

На правах рукописи



Фатнева Анастасия Юрьевна

**АКТИВАТОРЫ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ СО
СНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
ОКСИДА ЦИНКА**

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж 2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент
Карманова Ольга Викторовна
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ»)

Официальные оппоненты: **Беляев Павел Серафимович**
доктор технических наук, профессор
(ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный
технический университет», кафедра материалов и
технологий, профессор)

Шилов Иван Борисович
кандидат технических наук, доцент
(ФГБОУ ВО «Вятский государственный
университет», кафедра химии и технологии пере-
работки эластомеров, доцент)

Ведущая организация: **ФГБОУ ВО «Саратовский государственный
технический университет имени Гагарина
Ю.А.»**

Защита состоится 30 декабря 2020 г. в 16 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 212.035.08 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «ВГУИТ». Полный текст диссертации размещен в сети Интернет на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsu.ru> «13» октября 2020 г.

Отзывы об автореферате (в двух экземплярах), заверенные гербовой печатью учреждения, просим направлять в адрес диссертационного совета университета.

Автореферат размещен в сети Интернет на официальных сайтах Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru> и ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsu.ru> 27 октября 2020 г.

Автореферат диссертации разослан «14» ноября 2020 г.

Ученый секретарь совета по защите диссертаций
на соискание ученой степени кандидата наук,
на соискание ученой степени доктора наук
Д 212.035.08, к.т.н



Власова Л.А

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В современных условиях в резиновой отрасли наблюдается устойчивая тенденция к расширению ассортимента ускорителей и активаторов вулканизации. К тому же отмечается повышение экологических требований к производимой продукции. В этой связи особую важность приобретают исследования возможности снижения содержания соединений цинка в резинотехнических изделиях. Поэтому разработка технологии получения и использования компонентов, позволяющих сократить содержание цинка в рецептурах резиновых смесей является актуальной задачей.

Значительный вклад в решение данной задачи внесли А.А. Донцов, В.Н. Шершнев, И.А. Туторский, А.А. Мухутдинов, P. Ghosh, S. Mostoni, Y. Yasuda и др. К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по применению соединений различных классов в качестве вулканизирующих систем и механизму их действия, выявлен ряд общих закономерностей, связывающих особенности вулканизационных структур с физико-механическими свойствами резин. Однако недостаточно полно освещены вопросы по созданию и использованию в эластомерных композициях активаторов вулканизации со сниженным содержанием оксида цинка, улучшающих экологические параметры и технические свойства резиновых изделий на их основе.

Цель работы. Разработка активаторов вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка, обеспечивающих высокий уровень технологических и вулканизационных характеристик резиновых смесей, упруго-прочностных свойств вулканизатов на их основе, улучшающих экологические и технико-экономические показатели резинотехнических изделий.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- обоснование выбора состава и условий получения активаторов вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка;
- исследование влияния состава и способа получения новых активаторов вулканизации на свойства резиновых смесей и резин;

- разработка математической модели прогнозирования свойств резиновых изделий, полученных с использованием разработанных активаторов вулканизации различного состава;

- промышленная апробация разработанных активаторов вулканизации в рецептурах резинотехнических изделий.

Научная новизна диссертационной работы.

1. Разработана методология получения и применения активаторов вулканизации, представляющих собой композицию оксида цинка, смеси жирных кислот и тонкодисперсного наполнителя, позволяющих улучшить вулканизационные свойства резиновых смесей на их основе. С использованием математического моделирования и эксперимента доказано, что применение новых активаторов вулканизации обеспечивает увеличение скорости вулканизации в главном периоде с сохранением продолжительности индукционного периода вулканизации.

2. Показана возможность снижения содержания токсичного оксида цинка в рецептурах в 3-4 раза в случае эквивалентной замены цинковых белил на опытные продукты в рецептурах резиновых смесей при сохранении всех параметров перерабатываемости резиновых смесей и высокого качества получаемых на их основе вулканизатов, что обуславливает повышение экологической безопасности готовой продукции;

3. Выявлено, что использование бентонита и шунгита в составе композиционных активаторов вулканизации позволяет получить вулканизаты, имеющие преимущества по комплексу свойств в сравнении с резинами, содержащими в качестве активаторов вулканизации оксида цинка и стеариновую кислоту.

4. Разработана математическая модель описания свойств резин с помощью аппарата нейронных сетей с фильтрующими свойствами, использование которой позволяет предсказывать свойства резин в зависимости от выбранного состава активаторов вулканизации.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует пунктам 2 и 3 паспорта специальности 05.17.06 – «Технология и переработка полимеров и композитов».

Методология и методы исследования. Методология исследований основана на знаниях закономерностей протекания процессов, происходящих при приготовлении и вулканизации резиновых смесей. Используются следующие экспериментальные методы: определение вязкости по Муни, вулканизационных характеристик резиновых смесей, физико-механических показателей, твердости и эластичности резин; равновесного набухания для оценки концентрации поперечных связей вулканизата; электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ. Использовались расчетные методы: математическое моделирование для оценки кинетических параметров вулканизации, для прогнозирования свойств резиновых смесей и вулканизатов, содержащих различные по составу и способу получения активаторы вулканизации.

Достоверность и обоснованность результатов работы. Научные положения и выводы, изложенные в диссертационной работе, базируются на большом объеме экспериментальных данных, которые согласуются с современными научными трактовками зарубежных и отечественных исследователей. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением апробированных методик исследования резиновых смесей, вулканизатов и современного испытательного оборудования с высоким уровнем точности измерений. Обработка результатов экспериментов осуществлена с помощью современных информационных и программных средств.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

- разработана технология получения активаторов вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка, предназначенных для замены цинковых белил и стеариновой кислоты в рецептурах резиновых смесей для производства формовых, неформовых изделий, конвейерных лент и других резинотехнических изделий;

- выявлено, что при изготовлении резиновых смесей с использованием разработанных активаторов вулканизации улучшается их обрабатываемость, что приводит к сокращению продолжительности смешения;

- установлено, что замена оксида цинка и стеариновой кислоты в рецептурах резинотехнических изделий на опытные активаторы

торы вулканизации обеспечивает сокращение времени достижения оптимума вулканизации на 10-20%, повышение скорости вулканизации и упруго-прочностных показателей;

- показано, что при замене оксида цинка и стеариновой кислоты на разработанные активаторы вулканизации снижается себестоимость резиновых смесей формовых резинотехнических изделий на 5-7%;

- выпущенные на ООО «Совтех» (г. Воронеж) опытно-промышленные партии разработанных активаторов вулканизации прошли производственные испытания на предприятиях резинотехнической промышленности: ООО «РПИ КурскПром», ОАО «Балаковорезинотехника», ООО «НИИЭМИ».

На защиту выносятся следующие основные положения:

- состав, способ и условия получения активаторов вулканизации;
- анализ результатов испытаний активаторов вулканизации в стандартных и промышленных рецептурах резиновых смесей;

- математическая модель описания эксплуатационных свойств вулканизатов с помощью аппарата нейронных сетей с фильтрующими свойствами;

- результаты промышленной апробации активаторов вулканизации в рецептурах формовых резинотехнических изделий.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на: научно-практических конференциях «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии» (Москва 2016, 2017, 2018, 2019), международных научных конференциях «Ломоносов» (Москва, 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019), региональных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Инженерные технологии XXI века» (Воронеж, 2013, 2014), международных научных конференциях студентов, магистрантов и аспирантов (Минск 2012, 2014, 2015, 2018, 2019, 2020), 70-й всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов с международным участием «Научно-технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем» (Ярославль, 2017), международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики» (Воронеж

2018), 70-ой научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых (Мичуринск, 2018), VIII Всероссийской конференции «Каучук и резина – 2018: традиции и новации» (Москва, 2018), VII международной конференции-конкурса «Полимеры - материалы будущего» (Воронеж, 2019), VIII Национальной научно – практической конференции с международным участием «Моделирование энергоинформационных процессов» (Воронеж, 2019).

Личный вклад автора заключается в поиске и анализе литературных данных, участии в постановке задач, проведении экспериментальных исследований, обработке и анализе полученных данных, систематизации и интерпретации результатов, формулировке научных положений и выводов, подготовке публикаций по теме исследования.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 3 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК, одна из которых включена в базу Scopus, 29 публикации в сборниках и материалах конференций.

Структура работы. Диссертация состоит из введения, трех глав (литературный обзор, описание объектов и методов исследования, экспериментальная часть и обсуждение результатов), выводов и списка цитируемой литературы из 167 наименований, приложений. Работа изложена на 126 страницах, содержит 40 таблиц, 19 рисунков и 5 приложений.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель, научная новизна и практическая значимость.

В главе 1 проведен анализ литературы по теме диссертации. Рассмотрены особенности рецептуростроения и применения вулканизирующих систем диеновых каучуков. Проведен анализ научно-технической литературы по проблемам вулканизации, создания новых компонентов вулканизирующей группы, описания свойств многокомпонентных систем с использованием математического моделирования.

В главе 2 приведены объекты и методы исследования.

В качестве объектов исследования использовали резиновые смеси и вулканизаты на их основе, содержащие различные по составу комплексные активаторы вулканизации, которые получали в виде сплавов оксида цинка (ГОСТ 202-84) со смесью жирных кислот - технический продукт ОАО «Евдаковский МЖК» (ТУ 10.41.72 – 001-27192938-20018). В состав активаторов включен тонкодисперсный наполнитель из перечня: шунгитовый порошок марки «Новокарбон» (ТУ 2169–001–57753937–2002), гранулированный технический углерод марки П-803 (ТУ 2166–002–66399044–2011), бентонит марки «TONSIL» (ТУ 5751–001–78035873–05), кристаллическая микроцеллюлоза МКЦ (ТУ 9199–001–07508109).

В работе использованы методы исследования структуры с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония) и свойств эластомеров: определение вязкости по Муни на ротационном вискозиметре (ГОСТ 10722-76), вулканизационных характеристик резиновых смесей на реометре MDR (ГОСТ 12535-84), упруго-прочностных свойств (ГОСТ 270-75), твердости резин по Шору А (ГОСТ 263 -75), эластичности резин (ГОСТ 27110-86). Обработку эксперимента осуществляли с помощью современных математических методов обработки данных.

В главе 3 изложены результаты исследований, экспериментальные данные и их обсуждение.

3.1 Исследование свойств активаторов вулканизации, полученных в присутствии различных жирных кислот

Приведено описание способов получения активаторов вулканизации в виде сплава оксида цинка с высшими карбоновыми кислотами, представлены результаты их испытания в стандартной резиновой смеси на основе каучука СКС-30АРК.

На первом этапе комплексные активаторы вулканизации получали путем сплавления оксида цинка и стеариновой кислоты (СтК) в следующих соотношениях: 10:90, 15:85, 20:80, 25:75, 30:70, 35:65, 40:60, 50:50 в реакторе при 100 °С в течение 60 минут. Результаты испытаний представлены в табл.1. Отмечено незначительное снижение вязкости по Муни опытных образцов. Анализ вулканизационных характеристик показал, что минималь-

ные крутящие моменты M_{\min} , характеризующие минимальную вязкость смеси в присутствии опытных продуктов несколько ниже стандартного образца, максимальные крутящие моменты M_{\max} , связанные с жесткостью вулканизата у опытных образцов при содержании оксида цинка более 30% мас. выше, чем у стандартной резиновой смеси.

Таблица 1

Результаты испытаний резиновых смесей, изготовленных по рецепту ASTM D 3185 при варьировании соотношения «ZnO: СтК»

Наименование показателей*	Стандартный	Опытные активаторов вулканизации, соотношение «ZnO:СтК»							
		10 : 90	15 : 85	20 : 80	25 : 75	30 : 70	35 : 65	40 : 60	50 : 50
Вязкость ML (1+4)100°C, усл. ед.	76	71	72	74	74	74	67	76	75
Вулканизационные характеристики, 160 °С									
M_{\min} , дН·м	10,6	9,3	9,5	9,5	9,0	10,0	8,8	10,5	10,1
M_{\max} , дН·м	33,8	31,0	30,3	33,5	33,4	34,4	33,5	35,5	33,9
τ_s , мин	2,6	3,0	2,7	2,7	2,8	2,7	2,6	2,4	2,8
τ_{90} , мин	24,0	23,0	21,1	20,1	21,5	22,5	21,0	20,9	21,3
$\Delta\tau$, мин ⁻¹	4,7	5,9	6,5	5,7	5,5	5,1	5,0	5,4	5,1
Физико-механические показатели, 145 °С, 35 мин									
M_{300} , МПа	9,8	9,0	8,6	9,1	10,0	11,9	10,9	11,0	10,1
f_p , МПа	20,9	21,1	20,9	21,1	23,7	22,9	22,4	22,7	22,1
ε , %	550	607	600	580	590	570	652	557	587
Θ , %	20	22	24	24	20	24	26	24	24

* M_{\min} - минимальный крутящий момент, дН·м; M_{\max} - максимальный крутящий момент, дН·м; τ_s - время начала вулканизации, мин; τ_{90} - оптимальное время вулканизации, мин; $\Delta\tau$ - общая скорость вулканизации, мин⁻¹; M_{300} - условное напряжение при 300% удлинении, МПа; f_p - условная прочность при растяжении, МПа; ε - относительное удлинение при разрыве, %; Θ - остаточное удлинение, %.

Использование опытных активаторов вулканизации обеспечивает сокращение на 1,5 минуты времени достижения оптимума вулканизации (τ_{90}) при соотношении ZnO:СтК=30:70 и на 4 минуты – при соотношении ZnO:СтК=20:80; при

использовании опытных продуктов общая скорость вулканизации образцов (Δt) на 10-13% выше на фоне сохранения стойкости к скорчингу. Образцы с содержанием оксида цинка в составе опытных активаторов вулканизации 25-35% мас. имеют преимущества по вулканизационным характеристикам в сравнении со стандартным образцом. В тоже время из данных табл.1 видно, что по значению условной прочности при растяжении лучшие результаты получены при содержании оксида цинка 25-40%. Лучший комплекс свойств обеспечивает применение активаторов вулканизации с соотношением «ZnO: СтК» 30:70, 35:65 40:60.

Использование комбинаций жирных кислот в разных соотношениях позволяет достичь синергизма в свойствах резиновых смесей на их основе. В этой связи на следующем этапе проведены исследования свойств резиновых смесей и вулканизатов, полученных в присутствии опытных активаторов вулканизации на основе смеси жирных кислот (СмЖК) вместо стеариновой кислоты. При использовании СмЖК в составе активатора вулканизации отмечено увеличение скорости вулканизации резиновых смесей. На основе анализа полученных данных дальнейшие исследования проводили с активаторами вулканизации на основе СмЖК, содержание оксида цинка в которых составляет 30 мас. %.

3.2 Обоснование выбора наполнителей для активаторов вулканизации.

Полученные активаторы вулканизации (раздел 3.1) представляли собой пасту, что не всегда удовлетворяет требованиям потребителей к выпускной форме ингредиентов. Для получения активаторов вулканизации в порошкообразной форме, а также улучшения их функциональных свойств, использовали тонкодисперсные наполнители (шунгит, гранулированный технический углерод, бентонит, микроцеллюлоза), проведено обоснование их выбора.

Основным требованием к выбору наполнителей являлась их высокая адсорбционная способность.

При получении активаторов вулканизации СмЖК смешивали с наполнителем, после чего вводили оксид цинка, таким об-

разом получали сплав оксида цинка с жирными кислотами, адсорбированными на поверхности наполнителя: шунгита (АВ-Ш), гранулированного технического углерода (АВ-У), бентонита (АВ-Б), микроцеллюлозы (АВ-МКЦ). Исследовано влияние разных способов получения активаторов вулканизации на свойства эластомеров: I – сплавление при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут; II – сплавление при $t = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10 минут и последующая обработка ультразвуком в течение 6 минут.

Анализ полученных зависимостей (рис. 1) показал, что по упруго-прочностным показателям образцы превосходят стандартный образец, максимальные модули при растяжении и прочность при разрыве наблюдаются при использовании шунгита, бентонита, технического углерода. Максимальное значение относительного удлинения отмечено у образца с АВ-Б. Минимальное время оптимума вулканизации имеет образец АВ-У, по плотности сшивания – исследуемые образцы имеют близкие значения.

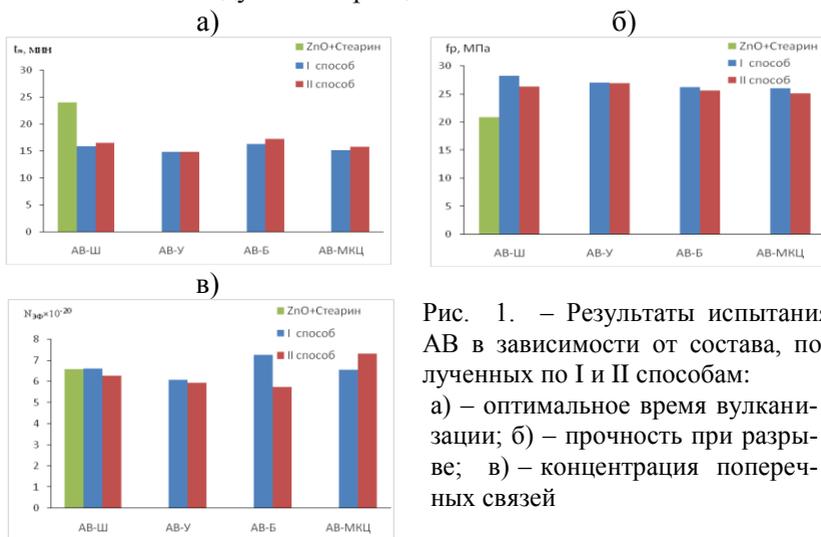


Рис. 1. – Результаты испытания АВ в зависимости от состава, полученных по I и II способам:

а) – оптимальное время вулканизации; б) – прочность при разрыве; в) – концентрация поперечных связей

Анализ результатов прочностных показателей резин, содержащих активаторы вулканизации с различными наполнителями показал, что ультразвуковая обработка при их

получении не обеспечивает, как ожидалось, улучшения свойств резиновых смесей и резин на их основе.

На рис. 2 представлена рейтинговая оценка по основным свойствам резиновых смесей и вулканизатов на основе АВ разного состава.

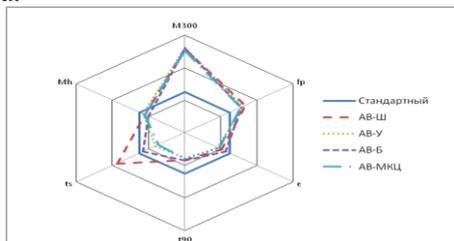


Рис. 2. - Сравнительный анализ основных свойств резиновых смесей и резин на основе композиционных активаторов вулканизации с различными наполнителями

Анализ показал, что по активирующей способности и влиянию на технические свойства резин опытные активаторы на основе шунгита и бентонита имеют преимущества.

При исследовании структуры активаторов вулканизации установлено (рис.3), что опытные продукты характеризуются равномерным распределением частиц по объему пробы. Анализ структуры композиций каучука с АВ показал, что опытные АВ лучше распределяются в каучуковой среде.

Учитывая, что шунгит оказывает влияние на вулканизационные характеристики резиновых смесей на следующем этапе проведены исследования по снижению содержания оксида цинка (<30 %мас.) в опытных активаторах вулканизации путем его замены шунгитом. Получены опытные образцы АВ-БШ, содержащие фиксированные дозировки СмЖК, бентонита и переменные – шунгита и оксида цинка. При этом содержание шунгита варьировали от 10 до 90%мас. Для установления влияния режима изготовления активатора вулканизации на свойства полученных продуктов и эластомеров на их основе выбрано 2 режима получения АВ-БШ: при

температуре 25°C в течение 3 минут и при 40 °С в течение 7 минут.

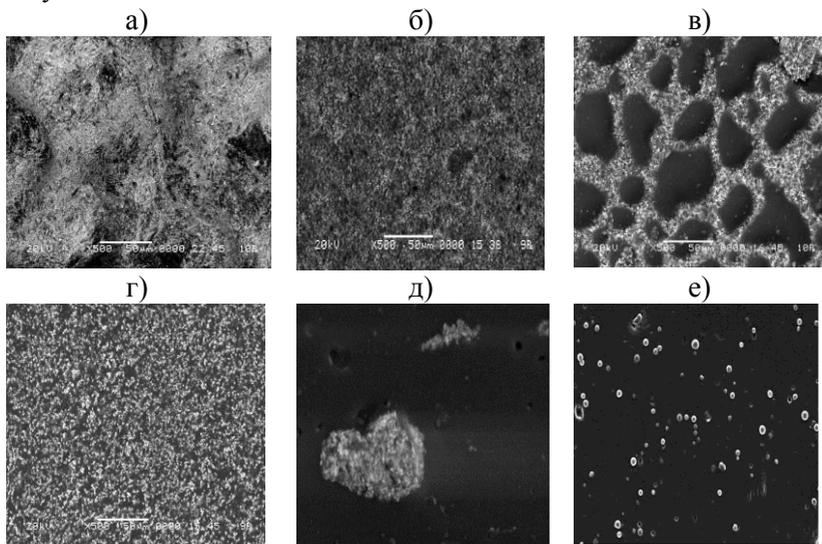


Рис.3. - Микрофотографии поверхности сплавов активаторов вулканизации и композиций

а - сплава оксида цинка и стеариновой кислоты; б - сплава оксида цинка с СмЖК; в - сплав оксида цинка и СмЖК на поверхности наполнителя шунгит; г - сплав оксида цинка и СмЖК на поверхности наполнителя бентонит; д - каучука с оксидом цинка; е - каучука с АВ на основе бентонита

На основе анализа полученных данных установлено, что лучшими упруго-прочностными и вулканизационными характеристиками обладают образец АВ-БШ с соотношением оксида цинка и шунгита 40:60, изготовленный при режиме 40 °С в течение 7 минут.

3.3 Разработка математической модели «состав-свойства»

Для оптимизации состава и режима изготовления активатора вулканизации использован нейросетевой подход. Построена двухслойная нейронная сеть с четырьмя входами и одним выходом. Входами нейронных сетей служили массовые

доли оксида цинка, шунгита, СМЖК, бентонита. Выходами сети являлись свойства: τ_{90} , M_{300} , f_p , ε . На рис. 4 представлены поверхности предсказания значений выходных величин от содержания шунгита и оксида цинка для ряда фиксированных значений концентрации бентонита и СМЖК.

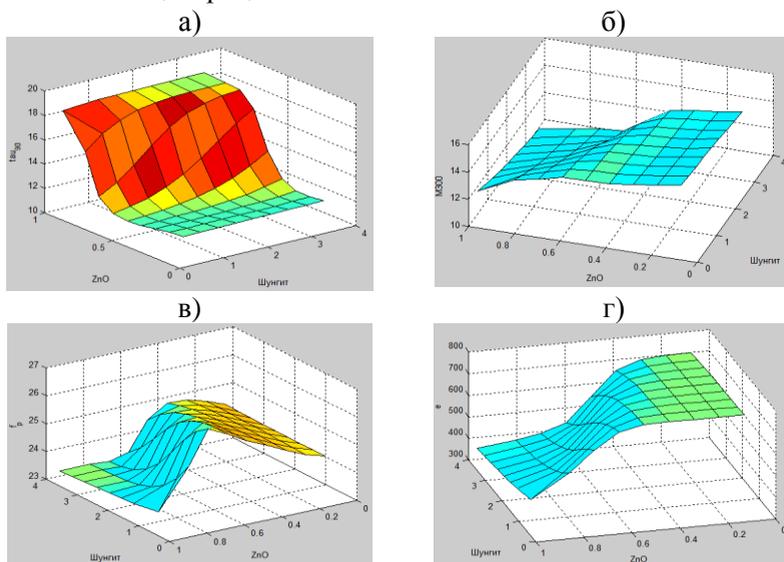


Рис. 4. - Результаты предсказания свойств ансамбля параметров а - τ_{90} , б - M_{300} , в - γ , г - ε нейронной сетью с фильтрующими свойствами для смешения АВ-БШ в течение 7 мин при температуре 40 °С

Установлено, что скорейшее достижение оптимума вулканизации наблюдается при содержании в резиновой смеси 0,3-0,7 %мас. оксида цинка, 1,2-2,8 %мас. шунгита; высокий уровень упруго-прочностных свойств резин обеспечивается присутствием в опытных образцах 0,6-0,8 % мас. оксида цинка и 0,4-0,16 % мас. шунгита. Данные математического моделирования позволяют провести оптимизацию состава композиционного активатора вулканизации в зависимости от предъявляемых требований к конкретным резинам.

При разработке состава композиций АВ-Б с использовани-

ем математического моделирования в качестве оптимальных выбранны соотношения «ZnO: ЖК: Бентонит» 30:15:55 и 30:30:40 с выпускной формой в виде непылящего порошка, обеспечивающие лучший комплекс технологических, вулканизационных, упруго-прочностных свойств резиновых смесей и вулканизатов на их основе.

3.4 Опытнo-промышленная апробация активаторов вулканизации В в рецептурах формовых РТИ

Полученные в соответствии с оптимальным составом активаторы вулканизации прошли опытнo-промышленную апробацию в рецептурах РТИ. Испытания проводили в формовых РТИ, обкладке конвейерной ленты в условиях РПИ «КурскПром». Результаты испытаний представлены в табл. 2-3.

Анализ данных показал, что опытные активаторы вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка (30% мас.) целесообразно использовать для замены оксида цинка и стеариновой кислоты.

Таблица 2

Результаты испытаний активаторов в рецептуре резиновых смесей для изготовления ножа скребка (морозостойкая)

Наименование показателей	Нормы по ТУ	Шифры образцов		
		Серийный	АВ-Ш	АВ-Б
Вязкость ML (1+4)100°C, усл.ед.	60-80	78	78	80
Вулканизационные характеристики, 151 °С				
M_{min} , дН·м	-	10,2	8,9	8,8
M_{max} , дН·м	-	42,0	28,0	33,3
τ_s , мин	-	0,8	3,3	2,0
τ_{90} , мин	-	6,7	6,7	5,7
$\Delta\tau$, мин ⁻¹	-	16,8	29,0	26,7
Физико-механические показатели, 151 °С, 30 мин				
M_{200} , МПа	-	3,5	3,8	4,0
M_{300} , МПа	-	3,7	4,4	4,2
f_p , МПа	3,5	3,6	4,7	4,4
e, %	250	298	328	331

Таблица 3

Результаты испытаний активаторов в рецептурах промышленных смесей для обкладки конвейерных лент

Наименование показателей	Нормы по ТУ	Шифры образцов		
		Серийный	АВ-Ш	АВ-Б
Вязкость ML (1+4)100°C, усл.ед.	48-58	52	48	52
Вулканизационные характеристики, 151 °С				
M_{\min} , дН·м	-	6,4	6,4	6,4
M_{\max} , дН·м	-	34,9	35,0	34,0
τ_s , мин	-	4,3	3,6	3,6
τ_{90} , мин	-	7,5	6,0	6,3
$\Delta\tau$, мин ⁻¹	-	31,2	41,7	37,1
Физико-механические показатели, 151 °С, 30 мин				
M_{200} , МПа	-	2,8	2,4	2,3
M_{300} , МПа	-	4,7	4,0	3,9
f_p , МПа	8,0	9,0	8,8	8,6
e, %	450	491	547	558

В ходе промышленной апробации в рецептурах резинотехнических изделий опытных активаторов вулканизации взамен традиционно используемых оксида цинка и стеариновой кислоты установлено, что себестоимость изделий снижается за счет меньшей цены опытных продуктов, при этом сокращается продолжительность вулканизации, так как при использовании в резинах резинотехнических изделий время достижения оптимума вулканизации уменьшается на 10-20%

Уменьшение содержания дорогостоящего и экологически небезопасного оксида цинка в составе резиновых смесей позволяет повысить рентабельность продукции и снизить загрязнение окружающей среды.

ВЫВОДЫ

1. Разработаны активаторы вулканизации каучуков, включающие оксид цинка (30% мас.), смесь жирных кислот (15-30% мас.) и тонкодисперсный наполнитель (40-55% мас.), применение которых в резиновых смесях на основе каучуков общего и специального назначения позволяет в 3-4 раза уменьшить содержание оксида цинка при сохранении требуемого уровня свойств резин и вулканизатов.

2. На основе анализа вулканизационных характеристик резиновых смесей выявлено, что выбранные наполнители в составе активаторов вулканизации (шунгит, бентонит) обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к компонентам вулканизирующей группы.

3. Установлено, что присутствие в разработанных активаторах вулканизации смеси жирных кислот и тонкодисперсного наполнителя изменяет механизм формирования действительных агентов вулканизации диеновых каучуков: взаимодействие компонентов вулканизирующей группы происходит на стадии приготовления композиции (до вулканизации), что позволяет оптимизировать режимы изготовления и вулканизации резиновых смесей.

4. Установлены преимущества при замене оксида цинка и стеариновой кислоты в рецептурах резинотехнических изделий комплексным активатором вулканизации на основе шунгита и бентонита (КАВ-Ш и КАВ-Б), применение которых обеспечивает сокращение времени достижения оптимума вулканизации на 10-20%, повышение скорости вулканизации резиновых смесей и улучшение упруго-прочностных показателей резин.

5. С помощью аппарата нейронных сетей установлено, что минимальное время достижения оптимума вулканизации наблюдали при содержании 0,3 – 0,7 % мас. оксида цинка, 1,2 – 2,8 % мас. шунгита; высокий уровень упруго-прочностных свойств резин - 0,6- 0,8 % мас. оксида цинка и 0,4-0,16 % мас. шунгита.

6. Установлено, что применение разработанных активаторов вулканизации на основе шунгита и бентонита в рецептурах формовых РТИ и обкладке конвейерных лент обеспечивает снижение себестоимости изделий на 5-7%. Экономический эффект от замены оксида цинка и стеариновой кислоты на разработанный активатор вулканизации в рецептурах формовых изделий составит 2,6 млн. в год при выпуске 520 тонн резины в год.

7. Выпущенные на ООО «Совтех» (г. Воронеж) опытно-промышленные партии разработанных активаторов вулканизации прошли производственные испытания на предприятиях резинотехнической промышленности: ООО «РПИ КурскПром», ОАО «Балаковорезинотехника», ООО «НИИЭМИ».

Список основных публикаций по теме диссертации
Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК

1. Карманова О.В., Фатнева А.Ю., Тихомиров С.Г., Попова Л.В. Влияние состава композиционного активатора вулканизации на свойства эластомеров // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2019. Т. 81. № 4. – С.178-183.

2. Anatoly K. Pogodaev1, Sergey G. Tikhomirov2, Olga V. Karmanova2, Elena Balashova2, Semen L. Podvalny3, Avastasiya Y. Fatneva2 Modeling elastomers properties in the presence of composite vulcanization activator // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. 2018. Т. 53. № 5. – С.807-815. (Scopus).

3. Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Попова Л.В., Фатнева А.Ю. Исследование свойств резин в присутствии композиционного активатора вулканизации // Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 1. С. 28-31.

Публикации в сборниках трудов научных конференций

1. Фатнева А.Ю., Златоустовская Е.О., Карманова О.В. Изучение кинетики вулканизации полидиенов // 63-й Научно-технической конференции студентов и магистрантов «Сборник научных работ». - Минск, 2012. С. 64-65.

2. Фатнева А.Ю., Машкина А.А. Разработка технологии композиционных активаторов вулканизации каучуков // Материалы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инженерные технологии XXI века». - Воронеж, 2013. С. 85-89.

3. Фатнева А.Ю., Крячкова Е.В. Разработка новых активирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров // Материалы конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Инженерные технологии XXI века». - Воронеж, 2014. С. 54- 57.

4. Фатнева А.Ю., Крячкова Е.В., Карманова О.В. Влияние минерального носителя на активность композиционных активаторов вулканизации каучуков // Материалы 65-й Научно-технической конференции студентов и магистрантов «Сборник научных работ». - Минск, 2014. С. 204-206.

5. Фатнева А.Ю., Машкина А.А., Карманова О.В. Разработка технологии композиционных активаторов вулканизации каучуков // Материалы XXI Международной научной конференции «Ломоносов 2014». - Москва, 2014. С. 63- 64.

6. Фатнева А.Ю., Крячкова Е.В., Карманова О.В. Изучение свойств резин в присутствии различных активаторов вулканизации // Материалы студенческой научной конференции за 2015 год. - Воронеж 2015 С. 528.

7. Фатнева А.Ю., Крячкова Е.В., Карманова О.В. Влияние галогенопроизводных на активность вулканизирующих систем // Материалы XXI Международной научной конференции «Ломоносов- 2015». - Москва, 2015. С. 58

8. Фатнева А.Ю., Крячкова Е.В., Карманова О.В. Разработка технологии композиционных активаторов вулканизации каучуков // Материалы XXI Международной научной конференции «Ломоносов- 2015». - Москва, 2015. С. 58.

9. Карманова О.В., Фатнева А.Ю., Л.В. Попова Испытания опытных промоторов адгезии в бреккерных резинах легковых шин // Материалы 54 отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2015 год. – Воронеж, 2016. Ч.1. С. 86-87.

10. Карманова О.В., Попова Л.В., Тихомиров С.Г., Фатнева А.Ю. Новые промоторы адгезии резины к лагунированному металлокорду // Материалы XXI научно-практической конференции НИИШП «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва, 2016. С. 60-61.
11. Фатнева А.Ю., Крячкова Е.В., Карманова О.В. Промоторы адгезии резины к лагунированному металлокорду // Материалы XXIV Международной научной конференции «Ломоносов- 2017». - Москва, 2017. С. 68.
12. Карманова О.В., Фатнева А.Ю., Исследование свойств новых промоторов адгезии в бректерных резинах // Материалы отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2016 год. – Воронеж, 2017. С. 79-80.
13. Карманова О.В., Корчагин В.И., Попова Л.В., Фатнева А.Ю. Ресурсосберегающая технология получения модификаторов адгезии эластомеров // Материалы XXII научно-практической конференции НИИШП «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва, 2017. С. 81-82.
14. Фатнева А.Ю., Карманова О.В. Активаторы вулканизации эластомеров с пониженным содержанием оксида цинка // Юбилейная 70-я всероссийская научно-техническая конференция студентов, магистров и аспирантов с международным участием «Научно- технические и инженерные разработки – основа решения современных экологических проблем». - Ярославль, 2017. С. 367-369.
15. Тихомиров С.Г., Балашова Е.А., Карманова О.В., Фатнева А.Ю., Подвальный С.Л. Нейросетевой прогнозирование физико-механических свойств эластомеров, полученных с использованием композиционного активатора вулканизации // Материалы Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы прикладной математики, информатики и механики». - Воронеж, 2017. С. 922- 928.
16. Карманова О.В., Фатнева А.Ю., Л.В. Попова Исследование свойств резино-металлокордных композитов в присутствии адгезионно-активных соединений// Материалы отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2017 год. – Воронеж, 2018. С. 149.
17. Фатнева А.Ю., Карманова О.В. Использование отходов масложирового производства в технологии эластомеров // 70-ая научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. - Мичуринск, 2018. С. 75- 78.
18. Карманова О.В., Фатнева А.Ю., Л.В. Попова Анализ кинетики структурирования диеновых каучуков в присутствии композиционных активаторов вулканизации // 82-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). - Минск, 2018. С. 78.
19. Фатнева А.Ю., Свойства эластомеров, полученных на основе композиционного активатора вулканизации // Материалы XXV Международной научной конференции «Ломоносов- 2018». -Москва, 2018. С. 135-136.
20. Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Попова Л.В., Фатнева А.Ю. Адгезионно-активные добавки к эластомерам на основе композиционных олеохимикатов //VIII Всероссийская конференция «Каучук и резина – 2018: традиции и новации». - Москва, 2018. С.52-53.
21. Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Фатнева А.Ю., Балашова Е.А. Моделирование свойств эластомеров на основе искусственных нейронных сетей // Проблемы

шин, РТИ и эластомерных композитов. Сборник научных трудов XXVIII Международного симпозиума. - Москва, 2018. С. 88-94.

22. Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Фатнева А.Ю., Попова Л.В., Балашова Е.А. Исследование свойств резин, содержащих активаторы вулканизации «Вулкатив» // Материалы XXIII научно-практической конференции НИИШП «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва, 2018. С. 135-136.

23. Фатнева А.Ю., Кинетические характеристики эластомеров в присутствии комплексных структурирующих систем // Материалы XXVI Международной научной конференции «Ломоносов- 2019». Москва, 2019. С. 139-140.

24. Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Фатнева А.Ю., Попова Л.В., Ресурсосберегающие технологии получения функциональных добавок к резиновым смесям // Материалы XXIV научно-практической конференции НИИШП «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии». – Москва, 2019. С. 24-25.

25. Фатнева А.Ю., Карманова О.В. Исследование серной вулканизации полидиенов комплексными структурирующими системами //Материалы VII международной конференции-конкурса и первого научно-технического форума «Полимеры - материалы будущего». - Воронеж, 2019. С. 104-106.

26. Фатнева А.Ю., Карманова О.В., Тихомиров С.Г. Нейросетевое прогнозирование свойств эластомеров, полученных с использованием композиционного активатора вулканизации // Материалы VIII Национальной научно – практической конференции с международным участием «Моделирование энергоинформационных процессов». - Воронеж, 2019. С. 142.

27. Фатнева А.Ю., Л.В. Попова Исследование влияния высших карбоновых кислот на вулканизационные характеристики эластомеров // Материалы отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2018 год. – Воронеж, 2019. С. 91-92.

28. Карманова О.В., Фатнева А.Ю., Л.В. Попова Исследование кинетики структурирования каучуков в присутствии композиционных активаторов вулканизации // 83-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). - Минск, 2019. С. 143.

29. Карманова О.В., Лынова А.С., Фатнева А.Ю. Исследование свойств протекторных резин при введении нового активатора вулканизации// Материалы 84-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, посвященной 90-летию юбилею БГТУ и Дню белорусской науки (с международным участием). - Минск, 2020. С. 271.

Подписано в печать 29.10.2020. Формат 60x84 ¹/₁₆.

Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 48 .

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» (ФГБОУ ВО ВГУИТ)

Отдел оперативной полиграфии

Адрес университета и отдела оперативной полиграфии

394036, Воронеж, пр. Революции, 19