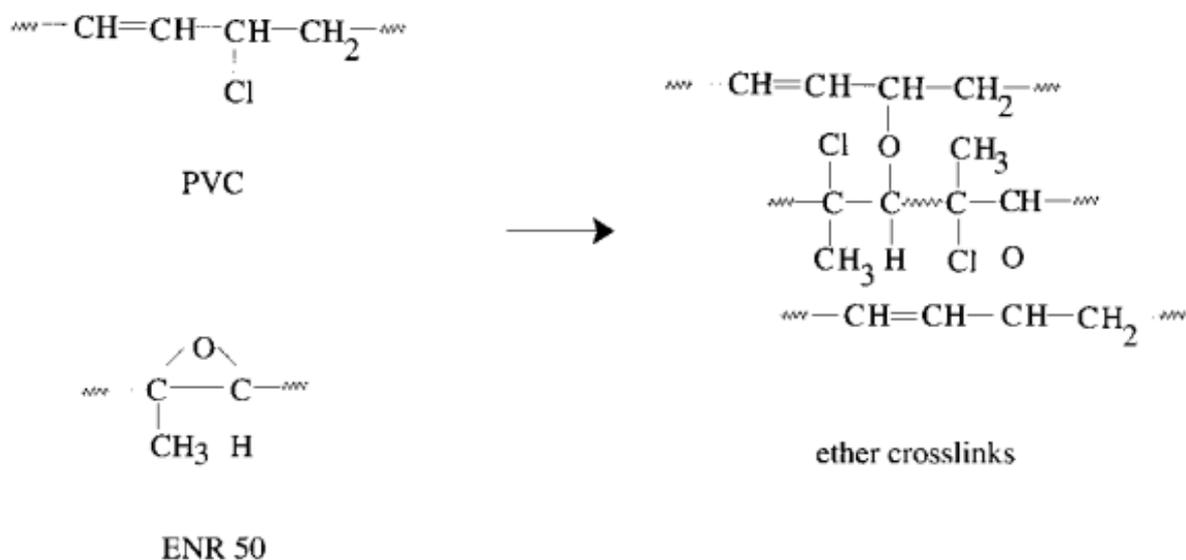


Рисунок 1.12 – Схема реакции сшивания ЭНК и ПВХ

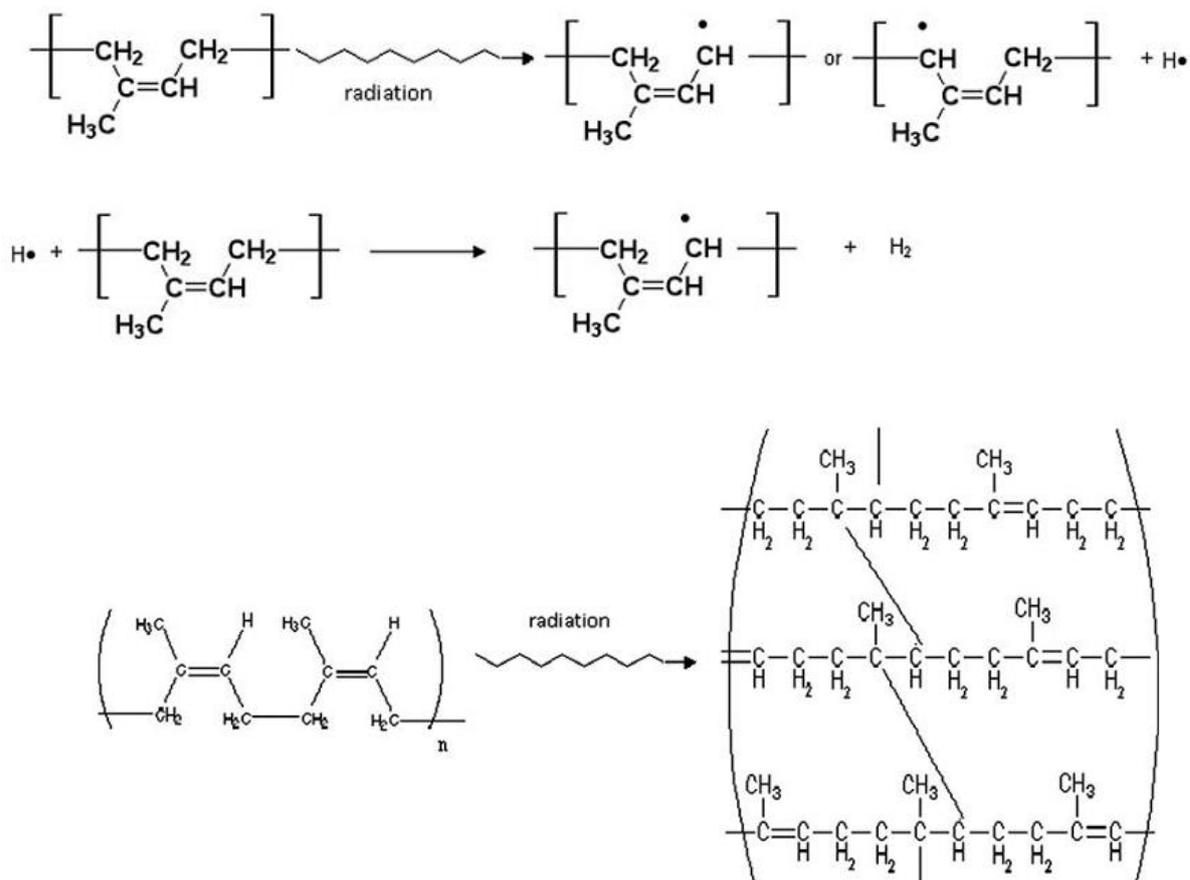


Рисунок 1.13 – Формование НК под воздействием радиационного излучения и образование сшивающихся сеток

Можно использовать ПВХ для улучшения свойств смеси НК и хлорсульфированного полиэтилена (ХСПЭ) [109]. При добавлении 7 масс. ч. ПВХ в эти смеси повышаются вулканизационные, физико-механические свойства и стойкость к агрессивным средам.

Композиции НК/ПВХ можно также получить в растворах. Так, в качестве компатибилизатора для смеси ПВХ/НК 90/10 использовали блок-сополимер НК и полиуретана (ПУ), который получали в растворителях на основе пропиленгликоля и толуилендиизоцианата [110, 111]. Оптимальная совместимость смеси ПВХ/НК 90/10 достигалась при 1,5%-ой концентрации блок-сополимера. Прочностные свойства и ударная вязкость смеси значительно улучшились в присутствии компатибилизатора.

Несмотря на то что поливинилхлорид является одним из распространенных видов пластиков, его применение в качестве добавок к каучукам сравнительно

ограничено. Поливинилхлорид находит наибольшее применение в смесях с бутадиен-нитрильным каучуком (СКН). Он смешивается с СКН в любых соотношениях разными способами: в расплаве, в общих растворителях или на стадии латексов. Большее значение приобретает смешение бутадиен-нитрильного каучука с ПВХ на стадии латексов. Известно [70, 103], что бутадиен-нитрильные каучуки можно модифицировать путем смешения с латексом поливинилхлорида, из которых выпускаются продукты марки СКН-18ПВХ-30, СКН-26ПВХ-30, СКН-33ПВХ-30 и СКН-40ПВХ-30. Латекс СКН смешивается с латексом поливинилхлорида в аппарате с мешалкой, при этом вводят стабилизатор для двух латексов. Выделение модифицированного каучука проводится раствором хлорида натрия при 40-45°C. Полученная крошка промывается водой в аппарате с мешалкой и подается в сушилку. Преимуществами таких смесей являются отличные озоностойкость, сопротивление раздиру, стойкость к агрессивным средам и тепловому старению, а также огнестойкость.

Джосе Л. и Джошеф Р. в работе [6] разработали методы улучшения физико-механических свойств смеси НК и ПВХ смешением натурального латекса и водной дисперсии ПВХ. Масло-, бензостойкость и стойкость к старению смеси, полученной этим способом, превосходят смеси, полученные в расплаве.

Таким образом, при создании полимер-полимерных композиций на основе натурального каучука с термопластами необходимо учитывать совместимость полимеров, их соотношение и способ смешения. Можно предположить, что самым подходящим способом получения смесей НК/ПВХ может оказаться смешение полимеров на стадии латексов.

Итак, на основе анализа литературных источников можно сформулировать следующие выводы:

1. Некаучуковые компоненты, играющие роль природных активаторов и ускорителей вулканизации, к сожалению, удаляются со сточными водами, что приводит к загрязнению окружающей среды.

2. Известные способы коагуляции натурального латекса имеют существенные недостатки, в т.ч. большие энергозатраты и экологические

проблемы. Можно предположить, что наиболее эффективным способом является использование полимерных коагулянтов, в частности четвертичных аммониевых солей, например, поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида.

3. Одним из вариантов улучшения масло- и бензостойкости НК является его совмещение с полярными полимерами, в частности, с поливинилхлоридом. При этом перспективным методом получения композиций НК/ПВХ может быть являться совместная коагуляция их латексов.

Анализ литературных источников подтверждает необходимость поиска методов коагуляции латексов, способствующего сохранению некаучуковых компонентов, снижению энергозатрат и загрязнений окружающей среды. На основе вышеизложенного и в соответствии с целью диссертационной работы можно сформулировать задачи исследования:

1. Изучить коагуляцию латексов НК и ПВХ поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлоридом и найти экспериментальные условия выделения полимеров;
2. Изучить межмолекулярные взаимодействия между НК, ПДАДМАХ и ПВХ;
3. Исследовать влияние поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида на свойства НК и его смесей с ПВХ.

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Используемые реактивы

В диссертационном исследовании использовался концентрированный натуральный латекс ГОСТ 29081-91 (ИСО 2004-88), характеристики которого представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Характеристики высокоаммичного латекса НК

№	Характеристики	Предельные значения	Метод испытаний
1	Массовая доля сухого вещества, %, не менее	61,5	ГОСТ 28862
2	Массовая доля сухого каучука, %, не менее	60,0	ГОСТ 29080
3	Массовая доля некаучуковых веществ, % не более	2,0	-
4	Щелочность (NH ₃), (по массе), минимум	0,6	ГОСТ 28863
5	Механическая стабильность, с, не менее	650	ГОСТ 29079
6	Массовая доля коагулюма, %, не более	0,05	ГОСТ 28643
7	Концентрация меди, мг, на 1 кг общего содержания сухого вещества, не более	8	ГОСТ 29083
8	Концентрация марганца, мг, на 1 кг общего содержания сухого вещества, не более	8	ГОСТ 28858
9	Массовая доля шлама, % (по массе), не более	0,10	ГОСТ 28857
10	Число летучих жирных кислот, не более	0,20	ГОСТ 28859
11	Число КОН, не более	1,0	ГОСТ 28864
12	Цвет при визуальном контроле	Не ярко выражены голубой или серый	-

Для получения полимерных смесей НК/ПВХ использовали латекс ПВХ-ЕП-6602-С ГОСТ 14039-78, характеристики которого приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Характеристики латекса ПВХ-ЕП-6602-С

№	Характеристики	Значение	Метод испытаний
1	Внешний вид	Порошок белого цвета	
2	Значение К	62-65	ГОСТ 14040-82
3	Остаток после просева на сите с сеткой: № 02, %, не более № 0063, %, не более	0,03 1	
4	Термостабильность при 180 °С, мин, не менее	10	ГОСТ 1441-68
5	Вязкость пасты при скорости сдвига 50 с ⁻¹ , Па·с	3,6-5,6	ГОСТ 25276-82
6	Показатель набухаемости	1-3	-
7	Массовая доля экстрагируемых веществ, % не более	3	ГОСТ 24947-81
8	Расход пластификатора, см ³ /100 м.ч. ПВХ, не более	50	-
9	Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,3	ГОСТ 14043-78
10	Массовая доля сульфатной золы, %, не более	1,0	ГОСТ 14042-77
11	Массовая доля щелочи в пересчете на NaOH, %, не более	отсутствие	-
12	Массовая доля винилхлорида, %, не более	10	ГОСТ 25737-83

В качестве применяемых коагулянтов использовались муравьиная кислота ГОСТ 5848-73 (чистый ОКП 263411032103), фирма АО «Сибреактив» (таблица 2.3) или поли-*N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмонийхлорид (ПДАДМАХ) под промышленным названием ВПК-402 (ТУ 2227-184-00203312-98), фирмы ОАО «Каустик», г. Стерлитамак (таблица 2.4).

Таблица 2.3 – Характеристики муравьиной кислоты

№	Показатель	Значение
1	Массовая доля муравьиной кислоты, %, не менее	90
2	Плотность, г/см ³	1,192-1,220
3	Массовая доля нелетучего остатка, %, не более	0,005
4	Массовая доля уксусной кислоты, %, не более	0,1

Таблица 2.4 – Характеристики ВПК 402

№	Характеристики	Норма
1	Массовая доля основного вещества, %, не менее	25
2	Массовая доля хлористого натрия, %, не более	10
3	Вязкость, мм ² /с, не менее	2
4	Водородный показатель pH	5-8

Для проведения процесса коагуляции латексов НК и ПВХ готовили 2%-ые водные растворы коагулирующих агентов. Концентрированный раствор ВПК-402 разбавляли дистиллированной водой до концентрации 10%, затем высаживали холодным ацетоном, после чего высушивали в вакууме в течение 24 часов. Из полученного сухого полимера готовили 2%-ый водный раствор ПДАДМАХ.

В качестве подкисляющего агента использовался 2%-ый водный раствор муравьиной кислоты.

*Определение молекулярной массы поли-*N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмонийхлорида.* Характеристическую вязкость ПДАДМАХ определяли зависимостью приведенной вязкости от концентрации ПДАДМАХ (рисунок 2.1) в

0,1М растворе NaCl с помощью вискозиметра Уббелоде (диаметр капилляра 0,54мм) при тертотировании 30°C. Молекулярная масса ПДАДМАХ была рассчитана по уравнению Марка-Хаувинка-Куна ($K = 1,12 \cdot 10^{-4}$, $\alpha = 0,82$ [112]) и равна 49 000.

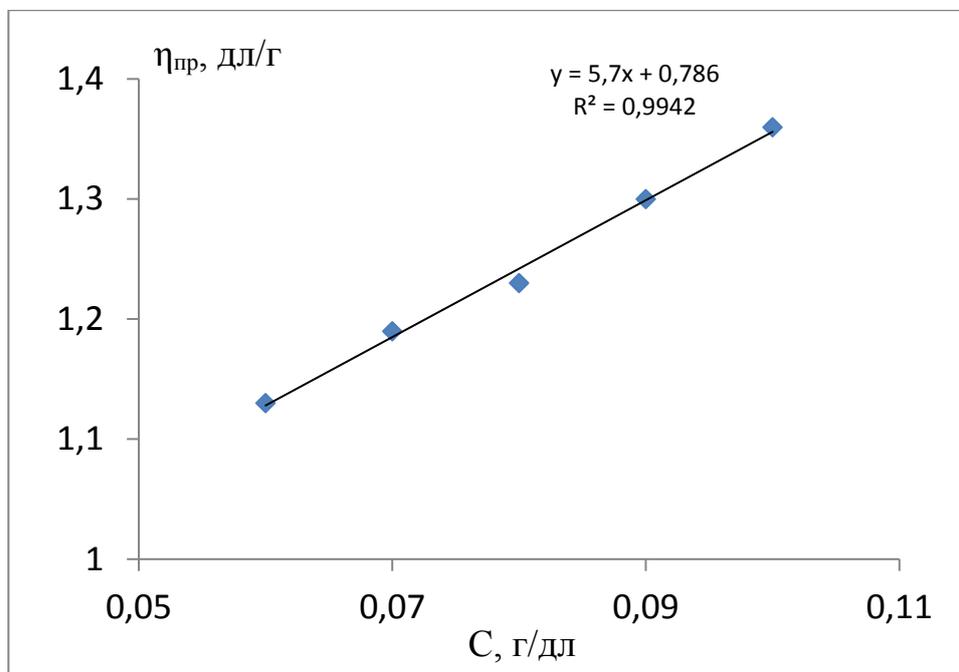


Рисунок 2.1 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации ПДАДМАХ в в 0,1М растворе NaCl

Для вулканизации эластомерной составляющей использовалась серная вулканизирующая группа следующего состава: на 100 масс.ч. НК, стеариновая кислота – 0,5 масс.ч., каптакс – 0,7 масс.ч., оксид цинка – 5,0 масс.ч. и сера – 3,0 масс.ч [15]. На 100 масс. ч. ПВХ применялись стабилизатор стеарат кальция – 5,0 масс.ч. и пластификатор ДОФ – 40 масс.ч.

Характеристики ингредиентов:

- Стеариновая кислота (стеарин) ГОСТ 6484-96

Внешний вид	Порошок
Массовая доля механических примесей	отсутствие
Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более	0,5
Массовая доля влаги, %, не более	0,2
Массовая доля золы, %, не более	0,02

• Оксид цинка ГОСТ 202-84	
Массовая доля оксида цинка, %, не менее	99,7
Массовая доля металлического цинка, %, не более	Отсутствие
Массовая доля водорастворимых веществ, %, не более	0,06
Белизна, условные единицы, не менее	97
• Каптакс (2-Меркаптобензтиазол) ГОСТ 739-74	
Массовая доля 2-меркаптобензтиазола, %, не менее	95
Температура плавления, °С	174
Массовая доля золы, %, не более	0,2
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,5
• Молотая сера ТУ 51-31323949-49-98	
Внешний вид	порошок
Массовая доля серы, %, не менее	99,9
Массовая доля золы, %, не более	0,06
Массовая доля органических веществ, %, не более	0,51
Температура плавления, °С	112,8-119
• Стеарат кальция ТУ У 24.1-14308351-003-2003	
Массовая доля кальция, %, в пределах	5,8-7,0
Массовая доля кальция стеарата, %, не менее	98
Массовая доля воды, %, не более	4,0
Температура плавления, °С	130-150

Контрольный образец SVR/ПВХ-С получали из натурального каучука марки SVR-3L, производителя «Duc Thang Co.» (Вьетнам) и поливинилхлорида ПВХ-С-7059У, производителя «Каустик» (Россия).

2.2 Определение сухого остатка

Общее содержание сухого остатка в латексах НК и ПВХ определялось по ГОСТ 28862-90. На аналитических весах взвешивали 3 стеклянные чашки, затем наливали на них примерно 2 г. латекса и повторно взвешивали. Наливали 1 см³

дистиллированной воды на чашки и тщательно перемешивали с латексом встряхиванием. После чего полученные образцы сушили в сушильном шкафу при температуре 100-110 °С до постоянной массы.

Содержание сухого остатка (в массовых %) рассчитывали по формуле:

$$\text{Сухой остаток} = \frac{m_{\text{сухого остатка}}}{m_{\text{латекса}}} \cdot 100 \%, \quad (2.1)$$

Содержание сухого остатка в латексах НК и ПВХ составляет 61,8% и 42,0%, соответственно.

2.3 Проведение процесса коагуляции латексов натурального каучука и поливинилхлорида

Для исследования влияния степени разбавления латекса и дозировки коагулирующего агента ПДАДМАХ на выход НК латекс разбавлялся дистиллированной водой в соотношениях от 2:1 до 1:4, при этом использовались 2%-ые растворы ПДАДМАХ дозировкой от 2 до 13 кг/т каучука. Результаты приведены в таблице 3.1.

Пример 1. При выделении смесей НК-п/ПВХ-ЕП 90/10 или 80/20 в емкость загружали 100 г латексов НК и ПВХ в соотношении 90/10 или 80/20 (по сухому остатку), затем ее вдвое разбавляли дистиллированной водой, перемешивали с помощью магнитной мешалки со скоростью 1000 об/мин в течение 2 мин, после чего добавляли 20 или 22 г. 2%-го водного раствора ПДАДМАХ с одновременным введением необходимого количества подкисляющего агента (2%-го водного раствора муравьиной кислоты) и перемешивали 1 мин. После шестичасовой выдержки выделенную крошку полимеров отделяли от серума без последующего промывания и только в случае коагуляции без подкисления промывали водой, а затем высушивали при 70-75°С в течение 12 часов.

Пример 2. При коагуляции 15 г латекса НК соблюдалась такая же последовательность действий, как и при выделении смесей. В качестве коагулянтов использовались 2%-ые растворы ПДАДМАХ или муравьиной кислоты. Для исследования влияния температуры на коагуляцию образцы термостатировали при

20°C, 40°C и 60°C. Крошку каучука отфильтровывали и высушивали при температуре 100-110°C в течение 3,5-4 часов. Полноту коагуляции оценивали гравиметрическим методом по массе высушенного каучука.

На рисунке 2.2 представлен образец НК-п/ПВХ-ЕП 80/20, полученный в результате коагуляции смесей латексов.



Рисунок 2.2 – Образец смеси НК/ПВХ 80/20

2.4 Материальный баланс процесса выделения полимеров из латексов

Для составления материального баланса необходимо определить приход и расход воды на каждой стадии, которая фиксируется по значению рН (таблица 3.2). Для определения рН латекса и серума использовали рН Meter- рН410.

Пример 3. После коагуляции 100 г. латекса НК измеряли рН серума, который составил 9,0 или 5,0 при использовании ПДАДМАХ или муравьиной кислоты, соответственно. При коагуляции полиэлектролитом при необходимости уменьшения рН сточных вод до стандартного значения [113], либо вместе с водным

раствором ПДАДМАХ вводили подкисляющий агент (2%-й раствор муравьиной кислоты), либо каучуковую крошку промывали дистиллированной водой, после выдержки в течение 30 мин заменяли воду и измеряли рН воды. Эксперимент продолжался до определенного значения рН.

Пример 4. Коагуляция 100 г. латексов НК и ПВХ в соотношении 90/10 и 80/20 (по сухому остатку) проводилась по-примеру 1, а расход воды, коагулянта и измерение рН определялись по-примеру 3.

2.5 Определение свойств выделенного каучука

Содержание золы каучука устанавливалось согласно ГОСТ 19816.4-91 по методу А.

Содержание азота в каучуке определялось по элементному анализу, который выполнен на установке Elementar Vario EL. Результаты элементного состава представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Элементный состав полимеров

Полимер	C, %	H, %	N, %
НК-п	89,17 ± 0,10	10,352 ± 0,02	0,21 ± 0,01
НК-к	88,30 ± 0,17	11,575 ± 0,03	0,14 ± 0,01
НК SVR-3L	86,16 ± 0,04	12,050 ± 0,03	0,23 ± 0,01

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

Содержание фосфора и хлора в НК-п и НК-к определялось по элементному анализу трех зон на поверхности каучука с помощью сканирующего электронного микроскопа VERSA 3D DualBeam (FEI, США) (Приложение 1 и 2). За результат принимали среднее арифметическое значение.

Экстракция ацетоном проводилась по ГОСТ ISO 1407-2013 с помощью аппарата Сокслета в течение 16 часов.

Пример 5. Образцы каучука изготавливались по ИСО 1795-96, затем их пропускали через вальцы для получения листов толщиной приблизительно 0,5-1

мм. Измельчали и отбирали пробу массой 2 г (m_0). Поместили взвешенный образец в экстракционную гильзу из обычной бумаги, проколотой иглой. Затем упакованный образец отправили в экстракционную камеру аппарата. Добавили в колбу-приемник чистый ацетон объемом в 2-3 раза превышающим объем экстракционной камеры. Экстрагировали в течение 16 часов. После работы отключили нагреватель, охладили аппарат, извлекли из экстракционной камеры исследуемый образец и затем высушивали его при 70°C до постоянной массы. Определили массу экстрагированного образца (m_1) и рассчитали содержание ацетонового экстракта по формуле:

$$X(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (2.2)$$

После экстракции ацетоном снова проводится элементный анализ полученного каучука на установке Elementar Vario EL. Результаты приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Элементный состав экстрагированного ацетоном каучука

Полимер	C, %	H, %	N, %
НК-п	88,67 ± 0,10	10,492 ± 0,04	0,20 ± 0,01
НК-к	89,06 ± 0,10	10,683 ± 0,08	0,11 ± 0,01
НК SVR-3L	89,23 ± 0,12	10,542 ± 0,16	0,20 ± 0,01

Вязкость по Муни определялась по ГОСТ Р 54552-2011 на установке вискозиметра Муни МТ 204 при температуре 100 °С в течение 4 мин. Результаты приведены в приложениях 3 и 4.

Температура стеклования образцов определялась на термомеханическом анализаторе Netzsch TMA 402 F3 Hyperion при постоянной нагрузке 0,05 N и скорости 5 °С/ мин, при температурах от -120 °С до 0°C.

Исследование морфологии НК и смесей НК/ПВХ выполнено с помощью сканирующего электронного микроскопа VERSA 3D DualBeam (FEI, США).

2.6 Определение молекулярной массы каучука вискозиметрическим методом

Молекулярная масса образцов каучука, выделенного из латекса с помощью ПДАДМАХ или муравьиной кислоты, определялась по методике, описанной в работе [114]. В качестве растворителя использовали толуол. Раствор каучука заданной концентрации готовили при постоянном перемешивании. Вязкость растворов каучука измеряли с помощью вискозиметра Оствальда ($d = 0,34$ мм) при 25 °С.

Определяли время истечения чистого растворителя (τ_0) и приготовленных растворов (τ). Далее рассчитывали удельную вязкость растворов по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{\tau - \tau_0}{\tau_0}, \quad (2.3)$$

где $\eta_{уд}$ – удельная вязкость раствора каучука,

τ_0 – среднее время истечения чистого растворителя, с,

τ – среднее время истечения раствора каучука определенной концентрации, с.

Приведенную вязкость рассчитывали по формуле:

$$\eta_{пр} = \frac{\eta_{уд}}{C}, \quad (2.4)$$

где $\eta_{пр}$ – приведенная вязкость раствора каучука, дл/г,

C – концентрация раствора каучука, определяемая по формуле:

$$CV = C_0V_0, \quad (2.5)$$

где C_0 – исходная концентрация раствора каучука, г/дл,

V_0 – исходный объем раствора каучука с концентрацией C_0 , дл,

V – объем разбавленного раствора каучука, дл.

Пример 6. Готовили растворы каучука в толуоле массовой концентрацией 0,2%, затем путем разбавления из него получали по 20 мл остальных растворов. Растворы перемешивали до полного растворения и выдерживали сутки. В чистый вискозиметр Оствальда наливали 20 мл растворителя (толуола), термостатировали при 25 °С в течение 30 мин, измеряли вязкость истечения. Измерение повторяли не

менее трех раз, после чего вычисляли среднее время истечения растворителя. Вискозиметр вынимали из термостата, вытирали, выливали растворитель, промывали и высушивали прибор. После этого таким же образом измеряли время истечения растворов.

Результаты измерения вязкости представлены в таблице 2.7. По концентрационной зависимости приведенной вязкости раствора каучука, экстраполяцией к нулевой концентрации полимера определяли характеристическую вязкость $[\eta]$.

Таблица 2.7 – Результаты измерения вязкости

образцы	C, г/дл	$\tau_{\text{сред}}, \text{с}$	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}}/C, \text{дл/г}$	$[\eta] \text{ дл/г}$
НК-п	0,173	276,01	0,328	1,89	1,5479
	0,139	260,82	0,255	1,84	
	0,104	245,76	0,182	1,75	
	0,069	232,46	0,118	1,70	
	0,035	219,60	0,056	1,61	
НК-к	0,104	261,55	0,258	2,48	1,3494
	0,069	237,85	0,144	2,07	
	0,035	220,18	0,059	1,70	
	0,017	213,52	0,027	1,56	
НК SVR-3L	0,173	351,37	0,690	3,98	1,8920
	0,139	308,33	0,483	3,48	
	0,069	247,20	0,189	2,72	
	0,035	224,54	0,080	2,31	

* - время истечения чистого растворителя $\tau_0 = 207,91 \text{ с}$

Средневязкостная ММ полимера M_v связана с характеристической вязкостью $[\eta]$ уравнением Марка-Хаувинка-Куна:

$$[\eta] = K \cdot M_v^\alpha \quad (2.6)$$

где $K = 5,02 \cdot 10^{-4}$ и $\alpha = 0,667$ для системы НК-толуол [115].

2.8 Определение показателей резиновых смесей и вулканизатов

2.8.1 Приготовление резиновых смесей

Рецептура резиновых смесей представлен в таблице 2.8.

Смеси (таблица 2.8) массой 70 г. приготавливались в высокоскоростном резиносмесителе типа «Брабендер» при температуре 40-50 °С и скорости вращения роторов 70 об/мин. Продолжительность смешения составляла 10 мин. Порядок загрузки ингредиентов приведен в таблице 2.9.

Контрольный образец SVR-3L/ПВХ-С 80/20 получали смешением SVR-3L и ПВХ-С с вулканизирующей системой без серы в смесителе «Брабендер» при 170°С в течение 5 мин., затем 10 мин. композицию смешивали с серой на вальцах [6].

Таблица 2.8 – Рецептатура резиновых смесей

Ингредиенты	НК-п	НК-к	Смеси НК-п/ПВХ-ЕП		Контроль SVR-3L/ПВХ-С
			90/10	80/20	80/20
Натуральный каучук	100	100	90	80	80
Поливинилхлорид	0	0	10	20	20
Стеарат кальция	-	-	0,5	1,0	1,0
ДОФ	-	-	-	-	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

Таблица 2.9 – Порядок загрузки ингредиентов

Ингредиенты	Начало операции, мин
Загрузка образцов	0
Введение стеариновой кислоты	2
Каптакс и оксид цинка (стеарат кальция)	3
Сера	4
Завершение смешения	10

2.8.2 Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей

Вулканизационные характеристики резиновых смесей НК-п, НК-к и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 определялись по ГОСТ 12535-84 с помощью реометра MDR 3000 Professional (Montech, США) при температурах 140, 150, 160 и 170⁰С. Полученные реометрические кривые представлены в приложениях (5-7).

2.8.3 Определение деформационно-прочностных характеристик вулканизатов

Для определения деформационно-прочностных характеристик резиновые смеси перерабатывались в образцы в виде пластин (135 x 115 x 2 мм). Резиновые смеси массой 50 г. вулканизовались в гидравлическом прессе в течение 15 мин. при температуре 143⁰С.

Условная прочность на растяжение (σ_p), относительное удлинение ($\epsilon_{от}$) и относительное остаточное удлинение ($\epsilon_{ост}$) определялись по ГОСТ 270-75. Испытание проводилось на универсальной испытательной машине Zwick/Roell с скоростью 500 мм/мин и температурой 23 ± 2 °С. За результат принимали среднее арифметическое значение пяти параллельных измерений.

2.8.4 Определение твердости по Шору А

Твердость по Шору А вулканизатов определяли по ГОСТ 263-75 на твердомере ТМ-2 при температуре 23 ± 2 °С.

2.8.5 Определение устойчивости вулканизатов к жидким агрессивным средам

Устойчивость вулканизатов к действию агрессивных сред определяли согласно ГОСТ 421-59 по изменению массы вулканизатов в следующих средах: бензол, керосин ТС-1 и масло СЖР-3 при температуре 23 ± 2 °С.

Степень набухания вулканизатов рассчитывалась по формуле:

$$Q (\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \cdot 100, \quad (2.7)$$

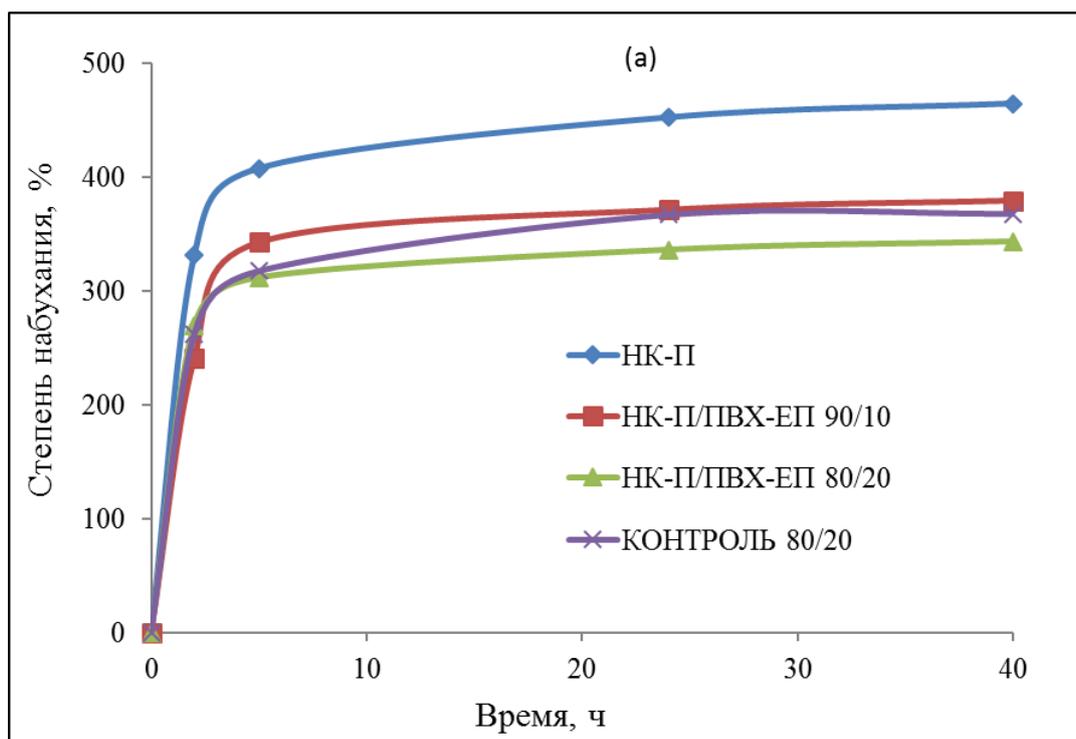
где W_1 и W_0 – массы набухшего и сухого образцов.

Повышение масло- и бензостойкости композиций рассчитывалось по формуле:

$$X (\%) = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \cdot 100, \quad (2.8)$$

где Q_1 и Q_2 – степень набухания вулканизатов каучука и смеси, соответственно.

Зависимость степени набухания от времени вулканизатов в агрессивных жидкостях представлена на рисунке 2.3.



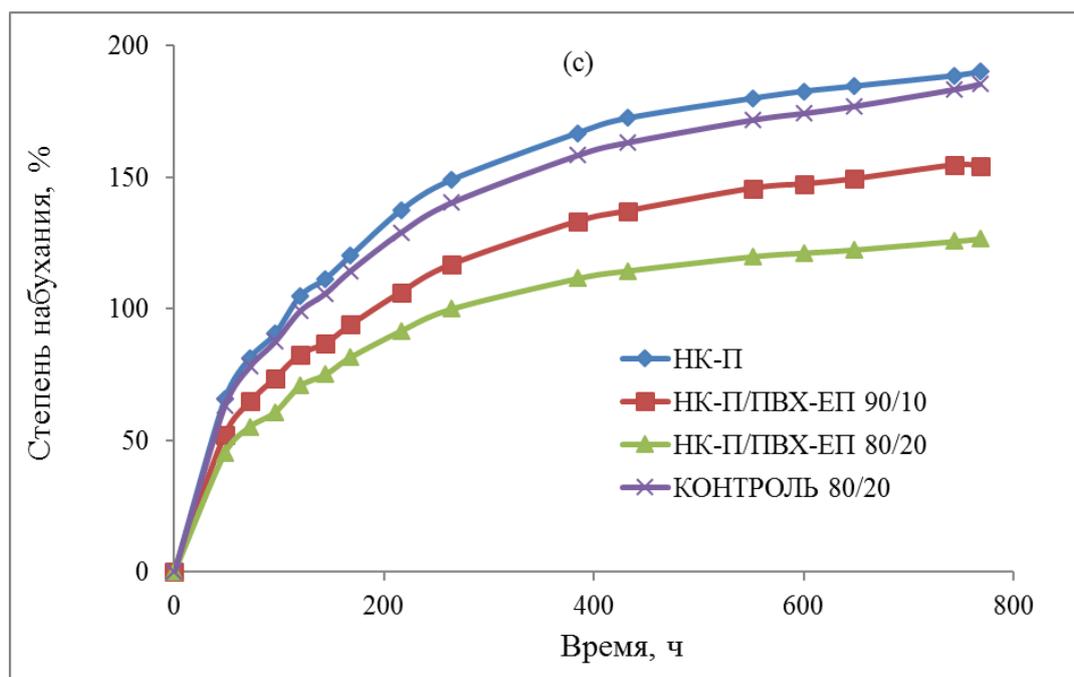
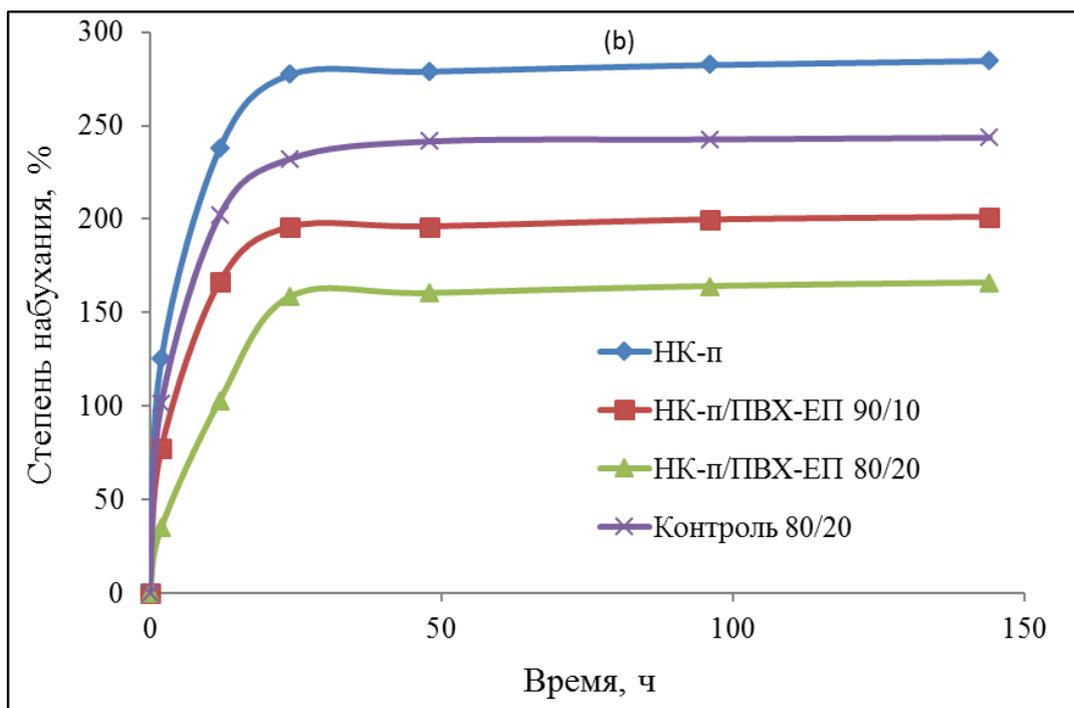


Рисунок 2.3 – Зависимость степени набухания от времени вулканизаторов НК и НК/ПВХ в агрессивных жидкостях: бензол (а), керосин ТС-1 (b) и масло СЖР-3 (c).

Густота шивки смесей определялась методом равновесного набухания в бензоле. Расчет густоты шивки (M_c) производился по уравнению Флори-Ренера [116]:

$$M_c = \frac{-\rho_k V_1 \left(V_2^{\frac{1}{3}} - \frac{V_2}{2} \right)}{\ln(1 - V_2) + V_2 + \chi_1 V_2^2}, \quad (2.9)$$

где ρ_k – плотность каучука, V_1 – мольный объем растворителя (для бензола 89,4 см³/моль); χ_1 – параметр термодинамического взаимодействия полимер-растворителя (для НК-бензола он равен 0,41 [117]); V_2 – объемная доля полимера в набухшем состоянии $V_2 = 1/(1+Q_{p.c.n})$.

где $Q_{p.c.n}$ – степень равновесного набухания и она рассчитывалась по формуле:

$$Q_{p.c.n} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \cdot \frac{\rho_k}{\rho_p}, \quad (2.10)$$

где ρ_p – плотность растворителя, ρ_k – плотность каучука.

Плотность сшивки рассчитывалась по формуле:

$$\nu = \frac{1}{2M_c}, \quad (2.11)$$

ГЛАВА 3 ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Натуральный каучук (НК), обладающий комплексом уникальных свойств, к сожалению, имеет недостаточную масло- и бензостойкость [4], что ограничивает его применение, поэтому он нуждается в модификации. Одним из вариантов улучшения свойств НК является его совмещение с полярными полимерами, такими как хлоропреновый каучук [118], хлорсульфированный полиэтилен [119], эпоксицианированный НК [120]. Предпочтительно использовать смешение с полярными полимерами, например с поливинилхлоридом (ПВХ) [121]. Однако композиции НК/ПВХ несовместимы и имеют неудовлетворительные физико-механические свойства [5]. Существует несколько вариантов повышения совместимости НК и ПВХ, например, использование эпоксицианированного НК в качестве компатибилизатора или смешение латекса НК с водной дисперсией ПВХ [6], но наиболее перспективным может быть совместная коагуляция латексов НК и ПВХ. Она должна способствовать равномерному распределению частиц ПВХ в каучуковой матрице и улучшению совместимости полимеров. Однако для выделения полимеров из их латексов необходимо преодолеть ряд трудностей, одной из которых является поиск коагулянта, разрушающего эмульгаторы латексов. Коагуляция латекса НК обычно проводится 2%-ыми водными растворами муравьиной или уксусной кислот, которые необходимо удалять из каучука после коагуляции, что требует большого количества воды и вредит окружающей среде. Однако, разбавленные кислоты, к сожалению, не способны коагулировать латекс ПВХ [10], поэтому поиск коагулянта для выделения полимерной смеси НК/ПВХ из их латексов представляется актуальным.

Исходя из анализа литературных источников наиболее эффективными коагулянтами являются полиэлектролиты, в частности, полимерные четвертичные соли аммония, например, поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид (ПДАДМАХ).

Следует отметить, что в сравнении с традиционной коагуляцией органическими кислотами использование ПДАДМАХ значительно снижает расход

коагулянта и сточных вод, а также способствует сохранению некаучуковых компонентов НК, что повышает экологическую безопасность производства. Поэтому целью данной работы является исследование коагулирующего и модифицирующего действия поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхорида при выделении НК/ПВХ из их латексов, а также изучение свойств получаемых композиций.

3.1 Выделение смесей натурального кучука и поливинилхлорида из их латексов

Процесс коагуляции как натурального, так и синтетических латексов зависит от рН латекса, степени его разбавления, дозировки коагулянта, а также от температуры процесса.

С целью сравнения эффективности коагуляции полиэлектролитом или муравьиной кислотой при выделении НК из латекса была проведена его коагуляция 2%-ым водными растворами ПДАДМАХ или муравьиной кислоты.

Экспериментально установлено, что до выделения полимера латекс необходимо разбавлять, так как его повышенная вязкость препятствует равномерному распределению и диффузии макромолекул коагулянта. В производстве НК латекс разбавляют до 20-28%-ой концентрации дисперсной фазы. В данной диссертационной работе исследовано влияние степени разбавления латекса на выход полимера при коагуляции ПДАДМАХ. В таблице 3.1 представлено количество выделенного НК в зависимости от дозировки ПДАДМАХ и степени разбавления латекса, при этом максимальный выход НК (97%) достигается при дозировке ПДАДМАХ 7 кг.т^{-1} каучука при увеличении разбавления до 1:4. Превышение дозировки полиэлектролита затрудняет процесс коагуляции и приводит к потерям каучука. При повышенных концентрациях НК в латексе (выше 30,9%) выход каучука снижается из-за появления диффузионных препятствий, осложняющих равномерное распределение полимерного коагулянта в латексе [122].

Зависимость выхода НК от расхода коагулянта при 20 °С, представленная на рисунке 3.1, показывает, что для выделения 1 тонны полимера нужно затратить 7 кг ПДАДМАХ или 40 кг муравьиной кислоты, то есть использование ПДАДМАХ снижает в 6 раз расход коагулянта по сравнению с муравьиной кислотой.

Таблица 3.1 – Влияние концентрации НК в латексе и дозировки ПДАДМАХ на выход НК

Разбавление латекса, $m_{л}:m_{в}^1$	2:1	1:1	2:3	1:2	1:3	1:4
Концентрация НК в латексе, масс. %	41,2	30,9	24,7	20,6	15,4	12,3
Дозировка ПДАДМАХ, кг/т	Выход НК, %					
2	41,0	42,5	30,5	35,5	34,0	46,0
3	60,5	67,0	52,0	54,0	60,0	63,5
5	92,0	96,5	96,0	95,5	93,5	96,0
7	92,0	96,5	96,5	95,7	96,5	97,0
9	90,0	94,0	95,5	95,5	97,0	94,0
11	87,5	91,0	92,0	94,0	96,0	90,5
13	87,0	92,0	90,0	92,0	92,5	90,0

1 - $m_{л}$ и $m_{в}$: масса латекса и воды, соответственно.

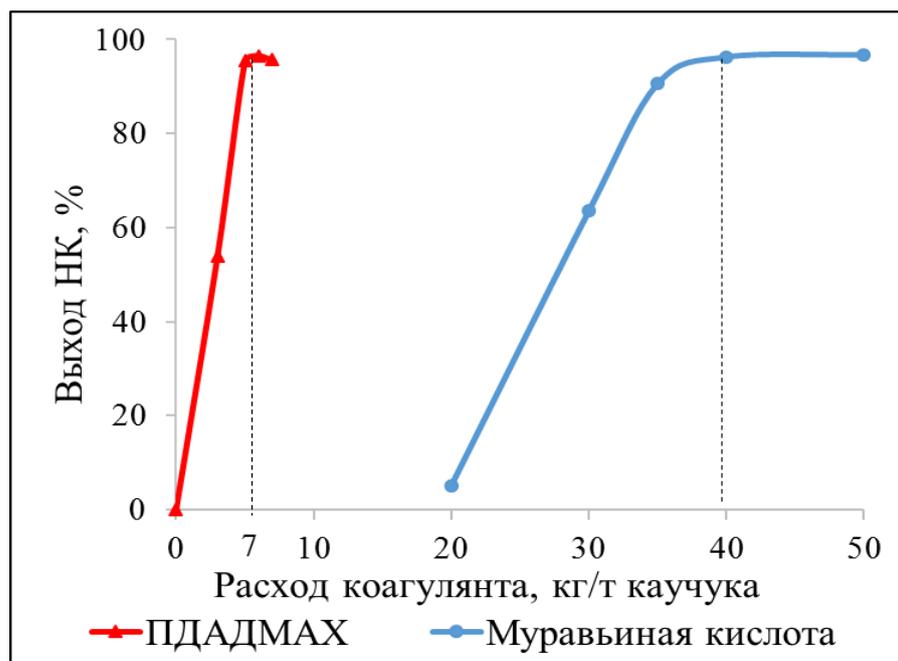


Рисунок 3.1 – Зависимость выхода НК от расхода коагулянта

Зависимость выхода НК от температуры при коагуляции полиэлектролитом или муравьиной кислотой (разбавление 1:2) представлена на рисунке 3.2. На коагуляцию латекса полиэлектролитом температура практически не оказывает влияния, однако при коагуляции муравьиной кислотой выход НК растет с температурой. Это связано с тем, что повышение температуры увеличивает степень диссоциации муравьиной кислоты и концентрацию коагулирующих ионов.

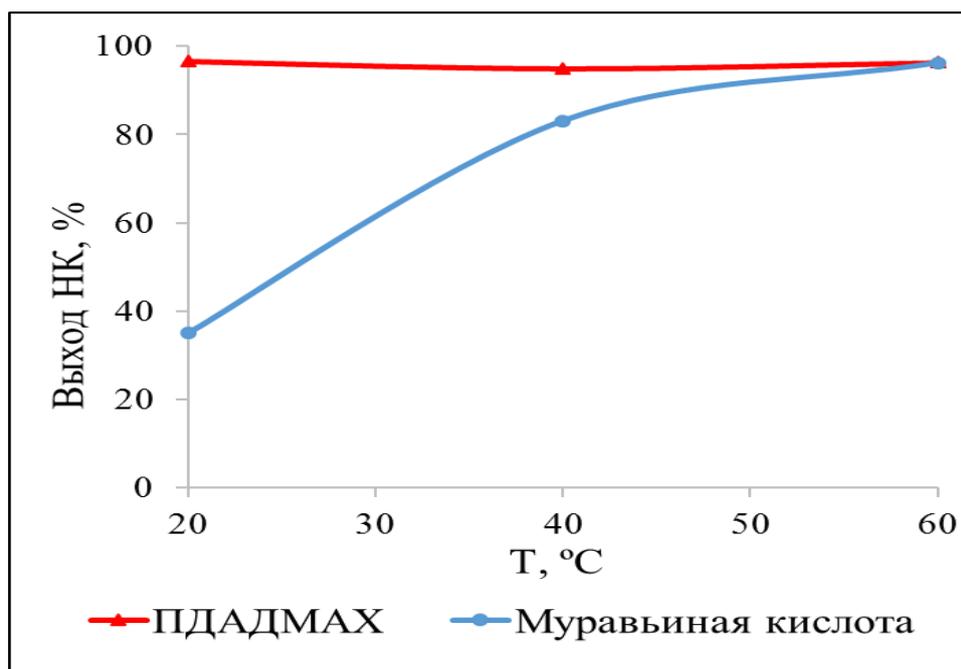


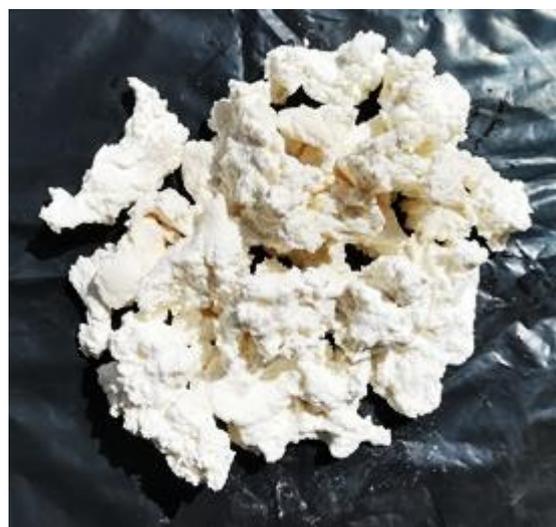
Рисунок 3.2 – Влияние температуры на выход НК

В ходе эксперимента визуально наблюдается образование высокоплотной массы каучука при коагуляции муравьиной кислотой (НК-к) и более рыхлой крошки при использовании полиэлектролита (НК-п) (рисунок 3.3).

Известно [14], что при кислотной коагуляции латекса происходит взаимная ионизация положительно и отрицательно заряженных групп. Это состояние называется изоэлектрической точкой, при которой значение рН латекса равно 4-5. Таким образом, коагуляция муравьиной кислотой приводит к частичному разрушению белково-фосфолипидного слоя каучука, в частности МК реагирует с НК с разрушением водородной связи между полиизопреном и фосфатидилхолином (рисунок 3.4), что сопровождается исчезновением узлов цепи полиизопрена, образованных ассоциатами фосфолипидов, что также подтверждается в работе [123] при обсуждении характера длинноцепочечного разветвления в высокоочищенном натуральном каучуке.



НК-к



НК-п

Рисунок 3.3 – Изображение полученного каучука после коагуляции

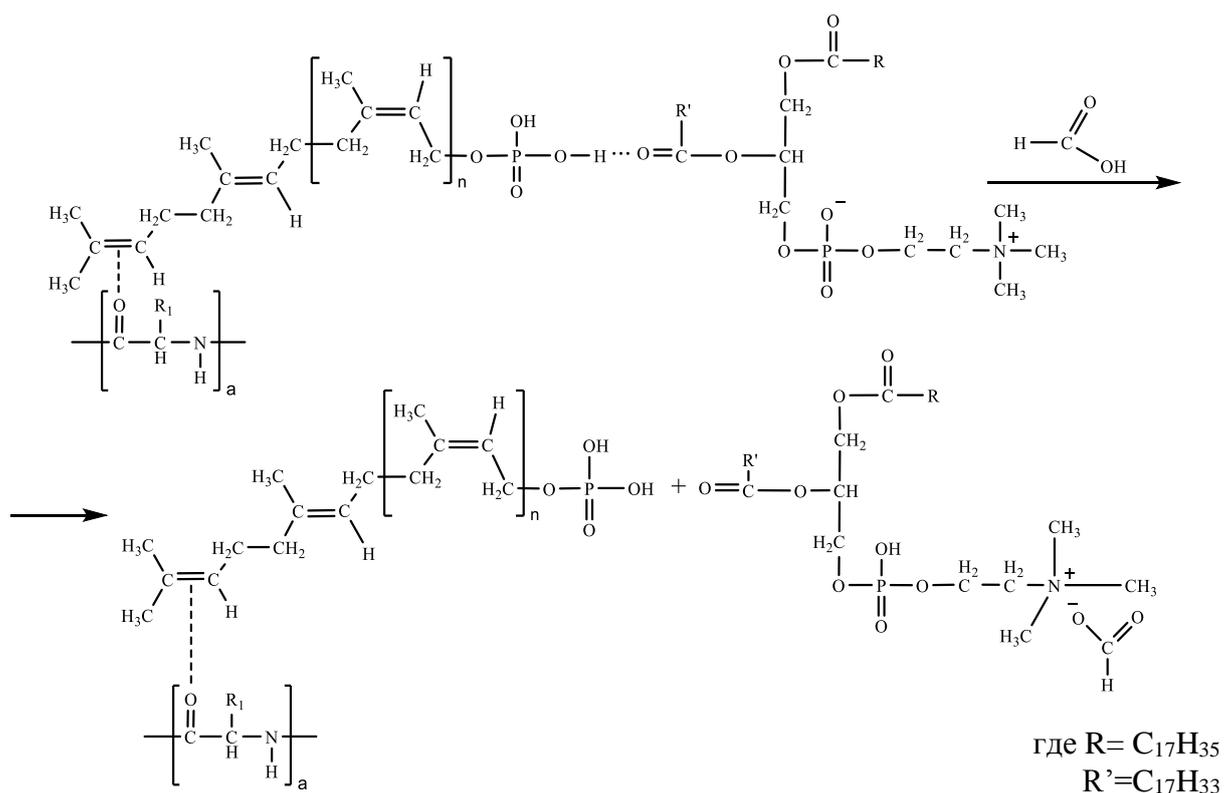


Рисунок 3.4 – Коагуляция натурального латекса муравьиной кислотой

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 [124]. При некотором расстоянии и подходящей взаимной ориентации между макромолекулами силы притяжения компенсируются силами отталкивания, например между карбонильным кислородом и двойной связью в диметилаллильной группе (пунктирная линия на рисунке 3.4).

Однако при коагуляции полиэлектролитом проходит нейтрализация между катионами полиэлектролита и анионами частиц латекса и уровень pH не оказывает заметного влияния на процесс коагуляции. Так, при коагуляции полиэлектролитом латекса НК или смеси латексов НК/ПВХ значение pH уменьшается с 9,5 до 9,0. Катионный полиэлектролит ПДАДМАХ способен образовывать полимер-коллоидные комплексы с противоположно заряженными поверхностно-активными

группа, обладающая наибольшей электронной плотностью за счет индуктивного влияния двух метильных групп обеспечивает своеобразную архитектуру, определяющую расположение белков и фосфолипидов и обеспечивающую устойчивость латекса.

Образование недиссоциирующего комплекса при взаимодействии катионов полиэлектролита с анионами эмульгатора, адсорбированными на поверхности латексных частиц, приводит к нейтрализации поверхностного заряда и уменьшению потенциального барьера отталкивания, препятствующего коагуляции. При коагуляции полиэлектролитом белки и фосфолипиды остаются в НК и не происходит разрушения его природной микроструктуры в отличие от коагуляции муравьиной кислотой [125].

Обнаружено, что коагуляция полиэлектролитом с одновременным подкислением 2%-ым водным раствором муравьиной кислоты позволяет в 17 раз снизить общий расход воды (с 4472 г. до 262 г. на 100 г. латекса) и повысить выход НК (с 96,3 до 97,2%) (таблица 3.2). При этом в каучуке сохраняется большее количество некаучуковых компонентов, что подтверждается уменьшением содержания сухого остатка в серуме (с 3,7 до 2,5%) (таблица 3.2).

Из таблицы 3.2 видно, что коагуляция полиэлектролитом латексов НК и ПВХ с одновременным подкислением также снижает общий расход воды в 8 раз (с 2581 до 280 г. на 100 г. латексов) и 7 раз (с 2180 до 285 г. на 100 г. латексов) для смесей 90/10 и 80/20, при этом выход НК/ПВХ достигает до 97,4% и 96,6%, соответственно.

Таблица 3.2 – Материальный баланс процесса выделения полимеров из 100г. латексов [7]

Вода на каждой стадии, г	НК-к	НК-п		НК-п/ПВХ-ЕП			
				90/10		80/20	
		1	2	1	2	1	2
Приход							
Вода в латексе, г	38	38	38	41	41	44	44
Вода на разбавление латекса, г	200	200	200	200	200	200	200
Вода на отмывку полимеров, г	4116	1221	0	2300	0	1914	0
Вода в растворе коагулянта, г	118	18	18	20	20	22	22
Вода в растворе подкисляющего агента, г	0	0	6	0	19	0	19
Итого, г	4472	1477	262	2561	280	2180	285
Сухой остаток полимеров в латексе, г	61,8	61,8	61,8	59,1	59,1	56,5	56,5
Расход							
Вода в серуме, г	221	118	169	126	158	139	175
Вода после отмывки полимеров, г	4063	1198	0	2317	0	1838	0
Вода при сушке полимеров, г	189	161	93	118	122	203	110
Итого, г	4472	1477	262	2561	280	2180	285
Масса полученных полимеров, г	59,5	59,7	60,1	56,4	57,6	53,4	54,7
рН до коагуляции, г	9,5	9,5	9,5	9,4	9,4	9,4	9,4
рН после коагуляции, г	5,0	9,0	7,7	9,2	7,7	9,1	7,7
рН после промывания, г	6,3	8,0	-	7,7	-	7,7	-
Выход полимеров, %	96,3	96,6	97,2	95,5	97,4	94,5	96,9
Сухой остаток в серуме, %	3,7	2,1	2,5	1,8	2,6	1,8	2,3
Потеря, %	0	1,3	0,3	2,7	0,1	3,7	0,8

* Смесь НК-п/ПВХ-ЕП получали из латексов НК и ПВХ; 1 и 2 – коагуляция латексов без подкисления или с одновременным подкислением 2%-ной муравьиной кислотой.

Таким образом, с учетом вышеизложенного можно сделать выводы:

1) Коагуляция поли-N,N-диаллил-N,N-диметиаммонийхлоридом натурального латекса с одновременным подкислением снижает в 17 раз общий расход воды и в 6 раз расход коагулянта по сравнению с использованием муравьиной кислоты.

2) Катионный полиэлектролит ПДАДМАХ является эффективным коагулянтом как для выделения НК, так и смесей НК/ПВХ из их латексов, при этом выход полимеров достигает ~ 97%.

3) Поли-N,N-диаллил-N,N-диметиаммонийхлорид является не только коагулирующим агентом, но и модификатором, способствующим сохранению некаучуковых компонентов и не разрушающим микроструктуру натурального каучука.

3.2 Изучение свойств натурального каучука выделенного из латекса

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

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

Приведенная вязкость НК выделенного из латекса полиэлектролитом (НК-п) или муравьиной кислотой (НК-к) в сравнении с SVR-3L представлена на рисунке 3.6, а свойства полимеров приведены в таблице 3.3.

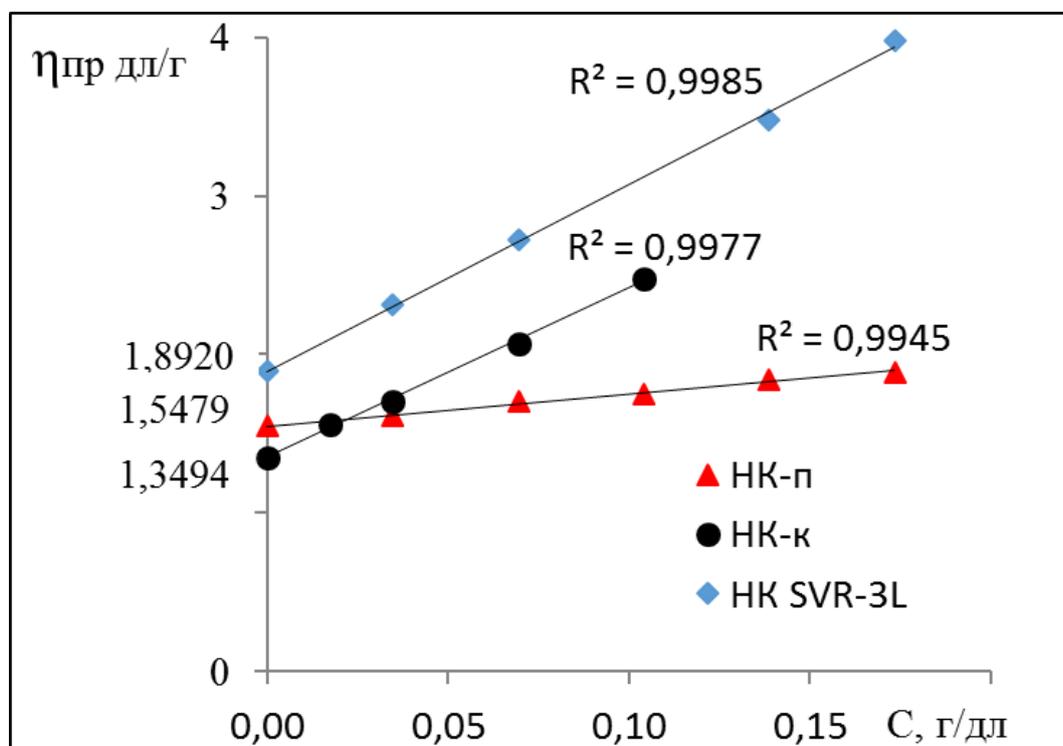


Рисунок 3.6 – Зависимость приведенной вязкости раствора НК в толуоле от его концентрации для образцов: 1 – НК-п; 2 – НК-к; 3 – НК SVR-3L

Как видно из рисунка 3.6 характеристическая вязкость, полученная экстраполяцией прямых к нулевой концентрации, и молекулярная масса каучука (таблица 3.3), выделенного из латекса полиэлектролитом (НК-п), превышает таковую у полимера, скоагулированного муравьиной кислотой (НК-к). Можно предположить, что увеличение молекулярной массы полимера связано с

сохранением некаучуковых компонентов, что подтверждается увеличением содержания азота, фосфора и ацетонового экстракта (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Свойства НК-п и НК-к

Показатель	НК-п	НК-к	НК SVR-3L
Содержание: N, %	0,21	0,14	0,23
P, %	0,12	0,05	-
Cl, %	0,19*	0,09	-
ацетонового экстракта, %	2,49	2,23	3,96
зола, %	0,17	0,11	0,20
Вязкость по Муни, ML (1+4) при 100 °С	57	88	78
Молекулярная масса $M_v \cdot 10^{-5}$	1,70	1,38	2,30
Температура стеклования T_g , °С	- 69,5	- 66,2	-

* в том числе 0,1% хлора, вносимого полиэлектролитом

То есть характеристическая вязкость, а, следовательно, молекулярная масса образцов, выделенных из латекса с использованием разных коагулянтов, отличаются незначительно, однако вязкость по Муни НК-п заметно снижается по сравнению с НК-к (таблица 3.3). Изменение вязкости по Муни более чем в 1,5 раза с 57 до 88 ед. для НК-к объясняется усилением межмолекулярного взаимодействия за счет сближения макромолекул при коагуляции латекса муравьиной кислотой (рисунок 3.4). Визуально это также наблюдается в образовании высокоплотной массы НК-к и более рыхлой крошки НК-п (рисунок 3.3).

Установлено, что температура стеклования НК-п (- 69,5°С) ниже, чем у НК-к (- 66,2°С) (таблица 3.3) потому, что НК-п содержит полиэлектролит и некаучуковые компоненты, такие как белки и фосфолипиды, обладающие функциональными группами. Благодаря этому снижается потенциальный барьер внутреннего вращения макромолекул, что приводит к увеличению гибкости цепей и снижению температуры стеклования [126].

Содержание некаучуковых компонентов, экстрагированных ацетоном, составляет 2,49% и 2,23% для НК-п и НК-к, соответственно и включает

токотриенолы, жирные кислоты и фосфолипиды [40]. Исходя из этого и по содержанию азота в экстрагированном каучуке (0,20% и 0,11% для НК-п и НК-к, соответственно) (таблица 2.6) подтверждается, что белки вместе с ПДАДМАХ остаются в каучуке НК-п после ацетоновой экстракции.

Присутствие некаучуковых компонентов, полиэлектролита и продуктов его взаимодействия с эмульгаторами латексов также подтверждается изучением поверхности образцов (рисунок 3.7) и анализом элементного состава частиц на их поверхности с помощью сканирующего электронного микроскопа (таблица 3.4).

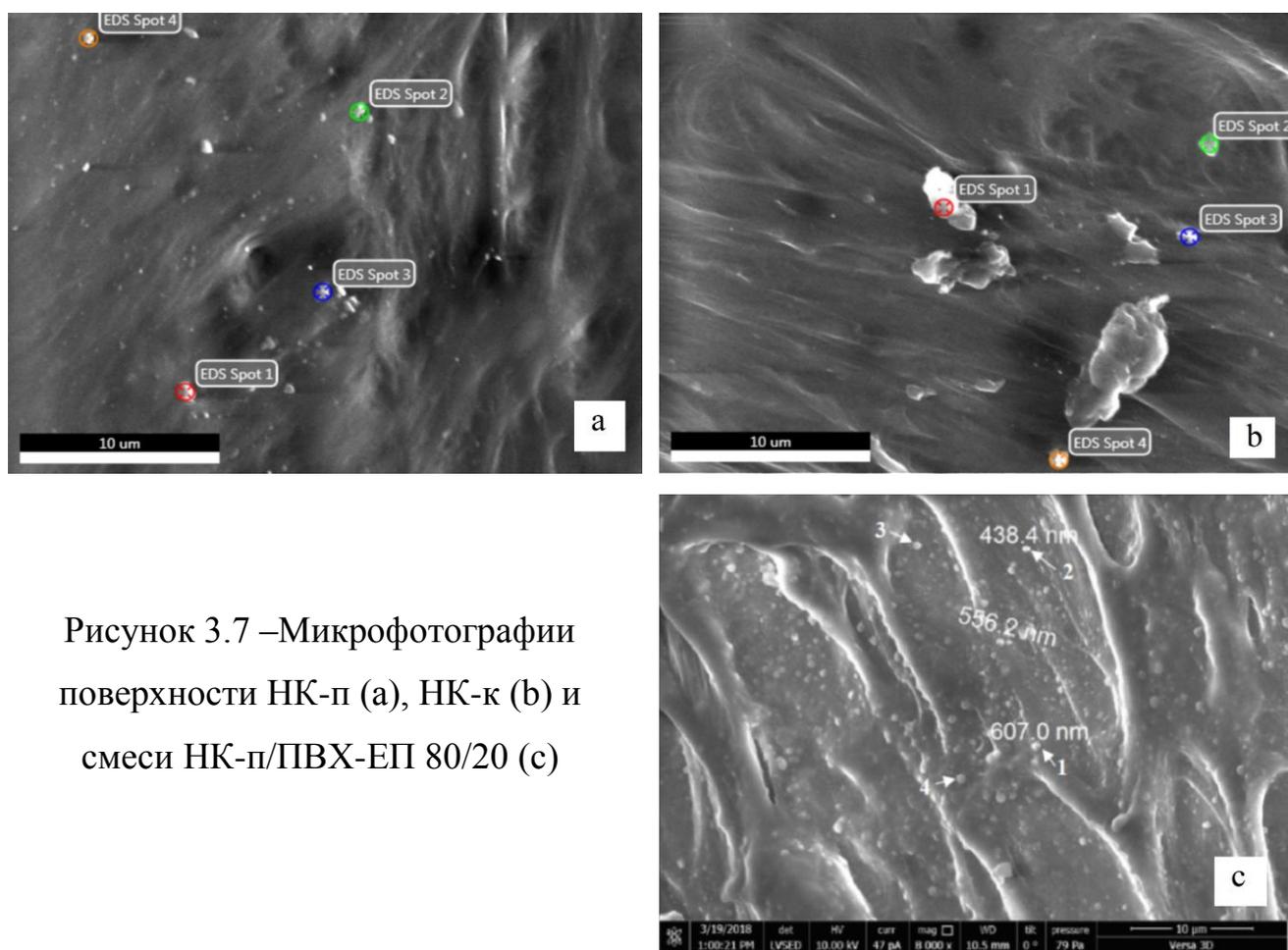


Рисунок 3.7 –Микрофотографии поверхности НК-п (а), НК-к (б) и смеси НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 (с)

Анализ элементного состава по содержанию азота, фосфора и хлора (таблица 3.4) свидетельствует о том, что частицы, появляющиеся на поверхности НК-п (рисунок 3.7а) представляют собой полиэлектролит ПДАДМАХ и/или комплексы, образующиеся при взаимодействии полиэлектролита с белками и

фосфолипидами. Частицы на поверхности НК-к (рисунок 3.7b) могут быть фосфолипидами, за исключением частицы 4 (таблица 3.4), которая является солью кальция.

Исходя из содержания хлора у образца НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 (рисунок 3.7с) можно утверждать, что частицы с размером 400-600нм действительно представлены ПВХ.

Таблица 3.4 – Элементный состав частиц образцов

Частицы	C,%	N,%	O,%	P,%	Cl,%	Ca, %
НК-п						
1	87,22	2,89	9,50	0,10	0,29	-
2	90,01	2,59	6,82	0,21	0,37	-
3	89,51	0	9,4	0,04	0,14	-
4	90,87	2,65	6,29	0,04	0,15	-
НК-к						
1	92,66	0	7,02	0,02	0,31	-
2	92,14	0	7,60	0,07	0,19	-
3	89,71	0	10,03	0,07	0,20	-
4	70,44	0,44	18,21	0,17	0,25	10,48
НК-п/ПВХ-ЕП 80/20						
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	-

Таким образом, коагуляция латекса НК полиэлектролитом приводит к сохранению некаучуковых компонентов, одновременно повышению молекулярной массы и снижению вязкости по Муни, а также равномерному распределению ПВХ в каучуковой матрице.

Установлено, что полиэлектролит и продукты его взаимодействия с эмульгатором латекса остаются в каучуке, поэтому возникает необходимость изучить их влияние на вулканизацию резиновых смесей на основе получаемых композиций.

3.3 Влияние поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида на вулканизацию резиновых смесей на основе натурального каучука

Известно [40], что содержание некаучуковых компонентов в НК влияет на кинетику вулканизации, в частности, константы скорости вулканизации резиновой смеси НК выше, чем у резиновой смеси на основе НК экстрагированного ацетоном. Wang Z.F. и соавторы [127], изучая кинетику вулканизации натурального каучука, скоагулированного микроорганизмами, показали влияние разных методов коагуляции на кинетику вулканизации и установили, что константы скорости процесса вулканизации индукционного и основного периодов каучука, скоагулированного микроорганизмами, выше, чем у каучука, выделенного кислотой. Кроме того, в разделе 3.2 данного исследования установлено, что НК-п содержит больше некаучуковых компонентов, чем НК-к, поэтому можно ожидать, что полиэлектролит, остающийся в НК после коагуляции, совместно с некаучуковыми компонентами окажет влияние на вулканизационные характеристики НК. Для доказательства или опровержения этого влияния изучалась вулканизация ненаполненных образцов НК-п, НК-к и НК-п/ПВХ-ЕП в присутствии стандартной вулканизирующей группы (таблица 2.8).

Реометрические кривые резиновых смесей на основе НК и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 представлены на рисунке 3.8. Видно, что вне зависимости от используемого коагулянта, при 140 °С образуется плато вулканизации, однако повышение температуры приводит к уменьшению продолжительности индукционного (ИП) и основного периода (ОП) вулканизации, а также возникновению реверсии, следовательно, требуется точное соблюдение продолжительности вулканизации.

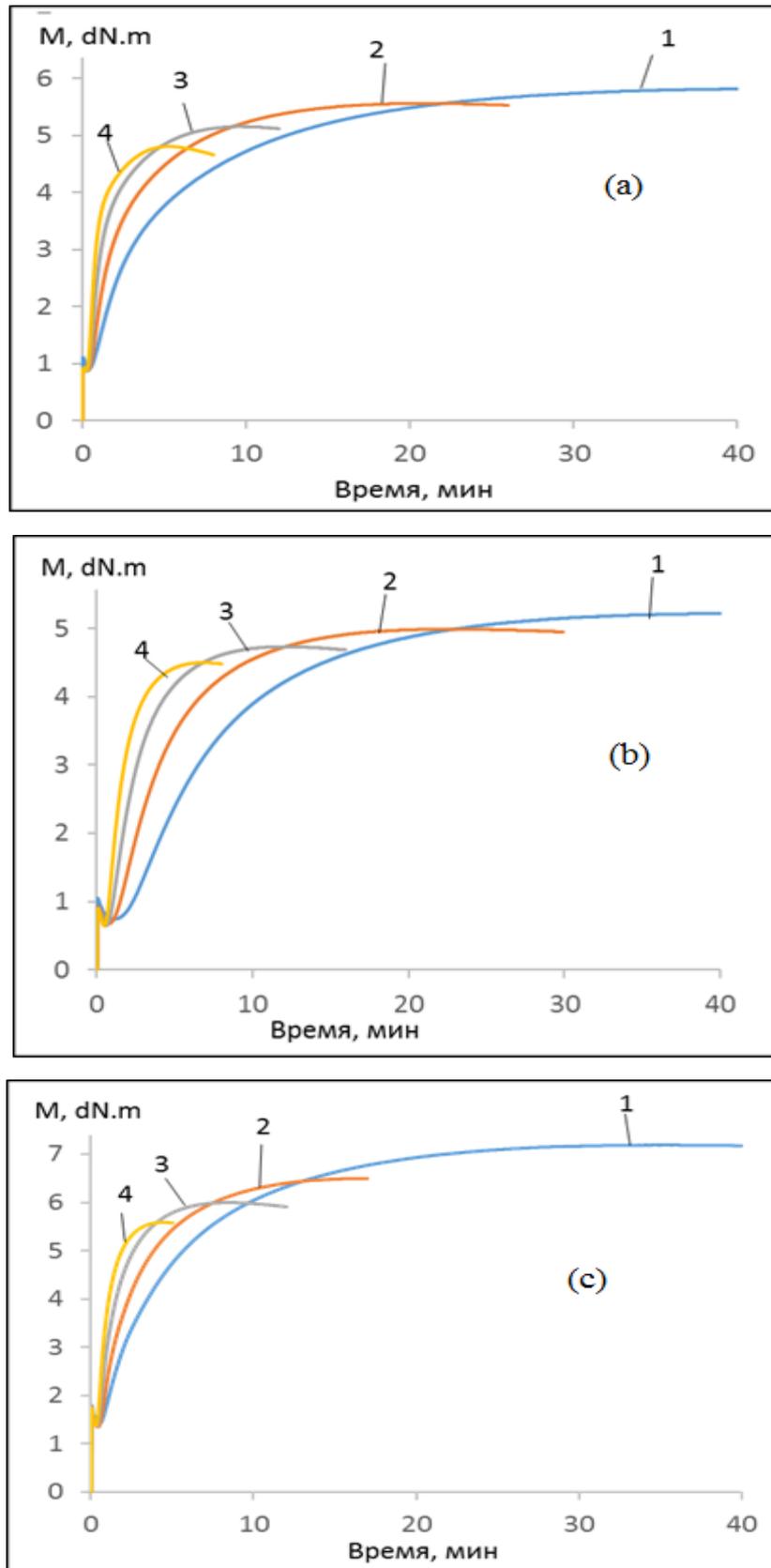


Рисунок 3.8 – Реометрические кривые вулканизации образцов НК-п (а), НК-к (б) и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 (с) при температуре 1 – 140°C; 2 – 150°C; 3 – 160°C; 4 – 170°C.

Анализ реометрических кривых (рисунок 3.8) свидетельствует о том, что во избежание деструкции вулканизатов при 140-150°C время вулканизации для всех образцов не должно превышать 15 мин. При этом наиболее заметное влияние присутствия ПДАДМАХ оказывает на индукционный период, который уменьшается практически втрое (с 1,56 мин для НК-к до 0,6 мин для НК-п) (рисунок 3.9). Во время этого периода происходит распределение компонентов резиновой смеси и образование действительного агента вулканизации (ДАВ) [71]. Можно также предположить, что ПДАДМАХ участвует в формировании ДАВ и неизбежно скажется на кинетических характеристиках вулканизации.

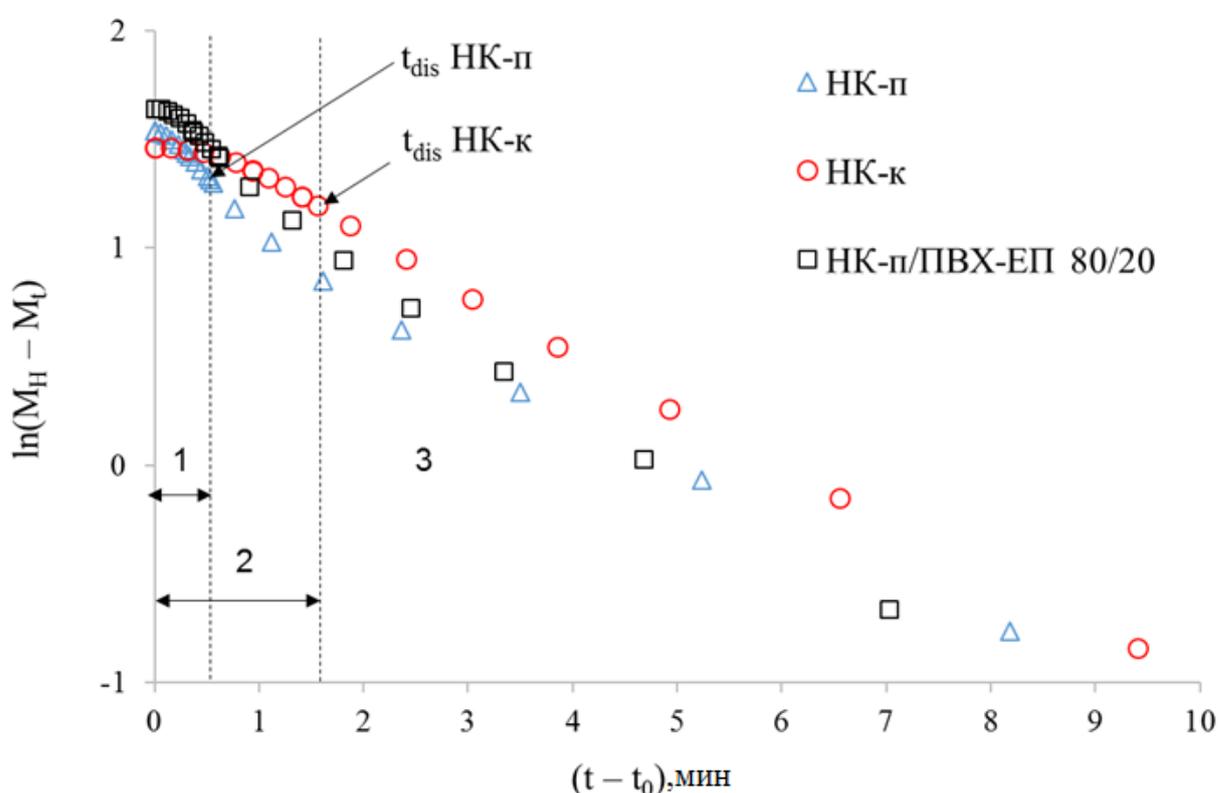


Рисунок 3.9 – Графическое решение уравнения скорости реакции вулканизации при 150°C. 1 - ИП для НК-п и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20; 2 - ИП для НК-к; 3 - ОП для всех образцов; t_{dis} – время окончания ИП и начала ОП вулканизации

Подробно выявить влияние ПДАДМАХ на вулканизацию НК можно с помощью анализа кинетики вулканизации, которая изучается согласно методике, представленной в работах [40, 127-128].

Из рисунка 3.9 (участки 1 и 2) видно, что индукционный период не является реакцией первого порядка, поэтому он может описываться эмпирическим уравнением [40]:

$$\ln(M_H - M_t) = \ln A - k_1(t - t_0)^\alpha \quad (3.1)$$

где M_H – максимальный крутящий момент; M_t – крутящий момент при времени вулканизации t ; t_0 – время вулканизации для минимального крутящего момента M_L ; A и k_1 – константы; α – модифицированный коэффициент; и $k_1^{1/\alpha}$ – константа скорости вулканизации индукционного периода, мин^{-1} . Из уравнения (3.1) видно, что $\ln(M_H - M_t)$ и константа $\ln A$ безразмерны, поэтому выражение $k_1(t - t_0)^\alpha$ также должно быть безразмерным. Следовательно, константы k_1 должны измеряться в $\text{мин}^{-\alpha}$, так как $(t - t_0)^\alpha$ измеряется в мин^α . Поэтому константа скорости вулканизации $k_1^{1/\alpha}$ должна измеряться так: $(\text{мин}^{-\alpha})^{1/\alpha}$ или мин^{-1} .

Время окончания индукционного периода и начала основного периода вулканизации рассчитывалось по формуле [128]:

$$t_{dis} = t_{s1} - t_0 \quad (3.2)$$

где t_{s1} – время подвулканизации, мин

Основной период (ОП) вулканизации описывается уравнением первого порядка:

$$\ln(M_H - M_t) = \ln B - k_2(t - t_0) \quad (3.3)$$

где B – константа

k_2 – константа скорости вулканизации основного периода, мин^{-1} .

Энергия активации вулканизации рассчитывалась по уравнению Аррениуса в логарифмической форме:

$$\ln k = \ln k_0 - E/RT \quad (3.4)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, кДж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Индукционный период вулканизации всех образцов не является реакцией первого порядка, то есть модифицированный коэффициент α (уравнение 3.1) не равен единице. Определение α осуществляется методом подбора его значений в

уравнении (3.1). Подбор производится до тех пор, пока зависимость $\ln(M_H - M_t)$ от $(t - t_0)^\alpha$ будет выражена графически в виде прямой линии (рисунок 3.10). Зависимость $\ln(M_H - M_t)$ от $(t - t_0)$, согласно уравнению (3.3) для основного периода вулканизации, показана на рисунке 3.11.

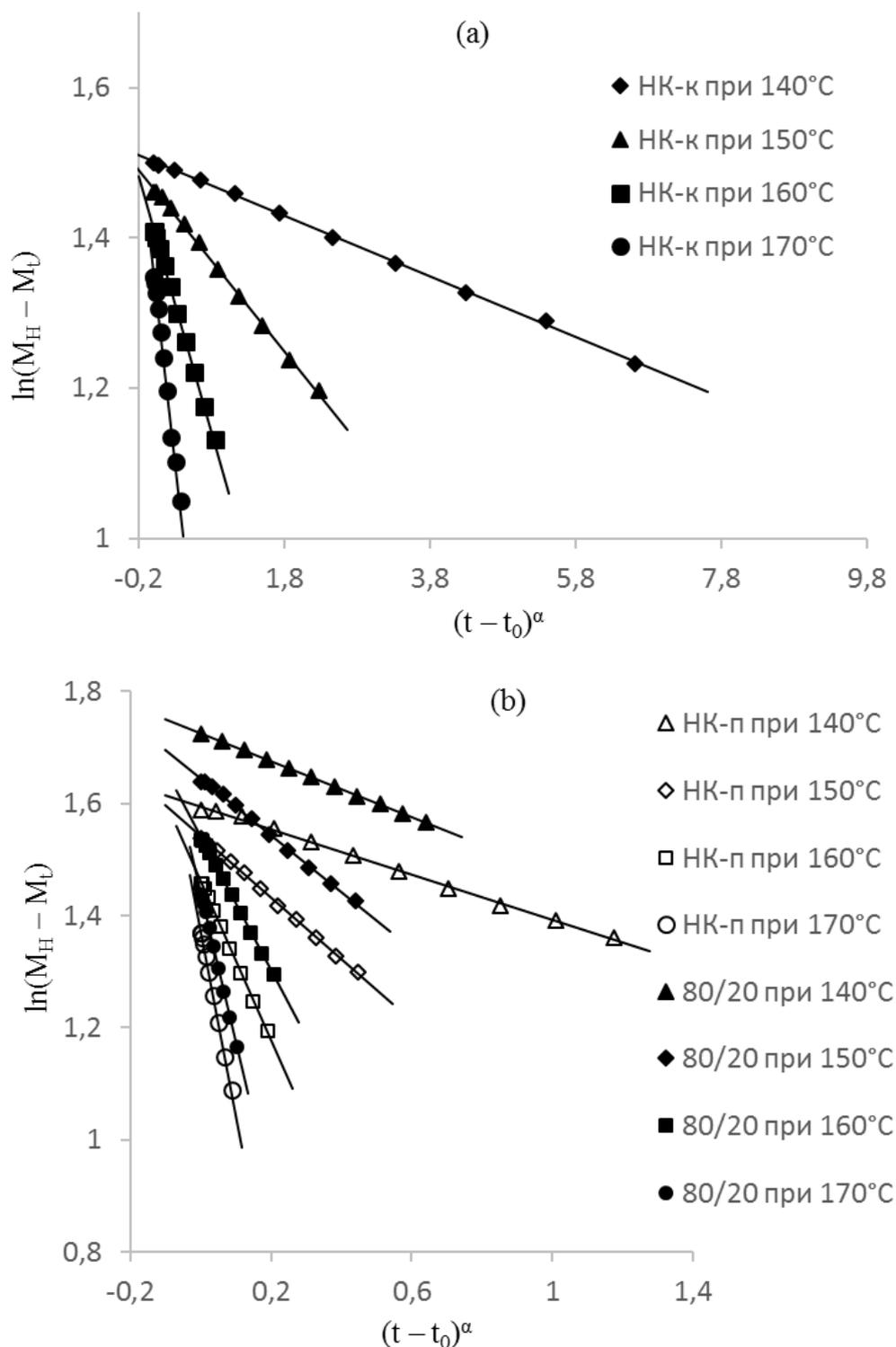
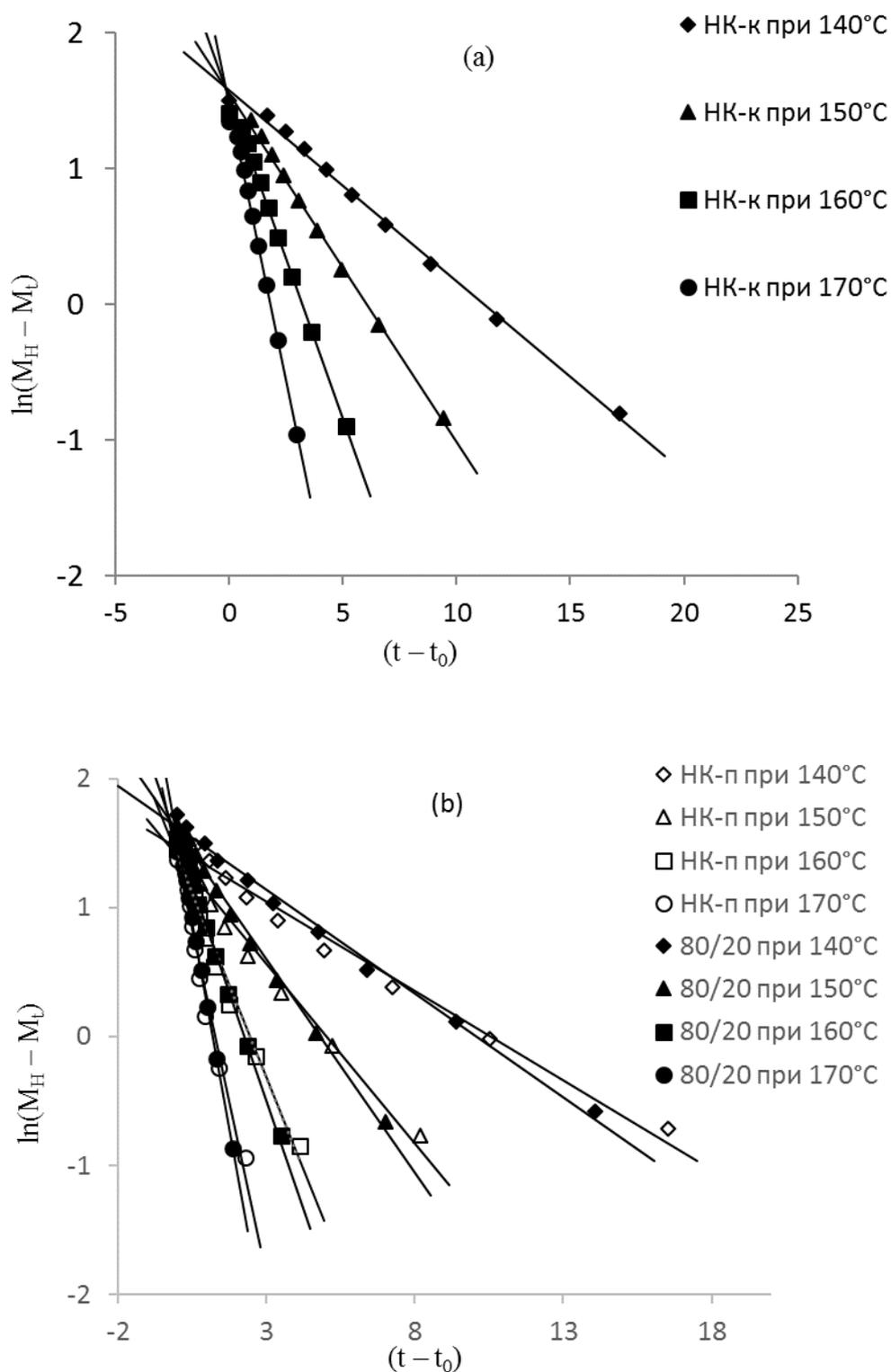


Рисунок 3.10 – Зависимость $\ln(M_H - M_t)$ от $(t - t_0)^\alpha$ для индукционного периода вулканизации образцов НК-к (а), НК-п и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 (б)



Рисинок 3.11 – Зависимость $\ln(M_H - M_t)$ от $(t - t_0)$ для основного периода вулканизации образцов НК-к (а), НК-п и НК-п/ПВХ 80/20 (б)

По тангенсу угла наклона прямых на рисунках 3.10 и 3.11 можно рассчитать кажущиеся константы скорости вулканизации индукционного $k_1^{1/\alpha}$ и основного

периода k_2 , которые приведены в таблицах 3.5 и 3.6. Обнаружено, что кажущиеся константы скорости вулканизации индукционного периода НК-п и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 более чем в 1,5 раза выше по сравнению с НК-к (таблица 3.5), в то время как кажущиеся константы скорости вулканизации основного периода отличаются незначительно (таблица 3.6). Это связано с тем, что катионный полиэлектролит ПДАДМАХ, реагируя с серой и ускорителем вулканизирующей группы принимает участие в формировании ДАВ. Видно, что при одинаковой температуре эти константы возрастают в порядке: НК-к < НК-п < НК-п/ПВХ-ЕП 80/20.

Таблица 3.5 – Кинетические параметры процесса вулканизации индукционного периода

Образцы	T, °C	t_{dis} (мин)	α	$k_1^{1/\alpha}$, мин ⁻¹	r_1	E_1 , кДж/моль	r_2
НК-п	140	1,12	1,44	0,3294	0,9982	81,11	0,9812
	150	0,56	1,39	0,6484	0,9991		
	160	0,49	2,33	1,1642	0,9987		
	170	0,39	2,59	1,5861	0,9996		
НК-к	140	2,66	1,93	0,1894	0,9994	80,37	0,9994
	150	1,56	1,84	0,2883	0,9987		
	160	0,91	1,81	0,5138	0,9989		
	170	0,59	1,89	0,8637	0,9960		
НК-п/ПВХ- ЕП 80/20	140	0,65	1,03	0,4228	0,9998	91,77	0,9643
	150	0,60	1,61	0,7602	0,9982		
	160	0,40	1,71	1,2735	0,9993		
	170	0,34	2,10	1,7875	0,9989		

r_1 и r_2 – коэффициенты корреляции $k_1^{1/\alpha}$ и E_1 соответственно.

Согласно уравнению Аррениуса построены температурные зависимости констант скорости вулканизации для индукционного и основного периода (рисунок 3.12) и рассчитаны энергии активации E_1 для индукционного периода и E_2 для

основного периода вулканизации. Полученные значения энергии активации приведены в таблицах 3.5 и 3.6.

Таблица 3.6 – Кинетические параметры процесса вулканизации основного периода

Образцы	T, °C	k_2 , мин ⁻¹	r_1	E_2 , кДж/моль	r_2
НК-п	140	0,1385	0,9848	104,83	0,9998
	150	0,2785	0,9819		
	160	0,5705	0,9781		
	170	1,0765	0,9680		
НК-к	140	0,1404	0,9967	90,20	0,9999
	150	0,2560	0,9967		
	160	0,4703	0,9963		
	170	0,8223	0,9943		
НК-п/ПВХ- ЕП 80/20	140	0,1611	0,9934	105,65	0,9999
	150	0,3303	0,9955		
	160	0,6724	0,9972		
	170	1,2775	0,9955		

* r_1 и r_2 – коэффициенты корреляции k_2 и E_2 соответственно.

Для индукционного периода вулканизации энергии активации E_1 для НК-п и НК-к практически одинаковы (81,11 и 80,37 кДж/моль соответственно) (таблица 3.5). Однако введение ПВХ повышает энергию активации E_1 до 91,77 кДж/моль за счет межмакромолекулярных взаимодействий между ПВХ и НК-п.

При этом энергия активация E_2 основного периода вулканизации для НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 (105,65 кДж/моль) и НК-п (104,83 кДж/моль), как и ожидалось, отличается незначительно, однако она выше, чем у НК-к (90,20 кДж/моль). Предположительно это связано с присутствием ПДАДМАХ, который взаимодействует с компонентами вулканизирующей группы [129].

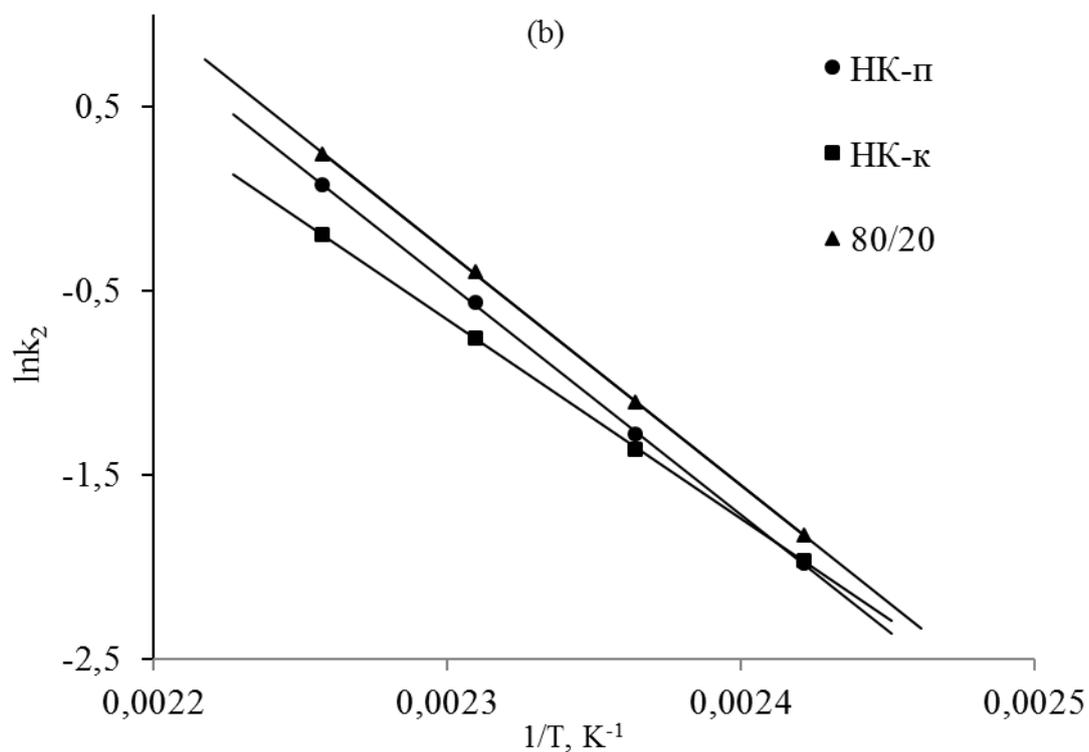
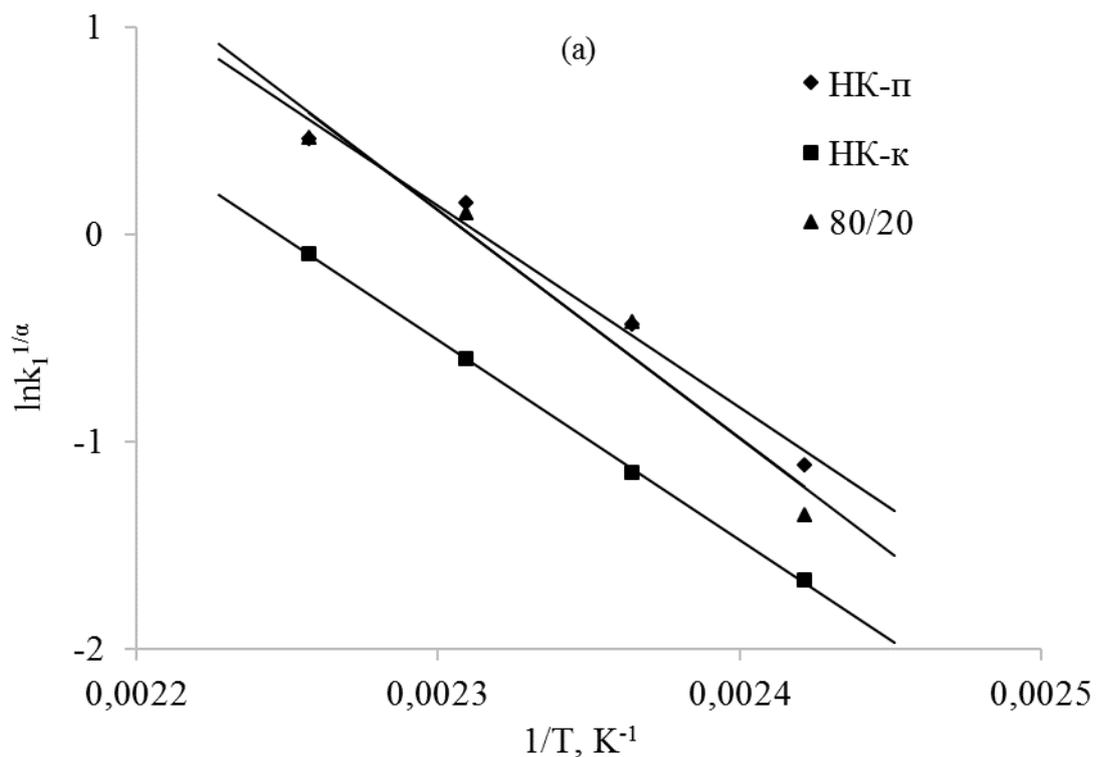


Рисунок 3.12 – Температурные зависимости констант скорости вулканизации ИП (a) и ОП (b)

Таким образом, поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорид участвует в образовании действительного агента вулканизации, поэтому практически втрое

сокращается индукционный период вулканизации резиновых смесей (с 1,56 для НК-к до 0,56 для НК-п и 0,6 мин. для НК-п/ПВХ-ЕП 80/20).

Следует ожидать, что присутствие ПДАДМАХ также повлияет на вулканизационные характеристики резиновых смесей НК. Трансформация реометрических кривых (рисунок 3.8) позволяет оценить время подвулканизации (рисунок 3.13), показатель скорости вулканизации (рисунок 3.14) и плотность сшивки вулканизатов, судя по разности крутящих моментов (рисунок 3.15).

Все три фактора, по-видимому, связаны с присутствием полиэлектролита, который, реагируя с вулканизирующей группой участвует в образовании действительного агента вулканизации (ДАВ) [71]. В связи с этим можно объяснить влияние полиэлектролита на вулканизацию ненаполненных резиновых смесей НК и НК-п/ПВХ-ЕП.

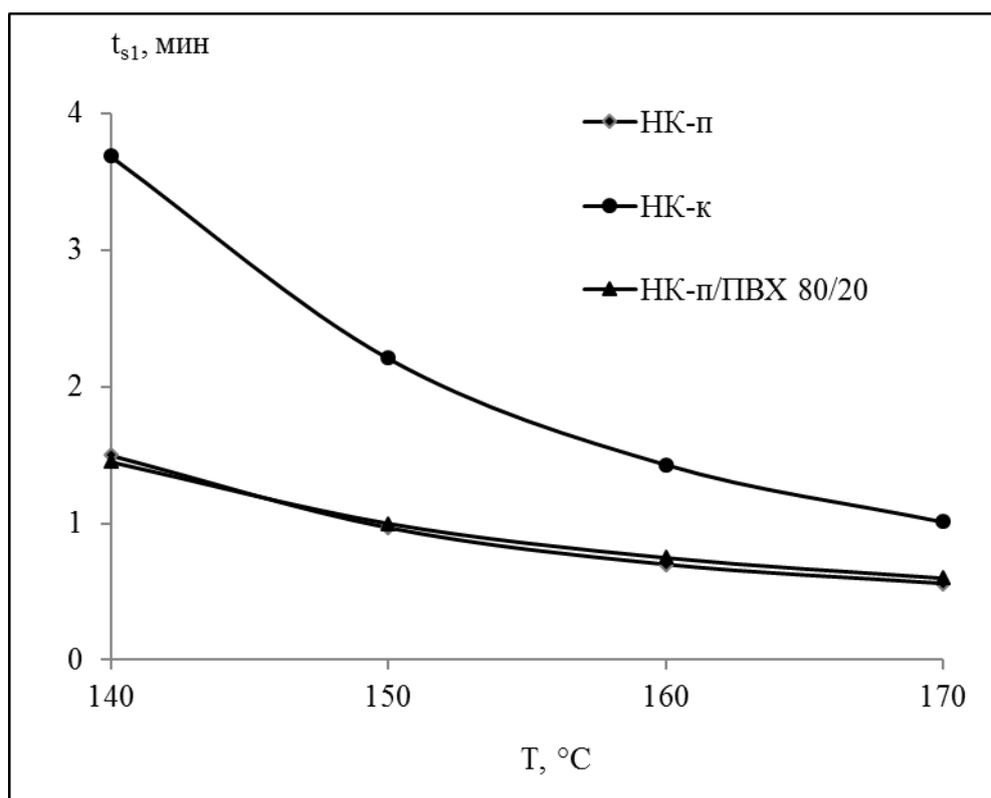


Рисунок 3.13 – Зависимость времени подвулканизации резиновых смесей от температуры

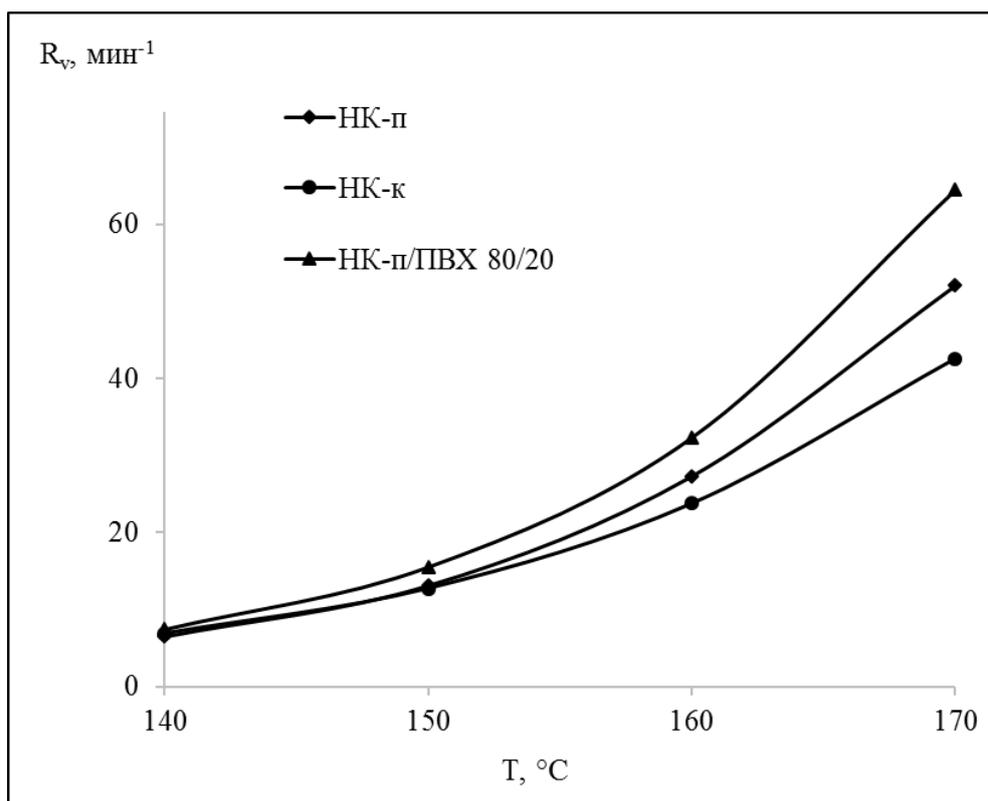


Рисунок 3.14 – Зависимость показателя скорости вулканизации от температуры

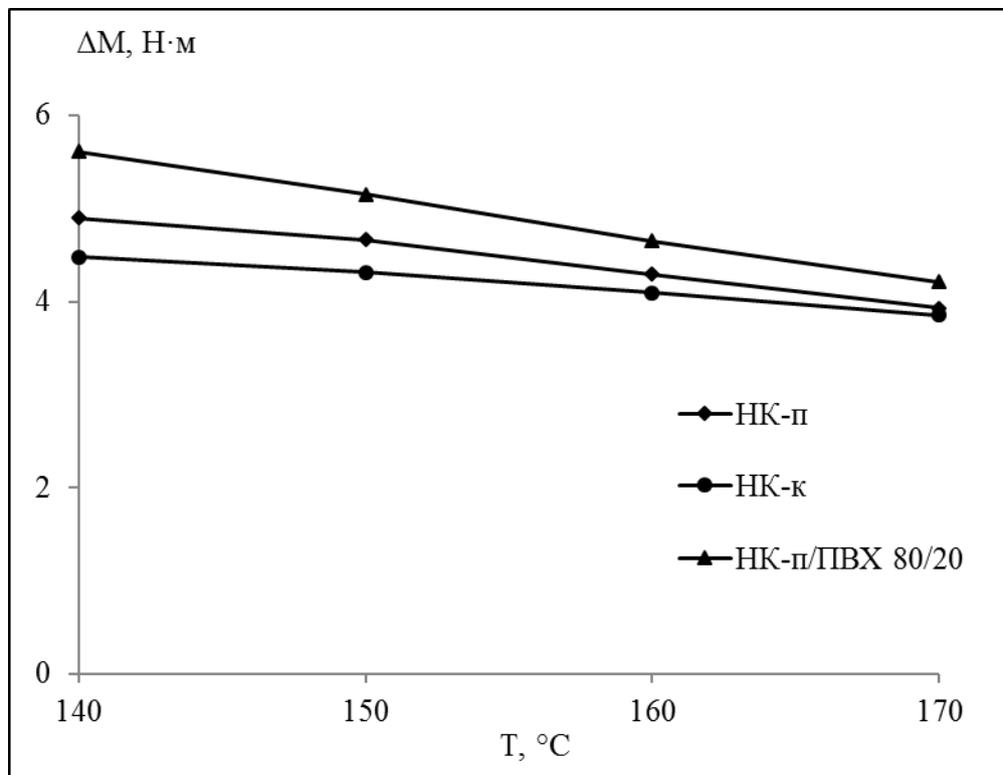


Рисунок 3.15 – Зависимость разности крутящих моментов ΔM резиновых смесей от температуры

Таким образом, в данном диссертационном исследовании изучено влияние полиэлектролита и некаучуковых компонентов на процесс вулканизации резиновых смесей на основе НК и установлено, что присутствие этих веществ в НК-п и НК-п/ПВХ-ЕП 80/20 позволяет ускорить процесс вулканизации и повысить плотность сшивки резиновых смесей по сравнению с НК-к.

3.4 Изучение свойств вулканизатов получаемых композиций

Деформационно-прочностные свойства ненаполненных вулканизатов на основе НК-к и НК-п, как и следовало ожидать, отличаются незначительно (таблица 3.7). 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% растяжении, которое у смеси НК-п/ПВХ-ЕП пяти, десятикратно превышает (с 0,2 до 2,3МПа) этот показатель по сравнению с НК-к, НК-п, SVR-3L/ПВХ-С (таблица 3.7). Этот эффект можно объяснить особенностями микроструктуры смеси за счет межмолекулярного взаимодействия [130] между НК-п и ПВХ-ЕП (рисунок 3.16), которому способствует более эффективное (равномерное) распределение ПВХ в НК при их смешении в латексе.

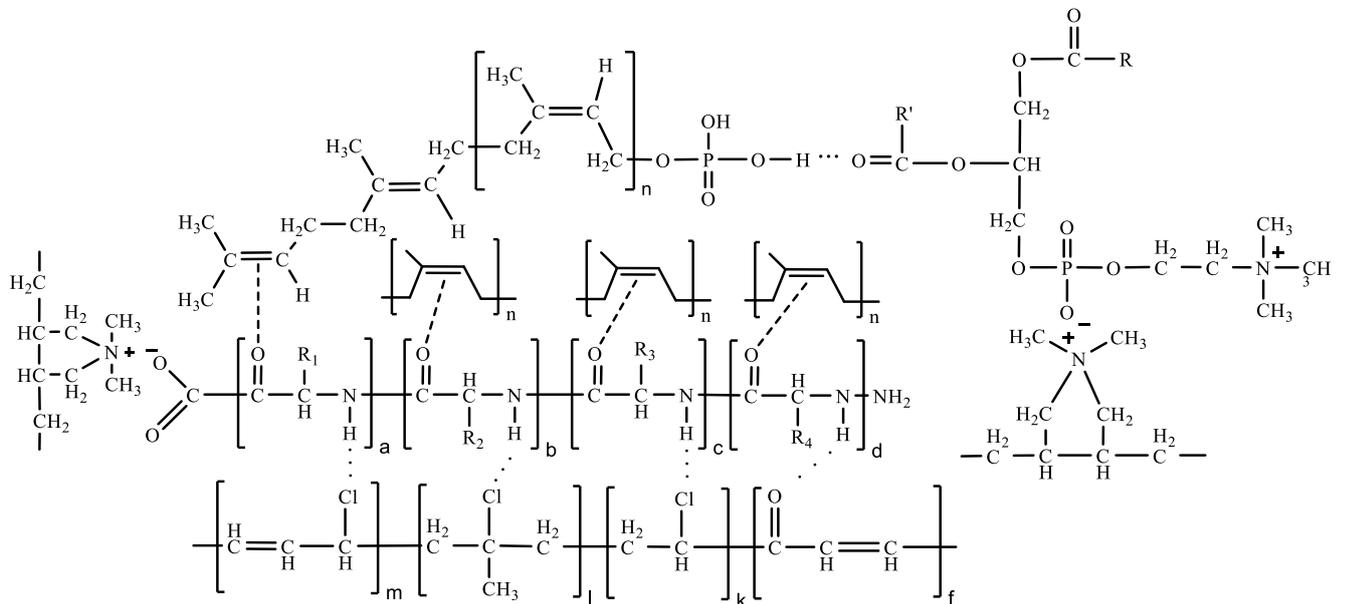
Взаимодействие между ПВХ и НК также отражается в увеличении разности крутящих моментов (рисунок 3.15) или плотности сшивки композиций НК/ПВХ (таблица 3.7).

То есть анализ неожиданного изменения вязкости по Муни в НК-п и НК-к (таблица 3.3), а также условного напряжения при 300%-ом удлинении (таблица 3.7) в композициях НК/ПВХ объясняется межмолекулярным взаимодействием между НК и ПДАДМАХ в одном случае (рисунок 3.5), и НК и ПВХ в другом (рисунок 3.16).

Таблица 3.7 – Деформационно-прочностные свойства вулканизатов на основе НК и НК/ПВХ

Свойства	НК-к	НК-п	Смеси		Контроль SVR-3L/ПВХ
			НК-п/ПВХ-ЕП 90/10	80/20	
σ_{300} , МПа	0.5	0.5	1.6	2.3	0.2
σ_p , МПа	16.6	17.3	16.8	15.0	11.0
$\epsilon_{от}$, %	626	686	646	562	847
$\epsilon_{ост}$, %	16.0	15.2	16.0	22.4	8.8
Н	50	50	55	62	51
M_c , г/моль	9107	8718	6123	5016	5771
$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³	5.49	5.73	8.17	9.97	8.66

Примечание: σ_{300} – условное напряжение при 300%-ом растяжении; σ_p – условная прочность на растяжение; $\epsilon_{от}$ – относительное удлинение; $\epsilon_{ост}$ – относительное остаточное удлинение; Н – твердость по Шору А; M_c – густота сшивки; ν – плотность сшивки.



где m-хлораллильные звенья; l-звенья с третичным атомом углерода; k- звенья без дефектов. f-карбонилаллильные звенья;

R и R' – C₁₇H₃₅ и C₁₇H₃₃; R₁, R₂, R₃, R₄ и т.д. – боковые заместители белков

Рисунок 3.16 – Межмолекулярные взаимодействия между ПВХ и НК

В то же время увеличение количества ПВХ в композициях отражается на физических (макро-) свойствах материала. Так, введение 20 масс. частей 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 (рисунок 3.17). То есть масло- и бензостойкость, рассчитанные по формуле (2.8), 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 (рисунок 3.7с).

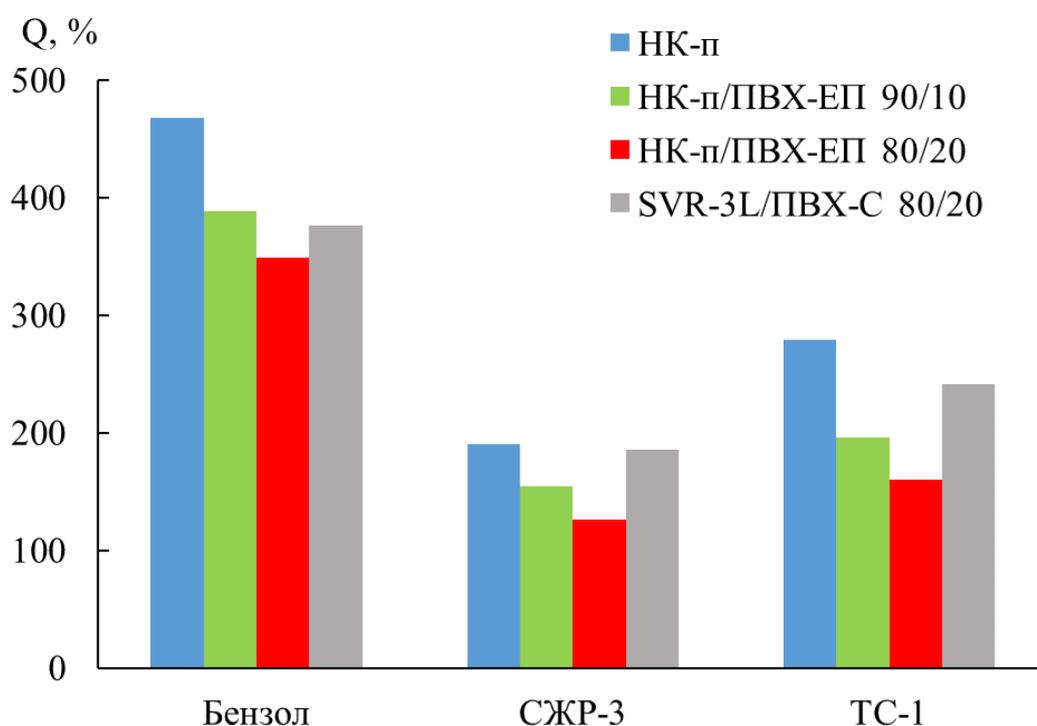


Рисунок 3.17 – Степень набухания вулканизатов в агрессивных жидкостях

Таким образом, исходя из полученных результатов, можно сделать следующие выводы:

1. Подтверждено присутствие ПДАДМАХ совместно с белками и фосфолипидами в НК-п и равномерное распределение ПВХ в каучуковой матрице для образца НК-п/ПВХ-ЕП.

2. Подтвержден эффект межмолекулярного взаимодействия между НК и ПВХ, за счет которого резко повышается условное напряжение при 300%-ом растяжении вулканизатов НК/ПВХ.

3. Получены композиции НК/ПВХ, обладающие повышенной масло- и бензостойкостью на 33% и 25%, соответственно и высокими деформационно-прочностными свойствами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного диссертационного исследования впервые изучена коагуляция натурального латекса и его смеси с латексом поливинилхлорида с одновременной модификацией выделяемых полимеров поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлоридом. Совокупность полученных результатов позволяет сформулировать пять основных выводов:

1. Впервые изучена модификация натурального каучука и его смеси с поливинилхлоридом с использованием поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида в качестве коагулянта. Установлено, что полимеры, выделенные из латекса муравьиной кислотой или полиэлектролитом различаются по содержанию в них некаучуковых компонентов, а отличия в микроструктуре проявляются в изменении вязкости по Муни при 100°C в 1,5 раза.

2. Выявлено, что использование поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида при коагуляции натурального латекса позволяет снизить в 17 раз общий расход воды и в 6 раз коагулянта по сравнению с муравьиной кислотой с одновременным сохранением в полимере некаучуковых компонентов.

3. Изучено влияние поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида на вулканизацию резиновых смесей на основе выделенных полимеров и установлено, что полиэлектролит, реагируя с вулканизирующей группой, принимает участие в формировании действительного агента вулканизации, что подтверждается сокращением индукционного периода.

4. Установлено, что смешение латексов НК и ПВХ позволяет равномерно распределять ПВХ в каучуковой матрице и улучшить совместимость полимеров, сопровождающуюся эффективным межмолекулярным взаимодействием, а условное напряжение при 300%-ом растяжении композиции возрастает в 3-5 раз.

5. Показано, что введение 20 масс. ч. ПВХ в натуральный каучук путем смешения их латексов позволяет повысить масло- и бензостойкость композиций на 33% и 25%, соответственно.

Список литературных источников

- [1] Whelan, A. Development in rubber technology–2 / A. Whelan, K. S. Lee. – Netherlands. : Springer, 1981. – 275 p.
- [2] Morton, M. Rubber technology / M. Morton – US. : Springer science + business media, 1999. – 643 p.
- [3] Пат. US 4987196 A process for acceleratively vulcanizing rubbers with protein serum / Yoshio Tajama. – заявл. 20.12.1989, опубл. 22.01.1991.
- [4] Jones, K. C. Blends of natural rubber: Novel techniques for blending with specialty polymers / K. C. Jones, A. Tinker. – London. : Chapman & Hall, 1998. – 256 p.
- [5] Radman, W. A. Natural rubber/epoxidised natural rubber/polyvinyl chloride ternary blends / W. A. Radman, W. Aizan, A. Ibrahim // Journal Chemistry Natural Resources Engineering, 1993. – p. 1-14.
- [6] Jose, L. Latex stage blending of natural rubber and poly(vinyl chloride) for improved mechanical properties / L. Jose, R. Joseph // International journal of polymeric materials and polymeric biomaterials, 2005. – Vol. 54. Issue 5. – p. 387-396.
- [7] Фам Ким Дао. Коагуляция латексов натурального каучука и поливинилхлорида / Фам Ким Дао, А. Н. Гайдадин, Д. А. Горковенко, В. А. Навроцкий // журнал прикладной химии, 2018. – Т. 91. №. 2. – с. 273-278.
- [8] Kohjiya, S. Chemistry, manufacture and applications of natural rubber / S. Kohjiya, Y. Ikeda. – United Kingdom. : Elsevier, 2014. – 502 p.
- [9] Tekasakul, P. Environmental problems related to natural rubber production in Thailand / P. Tekasakul, S. Tekasakul // Journal Aerosol Research, 2006. – Vol. 21. Issue 2. – p. 122-129.
- [10] Brydson, J. A. Plastics materials / J. A. Brydson. – Oxford. : Butterworth-Heinemann, 1999. – 920 p.
- [11] Мисин, В. М. Коагуляция промышленных эмульсионных каучуков в России полимерными четвертичными аммонийными солями. Хронология развития работы / В. М. Мисин, С. С. Никулин, К. М. Дюмаев // Вестник Казанского технологического университета, 2013. – Т. 1. – с. 97-109.

[12] Цыганова, М. Е. Модификация синтетического изопренового каучука фосфолипидами: дис. ... канд. тех. наук : 05.17.06 / Цыганова Марина Евгеньевна. – Казань, 2012. – 146 с.

[13] Гончарова, Ю. Э. Исследование влияния биологически активных модификаторов на свойства резиновых смесей на основе синтетического полиизопрена: дис. ... канд. тех. наук : 05.17.06 / Гончарова Юлия Эдуардовна. – Москва, 1998. – 199 с.

[14] Franta, I. *Elastomers and rubber compounding materials* / I. Franta. – New York. : Elsevier Science Publishing Company, Inc., 1989. – 607 p.

[15] Резниченко, С. В. Большой справочник резинщика / С. В. Резниченко. – М. : Издательский центр Техинформ, 2012. – 744 с.

[16] Чан, Х. Т. Обзор промышленного производства натурального каучука во Вьетнаме / Х. Т. Чан, М. Е. Цыганова, А. П. Рахматуллина // Вестник Казанского технологического университета, 2015. – Т. 18. № 16. - с. 130-133.

[17] Natural rubber statistic 2016 [электронный ресурс]. – Official Portal Malaysian Rubber Board, Malaysia. : 2016. – Код доступа: <http://www.lgm.gov.my/nrstat/nrstats.pdf>

[18] Vaysse, L. *Natural rubber* / L. Vaysse, F. Bonfils, Sainte-Beuve, et al. // *Polymer Science : A comprehensive reference*, 2012. – Vol. 10. – p. 281-293.

[19] Ngo Kinh Luan. *Natural rubber industry report 2013* / Ngo Kinh Luan // FPT Securities, 2013. – 27 p.

[20] Environmental issues caused by rubber industry [электронный ресурс] / V. Vishnu, C. S. Priyadarshini, H. Hainy // *The environmental impact by nearby businesses*. – 2011. – Код доступа:

<https://businessimpactenvironment.wordpress.com/2011/10/03/environmental-issues-caused-by-rubber-industry/>

[21] Nguyen, N. H. *Situation of wastewater treatment of natural rubber latex processing in Southeastern region* / Nguyen Nhu Hien, Luong Thanh Thao // *Journal of Vietnamese Environment*, 2012. – Vol. 2. Issue 2. – p. 58-64.

- [22] Ramanan, G. Treatment of waste water from natural rubber processing plant / G. Ramanan, N. Vijayan // International Journal of science Engineering and Research, 2016. – Vol. 4. Issue 7. – p. 45-48.
- [23] Сухотина, А. М. Коррозия и защита химической аппаратуры. Т. 5. Промышленность синтетического каучука / А. М. Сухотина. – Л. : Химия, 1970. – 368 с.
- [24] Клинов, И. Я. Коррозия химической аппаратуры / И. Я. Клинов. – М.: Машиностроение, 1964. – 468 с.
- [25] Tianming Gao. Characterization of the dynamic properties of natural rubbers coagulated using different methods / Tianming Gao, Ruihong Xie, Linghong Zhang, et al. // Polymer (Korea), 2016. – Vol. 40. Issue 3. – p. 446-451.
- [26] Nguyen, Trung Viet. Subtanable treatment of rubber latex processing wastewater. The UASB-System combined with aerobic post – treatment / Nguyen Trung Viet // дис. ... канд. тех. наук. : защищена 25.10.1999. – Wageningen, 1999. – 181 с.
- [27] Робертс, А. Натуральный каучук / А. Робертс. Пер. с англ. под ред. З.З. Высоцкого. – М. : Мир, 1990. – 1376 с.
- [28] White, J. Rubber technologist's handbook / J. White, S. K. De, K. Naskar. – UK. : Smithers Rapra technology limited, 2009. – 428 p.
- [29] Santipanusopon S. Effect of field natural rubber latex with different ammonia contents and storage period on physical properties of latex concentrate, stability of skim latex and dipped film / S. Santipanusopon, R. Sa-Ad // Physics Procedia, 2009. – Vol. 2. Issue 1. – p. 127-134.
- [30] Sabu, T. Natural rubber materials. Volume 1. Blends and IPNs / T. Sabu, K. R. Rajisha, J. M. Hanna. – Cambridge. : Royal Society of Chemistry, 2013. – 634 p.
- [31] Sakdapipanich, J. P. Rojruthai P. Molecular Structure of natural rubber and its characteristecs based on recent evidence. In: Biotechnology – molecular studies and novel applications for improved quality of human life / J. P. Sakdapipanich, P. Rojruthai // Shanghai. : InTech, 2012. – 248 p.

- [32] Surface nanostructure of *Hevea brasiliensis* natural rubber latex particles / K. Nawamawat, J.T. Sakdaipanich, C.C. Ho, et al. // *Colloids and Surfaces A. : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011. – Vol. 390. Issue -3. – p. 157-166.
- [33] Blackley, D.C. *Polymer latices. Science and technology. Volume 2 : Type of latices* / D. C. Blackley. – UK. : Chapman & Hall, 1997. – 592 p.
- [34] Blackley, D. C. *Polymer latices. Science and technology. Volume 3 : Applications of latices* / D. C. Blackley. – UK. : Chapman & Hall, 1997. – 655 p.
- [35] Vaysse, L. *Natural rubber* / L. Vaysse, F. Bonfils, P. Thaler, et al. // *Sustainable solution for modern economies*. Ed. by Rainer Hofer. – United Kingdom. : RSC Green chemistry, 2009. – 497 p.
- [36] Heideman, G. *Activators in accelerated sulfur vulcanization* / G. Heideman, R. N. Datta, J. Noordermeer // *Rubber chemistry and technology*, 2004. – Vol. 77. – p. 512-540.
- [37] Effect of non-rubber components on the mechanical properties of natural rubber / Y. Zhou, K. Kosugi, Y. Yamamoto, et al. // *Polymers advanced technologies*, 2016. – Vol. 28. Issue 2. – p. 159-165.
- [38] Amnuaypornsi, S. *Role of phospholipids and proteins on gel formation and physical properties of NR during accelerated storage* / S. Amnuaypornsi, J. Sakdapipanich, A. Nimpaiboon // *Kauschuk Gummi Kunststoffe*, 2009. – Vol. 62. Issue 3. – p. 88-92.
- [39] *Morphology and properties of natural rubber with nanomatrix of non-rubber components* / S. Kawahara, O. Chaiumpollert, K. Akabori, et al. // *Polymers advanced technologies*, 2010. – Vol. 22. Issue 12. – p. 2665-2667.
- [40] Effect of non-rubber substances on vulcanization kinetics of natural rubber / P. Y. Wang, Y. Z. Wang, B. L. Zang, H. H. Huang // *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. – Vol. 126. Issue 4. – p. 1183-1187.
- [41] Amnuaypornsi, S. *Strain-Induced crystallization of natural rubber: Effect of proteins and phospholipids* / S. Amnuaypornsi, J. Sakdapipanich, B. S. Hsiao, et al. // *Rubber chemistry and technology*, 2008. – Vol. 81. Issue 5. – p. 753-766.

[42] Kawahara, S. Effects of nonrubber components on the crystallization behavior of natural rubber / S. Kawahara, J. Ruangdech, Y. Isono, et al. // Journal of Macromolecular science, Part B : Physics, 2003. – Vol. 42. Issue 3-4. – p. 761-771.

[43] Tuampoemsab, S. Influence of some nonrubber components on aging behavior of purified natural rubber / S. Tuampoemsab, J. Sakdapipanich, Y. Tanaka // Rubber chemistry and technology, 2007. – Vol. 80. Issue 1. – p. 159-168.

[44] Кошелев, Ф. Ф. Общая технология резины / Ф. Ф. Кошелев, А. Е. Корнеев, А. М. Буканов. – М. : Химия, 1978. – 528 с.

[45] Lili Xu. A rheological study on non-rubber component networks in natural rubber / Lili Xu, Cheng Huang, Mingchao Luo, et al. // RSC Advances, 2015. – Vol. 5. Issue 111. – p. 91742-91750.

[46] Verhaar, G. Natural latex as a colloidal system / G. Verhaar // Rubber Chemistry and Technology, 1959. – Vol. 32. Issue 5. – p. 1627-1659.

[47] Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1976. – 512 с.

[48] Kalyani Liyanage, N. M. V. Colloidal stability of natural rubber latex / N. M. V. Kalyani Liyanage // Bulletin of the rubber research institute of Sri Lanka, 1999. – Vol. 40. – p. 9-16.

[49] Еркова, Л. Н. Латексы / Л. Н. Еркова, О. С. Чечик. – Л. : Химия, 1983. – 224 с.

[50] Давлетбаева, И. М. Химия и технология синтетического каучука: учебное пособие / И. М. Давлетбаева, Е. И. Григорьев. – Казань. : КГТУ, 2010. – 116 с.

[51] Неппер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами / Д. Неппер. – Москва. : Мир, 1986. – 487 с.

[52] Грасси, Н. Деструкция и стабилизация полимеров / Н. Грасси, Дж. Скотт. – Москва. : Мир, 1988 – 446 с.

[53] Возная, Н. Ф. Химия воды и микробиология / Н. Ф. Возная – М. : Высшая школа, 1979. – 340 с.

- [54] Крючков, А. П. Общая технология синтетических каучуков / А. П. Крючков. – М. : Химическая литература, 1954. – 324 с.
- [55] Евстратова, К. И. Физическая и химическая химия / К. И. Евстратова. – М. : Высшая школа, 1990. – 487 с.
- [56] Гамеева, О. С. Физическая и коллоидная химия / О. С. Гамеева. – М. : Высшая школа, 1977. – 328 с.
- [57] Догадкин, Б. А. Химия и физика каучука / Б. А. Догадкин. – М. : Химическая литература, 1947. – 421 с.
- [58] Нейман, Р. Э. Практикум по коллоидной химии: Коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ / Р. Э. Нейман. – М. : Высшая школа, 1971. – 176 с.
- [59] John, C. K. Coagulation of Hevea latex with surfactant and salt: I. Development of the process and its effect on raw rubber properties / C. K. John // Rubber research institute of Malaysia, 1971. – Vol. 23. Issue 2. – p. 147-156.
- [60] John, C. K. Coagulation of Hevea latex with surfactant and salt II. Batch-wise commercial processing / C. K. John // Rubber research institute of Malaysia, 1976 – Vol. 24. Issue 3. – p. 125-130.
- [61] Гармонов, И. В. Синтетический каучук / И. В. Гармонов. – Л.: Химия, 1983. – 560 с.
- [62] Wiltshire, J. L. Sulphuric acid as a latex coagulant / J. L. Wiltshire // Rubber chemistry and technology, 1933. – Vol. 6. Issue 4. – p. 415-421.
- [63] Othman, A. B. Effect of pH coagulation and sulphuric acid as a coagulant on natural rubber properties / A. B. Othman, C. B. Lye // Rubber research institute of Malaysia, 1980. – Vol. 28. Issue 3. – p. 109-118.
- [64] Karunaratne, S. W. Coagulation of natural rubber latex with hydrochloric acid / S. W. Karunaratne, K. A. Piyadasa // Rubber research institute of Sri Lanka, 1973. – Vol. 50. – p. 151-156.
- [65] Пат. US 2321552 A Latex coagulation / Herbert A. Lubs. – заявл. 05.04.1940, опублик. 08.06.1943.

- [66] Пат. US 2944990 A dried rubber latex sheeting and process for preparing same / David McCall. – заявл. 04.11.1957, опубл.12.07.1960.
- [67] Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение / А. К. Запольский, А. А. Баран. – Л. : Химия, 1987. – 204 с.
- [68] Каргина, В. А. Энциклопедия полимеров / Под ред. В.А. Каргина. – М. : Советская энциклопедия, 1972. – Т. 1. – 1224 с.
- [69] ГОСТ ТССС 101:2015/ТӨСNCNC SVN Технология производства натурального каучука марки SVR 3L, SVR 5. [электронный ресурс] / Vietnam Rubber Group. – Код доступа: <https://www.vnrubbergroup.com>
- [70] Башкатов, Т. В. Технология синтетических каучуков / Т. В. Башкатов, Я. Л. Жигалин. – Л. : Химия, 1987. – 360 с.
- [71] Догадкин, Б. А. Химия эластомеров / Б. А. Догадкин, А. А. Донцов, В. А. Шершнева. – М. : Химия, 1981. – 376 с.
- [72] John, B. Coagulation and Flocculation / B. John. – Croydon. : Uplands press Ltd, 1980. – 354 p.
- [73] Stechemesser, H. Coagulation and flocculation: theory and applications / H. Stechemesser, B. Dobias. – Boca Raton. : CRC Press, 2005. – 882 p.
- [74] Дюмаев, К. М. Экологические и экономические аспекты внедрения полимерных коагулянтов в процесс выделения промышленных эмульсионных каучуков / К. М. Дюмаев и др. // Вода: Химия и Экология, 2013. – Т. 5. – с. 40-44.
- [75] Вережников, В. Н. Перспективы выделения синтетических каучуков из латекса органическими коагулянтами / В.Н. Вережников, С. С. Никулин, Т. Н. Пояркова и др. // Вестник Тамбовского университета, 1997. – Т. 2, № 1. – с. 47-52.
- [76] Никулин, С. С. Выделение эмульсионного полибутадиена из латекса полиэлектролитом ВПК-402 / С. С. Никулин, В. Н. Вережников, Т. Н. Пояркова и др. // Журнал прикладной химии, 2000. – Т. 73, № 5. – с. 833-836.
- [77] Вережников, В. Н. О механизме коагуляции латексов катионными полиэлектролитами / В. Н. Вережников, Т. Н. Пояркова и др. // Коллоидный журнал, 1991. – Т. 53, № 5. – с. 822-824.

[78] Пат. RU 2497831C1 Способ выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса / С. С. Никулин, Н. С. Никулин, В. М. Мисин, и др. – опубл. 10.11.2013.

[79] Топчиев, Д. А. Катионные полиэлектролиты: Получение, свойства и применение / Д. А. Топчиев, Ю. А. Малкандуев. – М. : Академкнига, 2004. – 232 с.

[80] Богданова, Ю. Н. Коагуляция латекса ПВХ катионными полиэлектролитами и регулирование свойств систем полимер-пластификатор: дис. ... канд. тех. наук : 02.00.06 / Богданова Юлия Николаевна. – Волгоград, 2008. – 136 с.

[81] Luo, Y. Fabrication of conductive elastic nanocomposites via framing intact interconnected graphene networks / Y. Luo, P. Zhao, Q. Yang, et al. // *Composites science and technology*, 2014. – Vol. 100. – p. 143-151.

[82] Дрябина, С. С. Особенности формирования флокул и осадков в присутствии бинарной смеси полиэлектролитов / С. С. Дрябина, Ж. Н. Малышева, А. В. Навроцкий и др. // журнал прикладной химии, 2005. – Т. 78, № 7. – с. 1169-1173.

[83] Phiriyawirut, M. Improved automotive fuel resistance of natural rubber/chlorosulfonated polyethylene blends by blending epoxidized natural polymer / M. Phiriyawirut, S. Luamlam // *Open journal of organic polymer materials*, 2013. – Vol. 3. – p. 104-109.

[84] Sethuraj, M. R. Natural rubber: biology, cultivation and technology / M. R. Sethuraj, N. M. Mathew. – Amsterdam. : Elsevier science publisher B. V., 1992. – 620 p.

[85] Asalethaa, R. Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties / R. Asalethaa, M. G. Kumarana, T. Sabu // *European polymer journal*, 1999. – Vol. 35. Issue 2. – p. 253-271.

[86] Chuayjuljit, S. Use of natural rubber-g-polystyrene as a compatibilizer in casting natural rubber/polystyrene blend films / S. Chuayjuljit, S. Moolsin, P. Potiyaraj // *Journal of applied polymer science*, 2004. – Vol. 95. Issue 4. – p. 826-831.

[87] Carone, E. In situ compatibilization of polyamide 6/natural rubber blends with maleic anhydride / E. Carone, U. Kipcak, M. C. Goncalves, et al. // *Polymer*, 2000. – Vol. 41. Issue 15. – p. 5929-5935.

[88] Nakason, C. Thermoplastic natural rubber based on polyamide-12 blended with various types of natural rubber: Effect of processing oils and plasticizer / C. Nakason, M. Narathichat, C. Kummerlowe, et al. // *Journal of Elastomers and Plastics*, 2012. – Vol. 45. Issue 1. – p. 47-75.

[89] Narathichat, M. Thermoplastic natural rubber based on polyamide-12: Influence of blending technique and type of rubber on temperature scanning stress relaxation and other related properties / M. Narathichat, C. Kummerlowe, N. Vennemann, et al. // *Journal of applied polymer science*, 2011. – Vol. 121. Issue 2. – p. 805-814.

[90] Ghazali, Z. Radiation crosslinked thermoplastic natural rubber (TPNR) foams / Z. Ghazali, A. F. Johnson, K. Z. Dahlan // *Radiation Physics and Chemistry*, 1999. – Vol. 55. – p. 73-79.

[91] Intharapat, P. Thermoplastic natural rubbers based on natural rubber and Ethylen Vinyl Acetate copolymer, with NR-g-PDMMMP as compatibilizer: дис. ... д-ра философии (полимерная технология). – Prince of Songkla University, Thailand, 2009. – 336 p.

[92] Oommen, Z. Mechanical properties and failure mode of thermoplastic elastomers from natural rubber/Poly(methyl methacrylate)/Natural rubber-g-Poly(methyl methacrylate) blends / Z. Oommen, T. Sabu. // *Journal of applied polymer science*, 1997. – Vol. 65. Issue 7. – p. 1245-1255.

[93] Oommen, Z. Dynamic mechanical and thermal properties of physically compatibilized natural rubber/Poly(methyl methacrylate) blends by the addition of natural rubber-g-poly(methyl methacrylate) / Z. Oommen, G. Groeninckx, T. Sabu // *Journal of applied polymer science. Part B: Polymer physics*, 2000. – Vol. 38. Issue 4. – p. 525-536.

[94] Rheological, Thermal, and curing properties of natural rubber-g-poly(methyl methacrylate) / C. Nakason, W. Pechura, K. Sahakara, A. Kaesaman // *Journal of applied polymer science*, 2006. – Vol. 99. Issue 4. – p. 1600-1614.

[95] Jeong Seok, O. H. Continuous ultrasonic process for in situ compatibilization of polypropylene/natural rubber blends / O. H. Jeong Seok, A. I. Isayev, M. A. Rogunova // *Polymer*, 2003. – Vol. 44. Issue 8. – p. 2337-2349.

[96] Karnika de Silva, K. G. A study of some of the properties of blends of polypropylene and chemical incorporated granular natural rubber / K. G. Karnika de Silva, S. S. Warnapura // *Journal of rubber research institute of Sri Lanka*, 1994. – Vol. 74. – p. 10-23.

[97] Merabet, S. The physical modification of a natural rubber-polypropylene thermoplastic elastomer blend by azobisformamide blowing agent / S. Merabet, F. Riahi, A. Douibi // *ISRN Polymer science*, 2012. – Vol. 2012. – p. 1-6.

[98] Passador, F. R. Thermoplastic elastomers based on natural rubber/polypropylene blends: Effect of blend ratios and dynamic vulcanization on rheological, thermal, mechanical, and morphological properties / F. R. Passador, G. J. Rojas, L. A. Pessan // *Journal of Macromolecular science, part B: Physics*, 2013. – Vol. 52. Issue 8. – p. 1142-1157.

[99] Bhowmick, A. K. Thermal, UV- and sunlight ageing of thermoplastic elastomeric natural rubber-polyethylene blends / A. K. Bhowmick, J. R. White // *Journal of materials science*, 2002. – Vol. 37. Issue 23. – p. 5141-5151.

[100] Thermoplastic elastomer based on high-density polyethylene/natural rubber blends: rheological, thermal, and morphological properties / C. Nakason, S. Jamjinno, A. Kaesaman, S. Kiatkamjornwong // *Polymer for advanced technologies*, 2008. – Vol. 19. Issue 2. – p. 85-98.

[101] Yan, N. Compatibilization of natural rubber/high density polyethylene thermoplastic vulcanizate with graphene oxide through ultrasonically assisted latex mixing / N. Yan, H. Xia, J. Wu, et al. // *Journal of applied polymer science*, 2012. – Vol. 127. Issue 2. – p. 933-941.

[102] Кулезнев, В. Н. Смеси полимеров / В. Н. Кулезнев. – М. : Химия, 1980. – 304 с.

[103] Шварц, А. Г. Совмещение каучуков с пластиками и синтетическими смолами / А. Г. Шварц, Б. Н. Динзбург. – М. : Химия, 1972. – 224 с.

[104] Tanjung, F. A. Use of epoxidized natural rubber as a toughening agent in plastics / F. A. Tanjung, A. Hassan, M. Hasan // Journal of applied polymer science, 2015. – Vol. 132. Issue 29. – p. 1-9.

[105] Ishiaku, U. S. The effect of mixing time on the rheological, mechanical, and morphological properties of poly(vinylchloride) - epoxidized natural rubber blends / U. S. Ishiaku, H. Ismail, Z. A. Mohd. Ishak // Journal of applied polymer science, 1999. – Vol. 73. Issue 1. – p. 75-83.

[106] Mousa, A. Rheological and viscoelastic behavior of dynamically vulcanized poly(vinyl chloride)-epoxidized natural rubber thermoplastic elastomers / A. Mousa, U. S. Ishiaku, Z. A. Mohd Ishak // Journal of applied polymer science, 1999. – Vol. 74. Issue 12. – p. 2886-2893.

[107] Evidence of irradiation-Induced crosslinking in Miscible blends of poly(vinyl chloride)/epoxidized natural rubber in presence of trimethylolpropane triacrylate / C. T. Ratnam, M. Nasir, A. Baharin, K. Zaman // Journal of applied polymer science, 2001. – Vol. 81. – p. 1914-1925.

[108] Ismail, H. Effects of dynamic vulcanization on tensile, morphological, and swelling properties of poly(vinyl chloride/epoxidized natural rubber/(kenaf core powder) composites / H. Ismail, R. B. Abdul Majid, R. M. Taib // Journal of vinyl & additive technology, 2016. – Vol. 22. Issue 3. – p. 206-212.

[109] Phiriyawirut, M. Influence of poly(vinyl chloride) on natural rubber/chlorosulfonated polyethylene blends / M. Phiriyawirut, S. Luamlam // Open journal of Organic polymer materials, 2013. – Vol. 3. Issue 4. – p. 81-86.

[110] Radhakrishnan Nair, M. N. Compatibility Studies and Characterisation of a PVC/NR blend system using NR/PU block copolymer / M. N. Radhakrishnan Nair, M. R. Gopinathan Nair // Polymer Bulletin, 2006. – Vol. 56. Issue 6. – p. 619-631.

[111] Radhakrishnan Nair, M. N. Studies on impact modification and fractography of solution cast blends of PVC and NR/PU block copolymers / M. N. Radhakrishnan Nair, M. R. Gopinathan Nair // Polymer Bulletin, 2012. – Vol. 68. Issue 3. – p. 859-877.

[112] Wandrey, Ch. Zur Bestimmung der relativen Molmasse von Poly(dimethyl-diallyl-ammoniumchlorid) durch Lösungsviskosimetrie / Ch. Wandrey, W. Jaeger, G. Reinisch // *Acta Polymerica*, 1982. – Vol. 33. Issue 2. – p. 156-158.

[113] ГОСТ QCVN 01-MT : 2015/BTNMT National technical regulation on the effluent of natural rubber processing industry [Электронный ресурс] / The ministry of natural resources and environment. – Код доступа: http://asemconnectvietnam.gov.vn/Law.aspx?ZID1=10&ID1=2&MaVB_id=2314

[114] Определение молекулярной массы полимеров: Методические указания к лабораторной работе / В.А. Лукасик, И.П. Петрюк. – Волгоград : Волгоградский государственный технический университет, 2005. – 12 с.

[115] Kulick, W. M. Viscosimetry of polymers and polyelectrolytes / W. M. Kulick, C. Clasen. – New York. : Springer, 2004. – 120 p.

[116] Tangpakdee, J. Characterization of sol and gel in Hevea natural rubber / J. Tangpakdee, Y. Tanaka // *Rubber Chemistry and Technology*, 1997. – Vol. 70. Issue 5. – p. 707-713.

[117] Manas Chanda. Introduction to polymer science and chemistry: A Problem-Solving Approach / Manas Chanda. – Boca Raton. : CRC Press, 2013. – 770 p.

[118] Sae-oui, P. Effect of blend ratio on aging, oil and ozone resistance of silica-filled chloroprene rubber/natural rubber (CR/NR) blends / P. Sae-oui, C. Sirisinha, K. Hatthapanit // *Express Polymer Letters*, 2007. – Vol. 1. Issue. 1. – p. 8-14.

[119] Tanrattanakul, V. Mechanical properties and blend compatibility of natural rubber –chlorosulfonated polyethylene blends / V. Tanrattanakul, A. Petchkaew // *Journal of Applied Polymer Science*, 2006. – Vol. 99. – p. 127-140.

[120] Tanrattanakul, V. In situ epoxidized natural rubber: Improved oil resistance of natural rubber / V. Tanrattanakul, B. Wattanathai, A. Tiangjunya, et al. // *Journal of Applied Polymer Science*, 2003. – Vol. 90. – p. 261-269.

[121] Klingender, R. C. Handbook of specialty elastomers / R. C. Klingender. – Boca Raton. : CRC Press, 2008. – 558 p.

[122] Фам Ким Дао. Коагуляция латекса натурального каучука поли-N, N'-диаллил-N, N'-диметиламмоний хлоридом / Ким Дао Фам, В. А. Навроцкий, А. Н.

Гайдадин, Д. А. Горковенко // Известия ВолГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. – Волгоград, 2017. - № 3 (198). – с. 70-74.

[123] Amnuaypornsi, S. Character of long-chain branching in highly purified natural rubber / S. Amnuaypornsi, L. Tarachiwin, J. T. Sakdapipanich // Journal of applied polymer science, 2009. – Vol. 115. Issue 6. – p. 3645-3650.

[124] Каплан, И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И. Г. Каплан. – Москва. : Наука, 1982. – 312 с.

[125] Wang, Y. Z. Influences of coagulum maturation time of rubber latex coagulated with formic acid and microorganism on the effective storage time of natural rubber / Y. Z. Wang, B. L. Zhang, H. H. Huang // Journal of rubber research, 2014. – Vol. 17. Issue. 4. – p. 233-244.

[126] Соколов, Р.С. Химическая технология: учеб. пособие. Т. 2: Металлургические процессы. Переработка химического топлива. Производство органических веществ и полимерных материалов / Р.С. Соколов. – М. : Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 2000. – 448 с.

[127] Wang, Z. F. Vulcanization kinetics of natural rubber coagulated by microorganisms with use of a vulcameter / Z. F. Wang, S. D. Li, X. D. She // Advanced Materials Research, 2011. – Vol. 160-162. – p. 1181-1186.

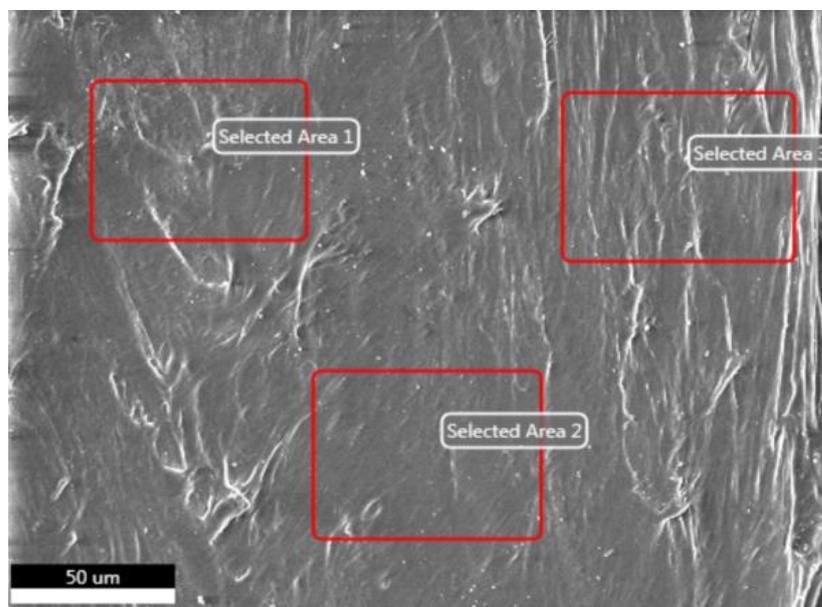
[128] Wang, P. Y. Effect of 2-Mercaptobenzothiazole level on kinetics of natural rubber vulcanization / P. Y. Wang, H. L. Qian, H. P. Yu // Journal of applied polymer science. 2004. – Vol. 92. Issue 5. – p. 3260-3265.

[129] Ismail, H. Effect of a quaternary ammonium salt on the properties of carbon black filled natural rubber compounds / H. Ismail, Z. Ahmad, Z. A. Mohd Ishak // Polymer International. 2001. – Vol. 50. – p. 612-618.

[130] Intharapat, P. Dynamically cured natural rubber/EVA blends: Influence of NR-g-poly(dimethyl (methacryloyloxymethyl)phosphonate) compatibilizer / P. Intharapat, D. Derouet, C. Nakason // Polymers for advanced technologies, 2010. – Vol. 21. Issue 5. – p. 310-321.

Приложение

Приложение 1

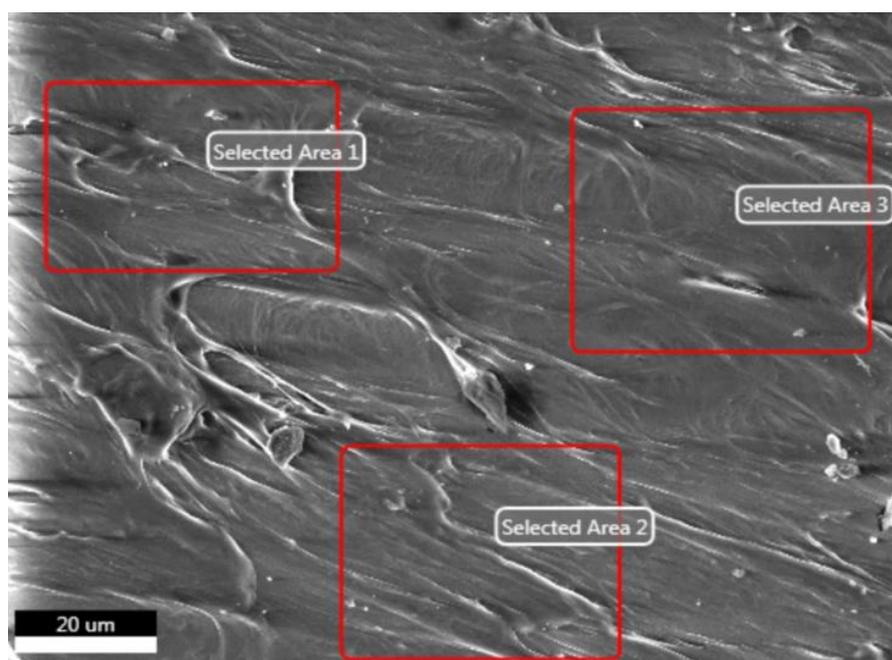


Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	96.17	97.05	288.55	2.93
N K	1.22	1.06	0.41	91.15
O K	2.4	1.82	3.09	24.25
P K	0.1	0.04	0.3	78.09
Cl K	0.11	0.04	0.26	81.72

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	95.48	96.55	296.49	3.06
N K	1.65	1.43	0.58	63.68
O K	2.48	1.88	3.35	23.85
P K	0.16	0.06	0.53	72.48
Cl K	0.23	0.08	0.56	71.86

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	94.74	95.86	306.84	3.02
N K	2.6	2.26	0.96	41.17
O K	2.32	1.76	3.24	23.96
P K	0.11	0.05	0.39	75.48
Cl K	0.22	0.07	0.56	72.31

Микрофотография и элементный анализ поверхности НК-п

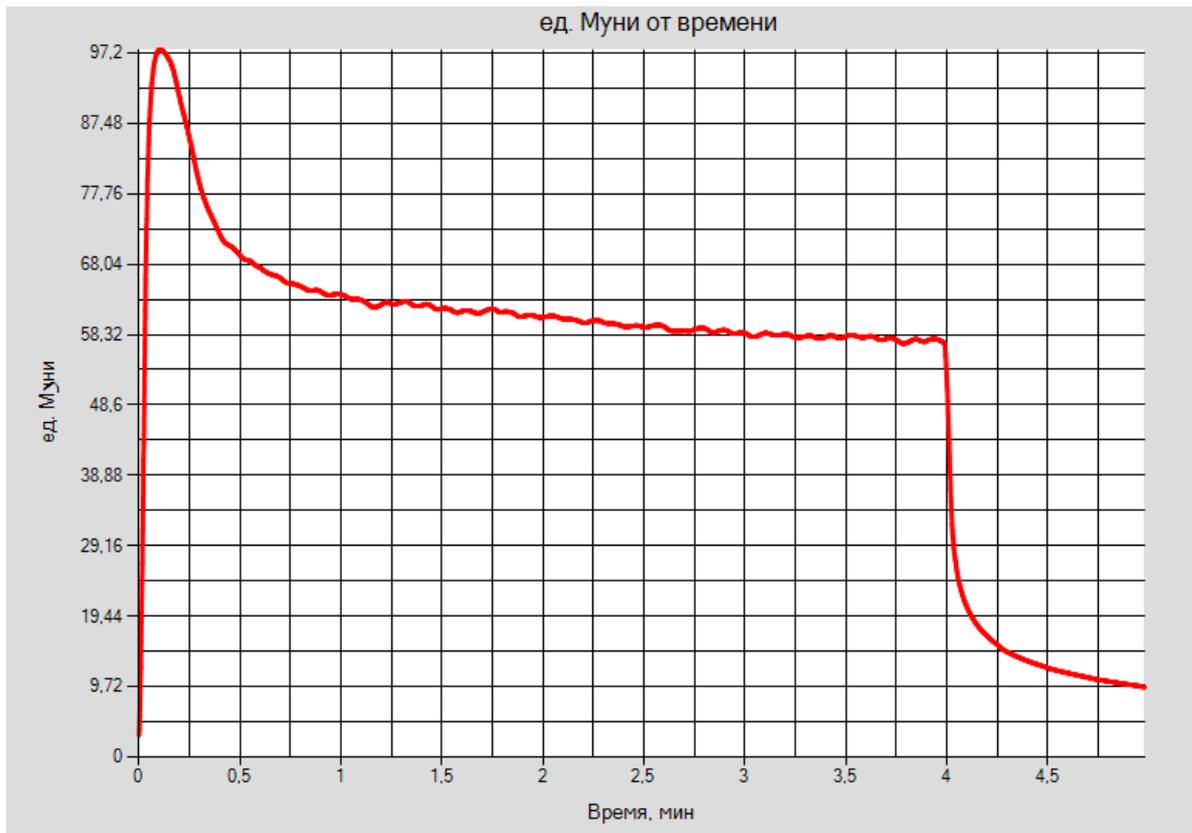


Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	94.49	95.54	656.34	2.6
N K	2.93	2.54	2.29	29.51
O K	2.48	1.88	7.33	16.86
P K	0.05	0.02	0.38	75.17
Cl K	0.05	0.02	0.27	79.32

Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	94.27	95.37	644.89	2.66
N K	3.25	2.82	2.52	25.66
O K	2.3	1.75	6.7	17.12
P K	0.05	0.02	0.34	77.56
Cl K	0.12	0.04	0.66	70.05

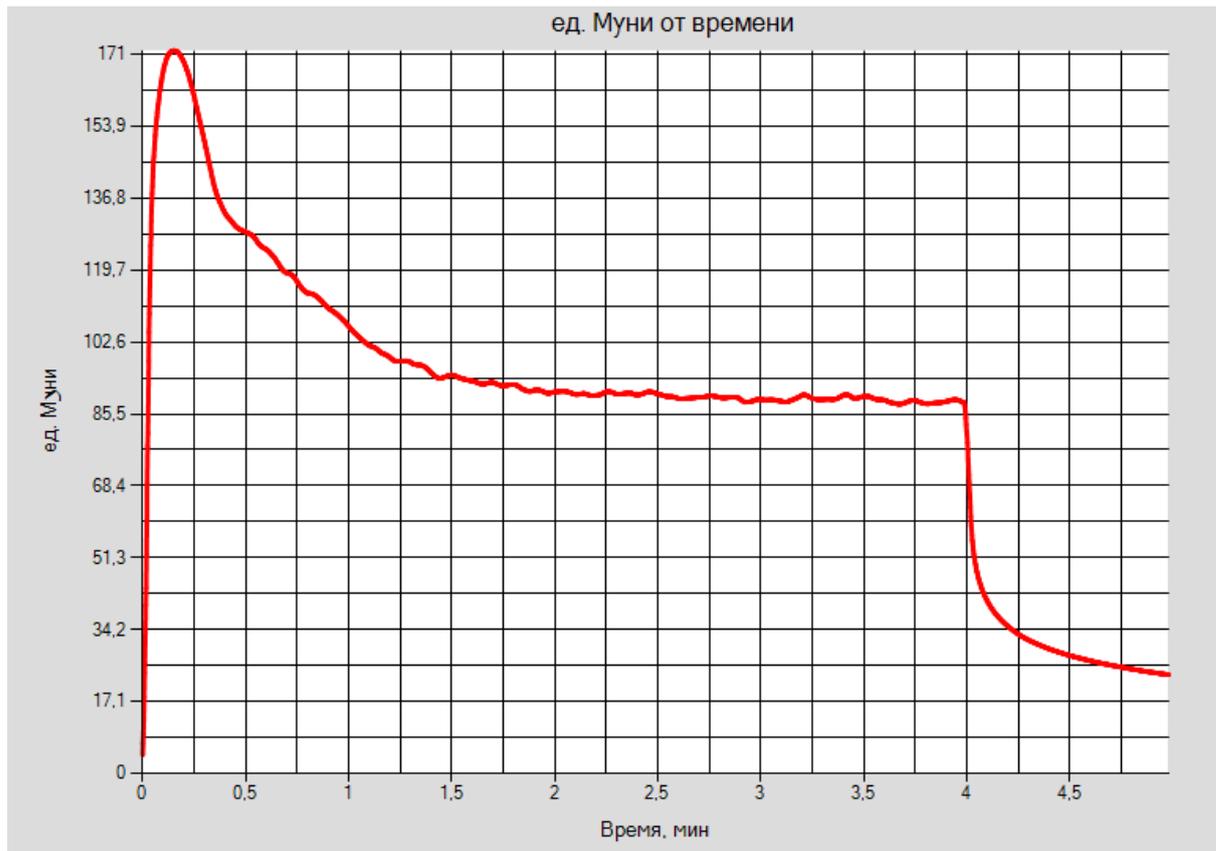
Element	Weight %	Atomic %	Net Int.	Error %
C K	94.39	95.51	642.45	2.66
N K	2.75	2.38	2.12	30.06
O K	2.69	2.05	7.86	16.6
P K	0.06	0.02	0.43	73.45
Cl K	0.1	0.04	0.55	71.27

Микрофотография и элементный анализ поверхности НК-к



Вязкость по Муни (ML 1+4) 100°C образца НК-п

ГОСТ	:	10722-76; ГОСТ Р 54552-2011
Тип прибора	:	МТ204.01
Номер испытания	:	1
Время испытания	:	4,00 мин;
Температура окружающей среды	:	24,0 °С
Описание образца	:	НК-П (2)
Температура испытания	:	100,0 °С
Время прогрева	:	1 мин.
Холостой прогон	:	да
Угловая скорость вращения ротора	:	0,2 рад/сек
Тип Ротора	:	Большой ротор
Тип и толщина разделительной пленки	:	
наличие прокладки	:	Нет
Диапазон измерения вязкости	:	[57,081 : 57,708] Муни
Вязкость в ед.Муни	:	[57,081] Муни
Продолжительность релаксации	:	1.0 мин
Дата испытания и время испытания	:	06.03.2018 12:03
Оператор	:	Наседкина _____



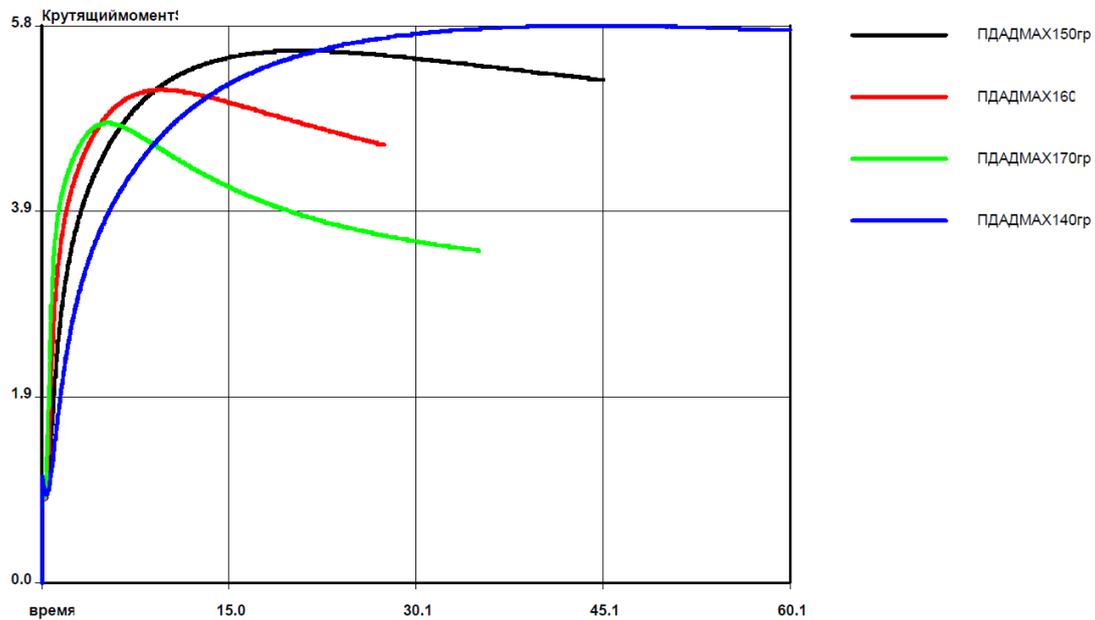
Вязкость по Муни (ML 1+4) 100°C образца НК-к

ГОСТ	:	10722-76; ГОСТ Р 54552-2011
Тип прибора	:	MT204.01
Номер испытания	:	1
Время испытания	:	4,00 мин;
Температура окружающей среды	:	24,0 °С
Описание образца	:	НК-К (1)
Температура испытания	:	100,0 °С
Время прогрева	:	1 мин.
Холостой прогон	:	да
Угловая скорость вращения ротора	:	0,2 рад/сек
Тип Ротора	:	Большой ротор
Тип и толщина разделительной пленки	:	
наличие прокладки	:	Нет
Диапазон измерения вязкости	:	[87,830 : 88,904] Муни
Вязкость в ед.Муни	:	[87,830] Муни
Продолжительность релаксации	:	1.0 мин
Дата испытания и время испытания	:	06.03.2018 11:53
Оператор	:	Наседкина _____

Protokoll
ISO 6502; ASTM D5289; DIN 53529

MDR 3000 Professional

26.02.2018/15:29



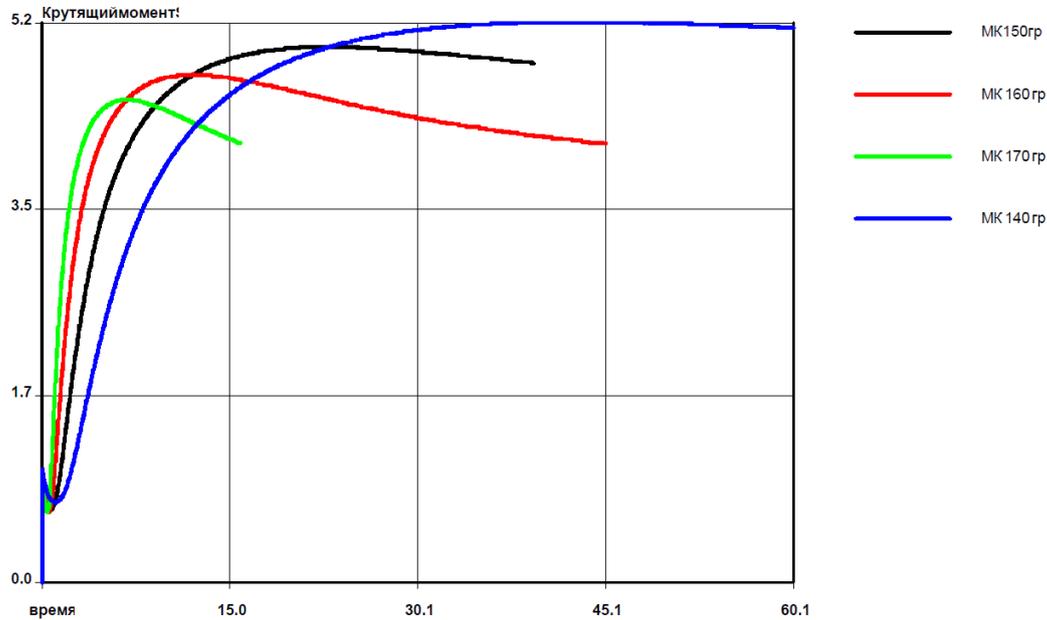
Материал Загрузка	температура	S' Min	S' Max	Scorch Time (TS 1)	Scorch Time (TS 2)	TC 10	TC 30	TC 50	TC 70	TC 90	Time to Peak Rate (S)	Peak Rate (S'/sec)
единица	градус °	dNm	dNm	минуты	минуты	минуты	минуты	минуты	минуты	минуты	минуты	dNm /
Значениеуставки		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
СКИПДАДМАХ150гр	150.00	0.90	5.56	0.97	1.65	0.71	1.18	2.02	3.91	8.59	0.80	0.04
СКЭПДАДМАХ16С	160.00	0.87	5.16	0.70	1.06	0.53	0.78	1.13	1.96	4.36	0.64	0.06
СКФДАДМАХ170гр	170.00	0.88	4.81	0.56	0.79	0.43	0.59	0.77	1.12	2.48	0.55	0.09
НКПДАДМАХ140гр	140.00	?	?	1.50	2.80	1.02	2.00	3.78	7.62	16.91	1.10	0.02
средняявеличин:		0.883	5.177	0.932	1.575	0.672	1.138	1.925	3.652	8.085	0.772	0.052
миним		0.870	4.810	0.560	0.790	0.430	0.590	0.770	1.120	2.480	0.550	0.020
максиму		0.900	5.560	1.500	2.800	1.020	2.000	3.780	7.620	16.910	1.100	0.090
стандартноеотклонен:		0.015	0.375	0.415	0.892	0.259	0.625	1.344	2.892	6.414	0.242	0.030
коэффициентвариаци		1.729	7.249	0.741	0.944	0.642	0.916	1.163	1.319	1.322	0.521	56.878

Реометрические кривые образца НК-п

Protokoll
ISO 6502; ASTM D5289; DIN 53529

MDR 3000 Professional

26.02.2018/16:11



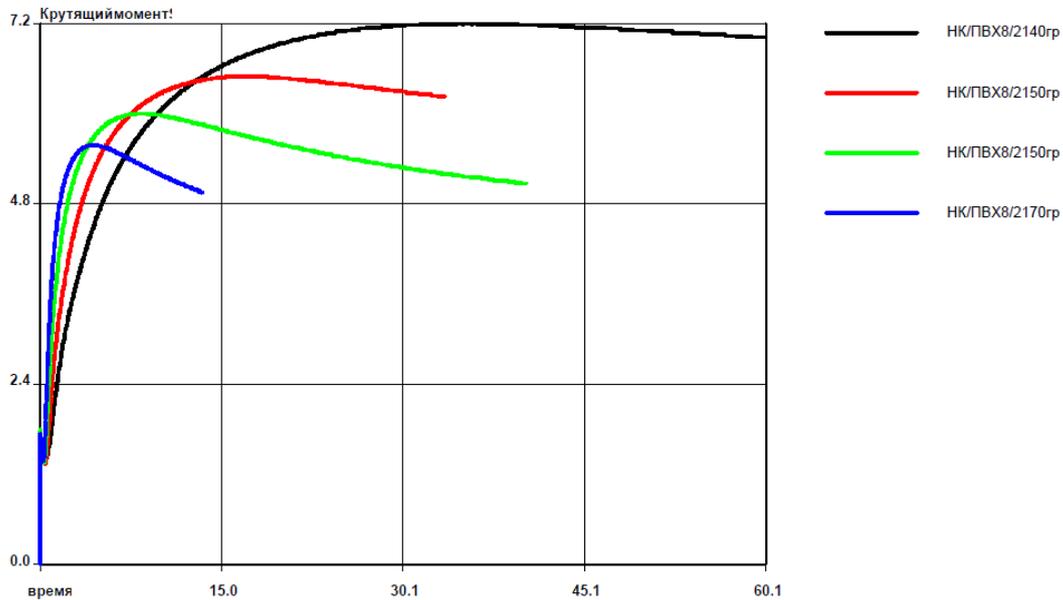
Материал Загрузка	температура	S' Min	S' Max	Scorch Time (TS 1)	Scorch Time (TS 2)	TC 10	TC 30	TC 50	TC 70	TC 90	Time to Peak Rate (S')	Peak Rate (S'/sec)
единица	градус °	dNm	dNm	минуты	минуты	минуты	минуты	минуты	минуты	минуты	минуты	dNm /
Значениеуставки		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
СКИМК 150гр	150.00	0.68	4.99	2.21	3.45	1.59	2.52	3.69	5.57	10.06	1.92	0.02
СКЭПМК160гр	160.00	0.65	4.74	1.43	2.20	1.05	1.57	2.23	3.25	5.64	1.28	0.03
СКФ МК 170 гр	170.00	0.65	4.50	1.01	1.50	0.76	1.07	1.44	2.03	3.36	0.91	0.04
НКМК140гр	140.00	?	?	3.69	5.80	2.68	4.34	6.43	9.89	18.19	3.37	0.01
средняявеличин:		0.660	4.743	2.085	3.237	1.520	2.375	3.447	5.185	9.313	1.870	0.025
миним		0.650	4.500	1.010	1.500	0.760	1.070	1.440	2.030	3.360	0.910	0.010
максиму		0.680	4.990	3.690	5.800	2.680	4.340	6.430	9.890	18.190	3.370	0.040
стандартноеотклонен		0.017	0.245	1.180	1.889	0.846	1.441	2.196	3.463	6.539	1.084	0.013
коэффициентвариаци		2.624	5.166	0.943	0.973	0.928	1.012	1.062	1.113	1.170	0.966	51.640

Реометрические кривые образца НК-к

Protokoll
ISO 6502; ASTM D5289; DIN 53529

MDR 3000 Professional

05.03.2018/19:36



Материал Загрузка	температура	S* Min	S* Max	Scorch Time (TS 1)	Scorch Time (TS 2)	TC 10	TC 30	TC 50	TC 70	TC 90	Time to Peak Rate (S')	Peak Rate (S'/sec)
единица	градус °	dNm	dNm	минуть	минуть	минуть	минуть	минуть	минуть	минуть	минуть	dNm /
Значениеуставки		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
НК/ПВХ8/2140гр	140.00	1.59	7.20	1.45	2.54	1.10	2.18	4.04	7.18	14.87	1.02	0.02
СКИНК/ПВХ8/2150гр	150.00	?	?	1.00	1.65	0.77	1.30	2.21	3.74	7.43	0.82	0.04
СКЭПНК/ПВХ8/2150гр	160.00	?	?	0.75	1.14	0.59	0.87	1.31	2.07	3.84	0.66	0.06
СКФНК/ПВХ8/2170гр	170.00	?	?	0.60	0.85	0.47	0.65	0.88	1.26	2.15	0.56	0.08
средняявеличин:		1.590	7.200	0.950	1.545	0.732	1.250	2.110	3.562	7.073	0.765	0.050
миним		1.590	7.200	0.600	0.850	0.470	0.650	0.880	1.260	2.150	0.560	0.020
максиму		1.590	7.200	1.450	2.540	1.100	2.180	4.040	7.180	14.870	1.020	0.080
стандартноеотклонен:		0.000	0.000	0.372	0.741	0.274	0.676	1.401	2.623	5.645	0.201	0.026
коэффициентвариаци		0.000	0.000	0.653	0.800	0.624	0.902	1.107	1.227	1.330	0.438	51.640

Реометрические кривые образца НК-п/ПВХ-ЕП 80/20