

УДК 678.046.3

Г.Д.Кудинова, доцент; Е.И.Шербина, профессор; Р.М.Долинская, ст.н.сотр.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИНКСОДЕРЖАЩЕГО ОТХОДА В КАЧЕСТВЕ  
ВУЛКАНИЗУЮЩЕГО АГЕНТА ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

The zink-containing waste has been proposed as vulcanizing agent for chloroprene rubber instead of ZnO. In comparison with ZnO, ZCW doesn't reduce the resistance of rubber compounds to undervulcanization bin curing, retards the rate of vulcanization and increases the time of achieving the optimum of vulcanization. Physical and mechanical characteristics of rubbers with ZCW are the same in many respects as those of rubbers with ZnO.

Проблема повышения эффективности резинового производства и получения резиновых изделий с требуемым комплексом эксплуатационных свойств тесно связана с сырьевой базой, особое место в которой занимают отходы различных отраслей промышленности.

В данной работе исследованы вулканизация резиновых смесей на основе хлоропренового каучука и свойства их вулканизаторов, включающих цинксодержащий отход в качестве вулканизирующего агента вместо дефицитного и дорогостоящего оксида цинка.

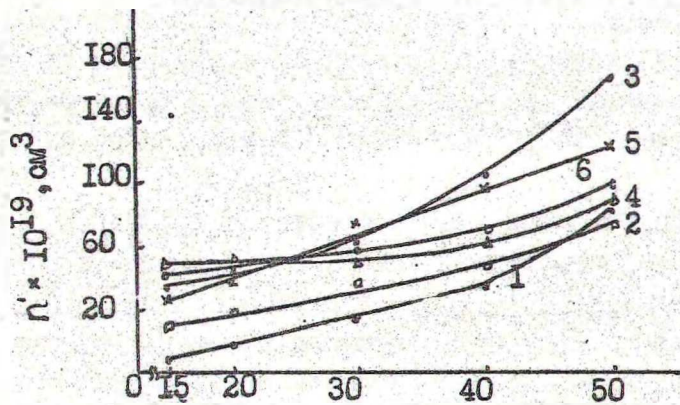
Цинксодержащий отход (ЦСО) образуется при переработке шламов стоков в производстве химического волокна на Светлогорском ПО "Химволокно". ЦСО содержит в своем составе до 60% оксида цинка, 34% диоксида кремния и остальное - оксиды других металлов. Гранулометрический состав - 87% с размером частиц до 6 мкм.

В резиновых смесях на основе хлоропренового каучука КР-50, изготовленных по стандартным рецептам, менялось содержание ЦСО от 4 до 8 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука с целью установления его оптимального значения. Влияние ЦСО на вулканизацию хлоропренового каучука изучали по кинетическим кривым, полученным на вискозиметре Муни при температуре 120°C, по которым определяли продолжительность подвулканизации, индукционный период и скорость вулканизации [1], по степени поперечного сшивания цепей каучука [2] и

по изменению прочности при растяжении вулканизатов в процессе вулканизации.

Табл. I. Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе хлоропренового каучука КР-50, содержащих  $ZnO$  и ЦСО

Показатели	$ZnO$ , 5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука	ЦСО, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука				
		4	5	6	7	8
Продолжительность подвулканизации, мин.	30	41	39	36	34	33
Индукционный период вулканизации, мин.	23	32	29	27	26	25
Скорость вулканизации, ед. Муни/мин.	2,14	1,88	2,01	2,08	2,12	2,16



Продолжительность вулканизации, мин.

Рис. I. Изменение концентрации поперечных связей ( $n$ ) в процессе вулканизации хлоропренового каучука, содержащего  $ZnO$  и ЦСО при  $143^\circ C$ :  
 1-2; 2-5; 3-6; 4-7; 5-8 масс. ч. ЦСО;  
 6-5 масс. ч.  $ZnO$  на 100 масс. ч. каучука

Как видно из табл. I и рис. I, резиновые смеси, содержащие ЦСО в исследуемых пределах, превосходят резиновые

смеси с  $ZnO$  по устойчивости к подвулканизации и обладают несколько большим индукционным периодом вулканизации. ЦСО замедляет процесс вулканизации хлоропренового каучука по сравнению с  $ZnO$ . Так, в резинах с  $ZnO$  концентрация поперечных связей достигает наибольшего значения через 15 мин. вулканизации, в присутствии же ЦСО наибольшее значение концентрации поперечных связей наблюдается через 30-40 мин, в зависимости от его содержания в резине. Анализ данных рис. 1 показывает, что в целом степень поперечного сшивания цепей каучука при применении в качестве вулканизирующего агента ЦСО ниже по сравнению с  $ZnO$  при одинаковом их содержании. С увеличением содержания ЦСО в резиновых смесях возрастает степень поперечного сшивания цепей каучука и повышается скорость вулканизации резиновых смесей, приближаясь к значению скорости вулканизации резиновой смеси с  $ZnO$  при содержании ЦСО в резиновых смесях в пределах 7 масс.ч. (см. табл. I).

Изменение прочности при растяжении резин, содержащих ЦСО, в процессе вулканизации имеет экстремальный характер при всех исследуемых его дозировках и показывает, что оптимум вулканизации зависит от содержания ЦСО и снижается с увеличением дозировки ЦСО в резиновой смеси, но остается выше оптимума вулканизации резиновых смесей, включающих  $ZnO$  (см. рис. 2).

При изучении процесса вулканизации резиновых смесей на основе хлоропренового каучука, включающих в качестве вулканизирующего агента ЦСО, замечено отсутствие корреляции между степенью сшивания вулканизатов и их прочностью при растяжении. Вулканизация хлоропренового каучука КР-50, регулируемого серой, оксидами цинка и магния, идет по смешанному механизму ионному и радикальному [3]. При этом получаемая сложная структура сетки резины характеризуется широким набором различных по прочности химических связей. Соотношение между прочными и слабыми химическими связями зависит от вулканизирующего агента. При вулканизации хлоропренового каучука КР-50 цинксодержащим отходом, представляющим собой комбинацию оксидов металлов, по-видимому, преобладают более слабые связи, имеющие решающее значение

в момент разрыва вулканизата, и как следует из данных рис. 3, с увеличением дозировки ЦСО концентрация поперечных связей в вулканизатах возрастает, однако прочность при растяжении их при этом снижается.

Использование ЦСО в качестве вулканизирующего агента хлоропренового каучука вместо  $ZnO$  приводит к падению прочностных свойств резин с увеличением его дозировки (см. табл.2). Сопоставление представленных данных показывает, что резины, содержащие 4-5 масс.ч. ЦСО, по прочностным свойствам практически равноценны резинам, содержащим  $ZnO$  в количестве 5 масс.ч. Твердость и эластичность резин не зависит от дозировки ЦСО и остается практически на уровне с резинами, включающими  $ZnO$ . Динамическая выносливость резин, содержащих ЦСО, не зависит от его дозировки, но уровень этого показателя ниже, чем у резин с  $ZnO$ .

Табл. 2. Влияние цинксоодержащего отхода на физико-механические показатели резин на основе хлоропренового каучука

Показатели	$ZnO$ , 5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука	ЦСО, масс.ч. на 100-масс.ч. каучука				
		4	5	6	7	8
Условное напряжение при 300% удлинении, МПа	12,5	8,8	9,2	7,5	6,5	6,5
Условная прочность при растяжении, МПа	17,5	17,7	16,5	14,8	14,1	13
Относительное удлинение при разрыве, %	380	345	340	335	335	320
Остаточное удлинение после разрыва, %	20	13	18	18	16	14
Сопротивление раздиру, кН/м	30	28	28	26	27	26
Твердость, усл.ед.	73	72	72	74	72	72
Эластичность, %	36	38	38	36	39	39
Динамическая выносливость при многократном растяжении ( $\epsilon_{дин} = 200\%$ , $\epsilon_{ст} = 0,2$ ), тыс. циклов	13,1	7,2	6,8	6,6	7,8	7,2

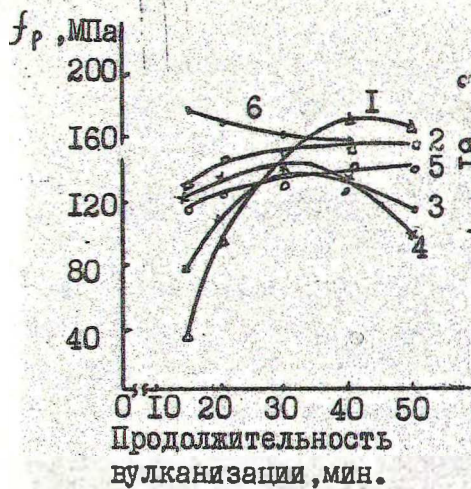


Рис.2. Кинетика вулканизации хлоропренового каучука по прочности при растяжении ( $f_p$ ) в присутствии  $ZnO$  и ЦСО при  $143^{\circ}C$ :  
 1-4; 2-5; 3-6;  
 4-7; 5-8 масс.ч. ЦСО; 6-5 масс.ч.  $ZnO$  на 100 масс.ч. каучука

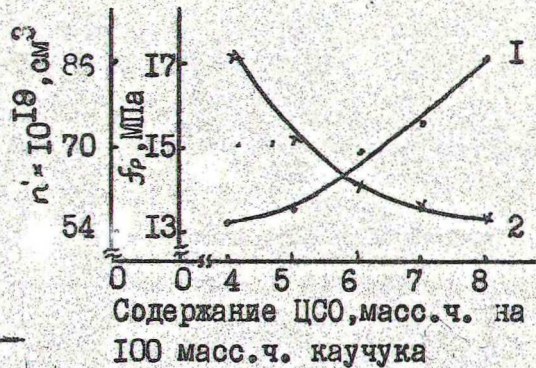


Рис.3. Зависимость концентрации поперечных связей ( $n'$ ) и прочности при растяжении ( $f_p$ ) резин на основе хлоропренового каучука от содержания ЦСО  
 1 - концентрация поперечных связей;  
 2 - прочность при растяжении

Цинксодержащий отход был испытан в рецептуре резиновой смеси на основе хлоропренового каучука КР-50, предназначенной для производства формовых резинотехнических изделий. ЦСО вводили в количестве 4,5 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука взамен такого же количества  $ZnO$ .

Из приведенных в табл. 3 данных видно, что по прочностным свойствам, твердости и эластичности резины, содержащие ЦСО, находятся на уровне с промышленными резинами, включающими традиционный вулканизирующий агент  $ZnO$ , но уступают им по динамической выносливости.

Таким образом, полученные результаты исследований показывают, что цинксодержащий отход может быть использован как вулканизирующий агент в рецептуре резиновых смесей на

Табл.3. Сравнительные свойства резин, предназначенных для производства формовых резинотехнических изделий

Показатели	Вулканизирующий агент	
	ZnO	ЦСО
Условная прочность при растяжении, МПа	12,8	12,5
Относительное удлинение при разрыве, %	286	256
Остаточное удлинение после разрыва, %	8	6
Сопротивление раздиру, кН/м	30,0	29,6
Твердость, усл.ед.	72	73
Эластичность, %	36	34
Коэффициент теплового старения по прочности (48 ч. при 100°C)	0,72	0,74
Динамическая выносливость при многократном растяжении ( $\epsilon_{ср} = 100\%$ , $\epsilon_{сг} = 0\%$ ), тыс.циклов	238	122,5

основе хлоропренового каучука, что позволит расширить ассортимент вулканизирующих агентов для изготовления резинотехнических изделий. Резины, включающие пинксодержащий отход, можно рекомендовать для изделий, эксплуатирующихся в статических условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Вулканизация эластомеров /Под ред. Г. Аллигера, И. Сьетун. - М.: Химия, 1967.
2. Догадкин Б.А. Химия эластомеров. - М.: Химия, 1978.
3. Захаров Н.Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. - М.: Химия, 1978.