

На правах рукописи



Голякевич Александр Александрович

**РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ
АКТИВАТОРОВ СЕРНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ
ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ**

2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Воронеж 2025

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

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор,
Карманова Ольга Викторовна
(ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»)

Официальные оппоненты: **Спиридонова Марина Петровна**
доктор технических наук, доцент,
(ВПИ (филиал) ВолГТУ, директор)
Беляев Павел Серафимович
доктор технических наук, профессор,
(ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», кафедра материалов и технологий, профессор)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет», г. Москва.

Защита состоится 25 июня 2025 г. в 13 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.287.03 при ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в ресурсном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «ВГУИТ» по адресу: 394036, г. Воронеж, пр. Революции, 19 и на Интернет-сайте <https://www.vsuet.ru>.

Автореферат диссертации размещен на официальном сайте ФГБОУ ВО «ВГУИТ» <https://www.vsuet.ru> и на интернет-сайте ВАК РФ <https://vak3.minobrnauki.gov.ru>.

Автореферат диссертации разослан «15» мая 2024 г.

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

Ученый секретарь диссертационного совета,
К.Т.Н.



Власова Л.А.

Актуальность работы. Получение эластомерных материалов с высоким уровнем упруго-прочностных свойств возможно при обеспечении эффективной пространственно-сшитой структуры каучука, образующейся в процессе вулканизации при комбинированном использовании вулканизирующего агента, ускорителей и активаторов вулканизации и других ингредиентов, обеспечивающих необходимое диспергирование компонентов вулканизирующей группы. На характер трёхмерной пространственной сетки вулканизата, кинетику процесса вулканизации и природу образующихся поперечных связей, главным образом влияет структура комплекса ускорителя и активатора вулканизации, которые при взаимодействии с серой образуют действительный агент вулканизации - полисульфид с цепочкой из 2 до 20 атомов серы. Однако плохая способность к диспергированию и склонность к агломерации применяемых в качестве активатора вулканизации цинковых белил в каучуке ставят необходимость увеличения его массовой доли в рецептурах резиновых смесей - до 5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука, что в свою очередь приводит к риску выщелачивания оксида цинка из готовых изделий в течение их жизненного цикла, а также к загрязнению окружающей среды и водных биоресурсов в ходе постэксплуатационного хранения отработанных резиновых изделий на полигонах твёрдых бытовых отходов. Таким образом, существует острая необходимость по сокращению оксида цинка в рецептурах резиновых смесей путём его замены на деривативы с высокой функциональной активностью по отношению к компонентам вулканизирующей группы.

Роль оксида цинка и механизмы сшивания каучуков достаточно подробно изучены в работах Шершнева В. А., Догадкина Б. А., Донцова А. А., Coran A. Y, Mostoni S., Heideman G. и др. Выявлены основные закономерности процесса вулканизации, роль вулканизирующей группы и её влияние на технологические и физико-химические свойства резиновых смесей и вулканизатов. В тоже время, недостаточно обобщены особенности процессов вулканизации в присутствии смесевых ингредиентов, которые могут проявлять полифункциональные свойства по отношению к полимерной матрице, и их влияние на технологические параметры приготовления смесей, вулканизации, а также на свойства эластомеров. Роль каждого из компонентов в механизмах взаимодействия друг с другом и с различными классами ускорителей вулканизации полностью не изучены, поэтому требуется проведение дальнейших исследований. Таким образом, изучение и развитие научных подходов к созданию многокомпонентных систем ингредиентов, изучение

взаимовлияющих составляющих на свойства самих продуктов и эластомеров на их основе является актуальной задачей.

Цель работы. Получение комплексного активатора вулканизации с обоснованием выбора компонентов и оптимизацией состава, обеспечивающего высокие эксплуатационные характеристики и упруго-прочностные свойства эластомеров при его использовании.

Для достижения цели поставлены и решены следующие задачи:

1. Обоснование выбора состава комплексного активатора вулканизации с применением минеральных наполнителей различной природы и структуры.

2. Определение условий синтеза комплексного активатора вулканизации в удобной непылящей выпускной форме и разработка методики входного контроля физико-химических свойств полученного опытного продукта.

3. Изучение влияния физико-химических свойств компонентов комплексного активатора вулканизации на технологические свойства резиновых смесей и эксплуатационные характеристики резин при его использовании.

4. Оптимизация состава комплексного активатора вулканизации по данным изучения физико-механических показателей на основе представительной выборки с использованием современных методов математической обработки данных.

5. Исследование влияния комплексного активатора вулканизации оптимизированного состава на свойства резиновых смесей и резин, изготовленных с ускорителями различных классов.

6. Апробация комплексного активатора вулканизации в рецептурах промышленных резин различного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБУ «Фонд содействия инновациям» по программе «УМНИК Россия - Беларусь», договор № 2ГУРБ/2022 от 24.05.2022 г.; в соответствии с планом госбюджетной НИР на 2021-2025 г. г. кафедры «Технологии органических соединений и переработки полимеров» ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» по направлению «Улучшение свойств синтетических и природных полимеров и отработка технологии переработки полимерных композиций для различных отраслей техники» и кафедры «Информационных и управляющих систем» ВГУИТ по направлению «Разработка и совершенствование математических моделей, алгоритмов регулирования средств и проблемно-ориентированных систем обработки информации и управления технологическими процессами».

Научная новизна диссертационной работы.

Предложены и обоснованы подходы к выбору минерального носителя для синтеза комплексного активатора вулканизации. По результатам исследования сорбционных свойств алюмосиликатов и кремнезёмов предложено применение бентонита с катионообменной ёмкостью не менее 150 мг экв./100 г и содержанием влаги не более 5 % в качестве минеральной основы комплексного активатора вулканизации.

Проведена оптимизация состава комплексного активатора вулканизации и условий синтеза по результатам исследования вулканизационных свойств резиновых смесей и физико-механических показателей резин и установлен диапазон концентраций компонентов комплексного активатора вулканизации: оксид цинка – 29-45 масс. %; бентонит – 35-45 масс. %; температура синтеза 80-100°C, обеспечивающий лучший комплекс свойств эластомеров на их основе.

Разработана математическая модель «состав-свойство» с применением аппарата нейронных сетей на основе многослойного персептрона, которая позволяет прогнозировать упруго-прочностные свойства резин в зависимости от состава применяемого активатора вулканизации и температуры его синтеза.

Модифицирована методика входного контроля комплексного активатора вулканизации по показателю основного вещества в пересчёте на оксид цинка, учитывающая особенности подготовки пробы комплексного активатора вулканизации и обработки результатов анализа.

Практическая значимость работы.

Разработаны технические решения получения активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка на минеральном носителе с катионообменной ёмкостью 150 мг экв./ 100 г для применения в производстве шин и резинотехнических изделий широкого назначения.

Показано, что применение комплексного активатора вулканизации обеспечивает улучшение вулканизационных свойств резиновых смесей при обеспечении уровня физико-механических показателей резин: скорость вулканизации увеличивалась на $\approx 25\%$, прочность возрастала на $\approx 5-9\%$, относительное удлинение при разрыве – на $\approx 20\%$.

В целях омологации нового активатора вулканизации в производстве шин и резинотехнических изделий предложена методика входного контроля по содержанию оксида цинка в комплексном активаторе вулканизации, которая включена в нормативно-техническую документацию выпускаемого продукта и направлена на регистрацию в Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии (Росстандарт).

Подтверждена целесообразность замены используемых цинковых белил на комплексный активатор вулканизации, что позволяет сократить продолжительность приготовления резиновых смесей и вулканизацию изделий.

Проведено технико-экономическое обоснование применения комплексного активатора вулканизации в рецептуре шинных резин и показано, что при его использовании обеспечивается снижение себестоимости резиновой смеси $\approx 5\%$, а также сокращение продолжительности смешения на $\approx 3\%$.

Выпущена опытная партия комплексного активатора вулканизации на предприятии ООО «Совтех» (г. Воронеж) и проведены её производственные испытания в рецептурах резиновых смесей на предприятиях: ОАО «Белшина», г. Бобруйск; ООО «РПИ КурскПром», г. Курск и др. предприятиях, подтверждена эффективность его использования.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- обоснование выбора минерального носителя и результаты исследования влияния его свойств на показатели эластомеров при его использовании в составе комплексного активатора вулканизации;
- состав, способ и условия получения комплексного активатора вулканизации;
- результаты испытаний активаторов вулканизации в стандартных и промышленных рецептурах резиновых смесей;
- математическая модель «состав-свойство» для прогнозирования упруго-прочностных свойств вулканизатов с помощью аппарата нейронных сетей;
- результаты промышленной апробации активаторов вулканизации в рецептурах резинотехнических изделий и шин.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует пунктам 2 и 3 паспорта специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на научно-практических конференциях всероссийского и международного уровня в период с 2021 по 2024 г.: «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии», «Каучук и Резина: традиции и новации», «Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022», в период с 2021 по 2025 г. г. результаты исследований обсуждались на отчётной конференциях преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ, а также на научно-

технических конференциях профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ (с международным участием), г. Минск, РБ.

Личный вклад автора заключался в поиске литературных данных по тематике диссертации и их анализе, в постановке и решении задач исследования, проведении эксперимента, систематизации и интерпретации получаемых результатов исследования, математической обработке результатов, формулировании научных выводов и положений, написании и подготовке научных публикаций по теме диссертации.

Публикации. По теме диссертационной работы опубликовано 6 статей в рецензируемых журналах, в том числе 3 – в журналах, рекомендованных ВАК, 25 публикаций 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 180 наименований. Работа изложена на 140 страницах, содержит 41 таблицу, 29 рисунков и 4 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

В главе 1 изучены и обобщены литературные данные исследований российских и зарубежных учёных по теме диссертационной работы. Рассмотрена роль оксида цинка, как активатора серно-ускоренной вулканизации. Приведены основные пути снижения содержания оксида цинка в рецептурах эластомерных композиций.

В главе 2 описаны объекты исследования и их основные свойства. Представлены методики физико-химического анализа компонентов комплексного активатора вулканизации, получаемого путём синтеза оксида цинка (ГОСТ 202-74), стеариновой кислоты (ГОСТ 6484-96), различных тонкодисперсных наполнителей из перечня: диатомит (ТУ 5761-001-59266087-2005), белая сажа БС-120 (ГОСТ 18307-78), бентонитовые порошки марок ПБМА, ПБМБ, ПБМВ, ПББ (ТУ 39-0147001-105-93), П1Т1А, П1Т2 (ГОСТ 28177-89).

Для анализа свойств АВ-к и его компонентов применяли ИК-Фурье-спектрометр Инфралюм ФТ-08 (ф. Lumex), определяли фракционный состав (ГОСТ ISO 8511-2013), показатели адсорбции (ГОСТ 25699.7-90). Для получения резиновых смесей использовали резиносмесители РС-01с объёмом камеры 100 см³, Brabender с объёмом камеры 300 см³, вальцы ЛБ

320 160/160; для получения вулканизатов – пресс гидравлический вулканизационный. Для оценки свойств резиновых смесей использовали: вискозиметр «Mooney MV-2000» (ГОСТ 10722-76), реометр «MDR-2000» (ф. Alpha Technologies) (ГОСТ 12535-84). Использовали методики, представленные в ГОСТ для оценки показателей свойств резин: упруго-прочностных (ГОСТ 270-75), твердости по Шору А (ГОСТ 263 -75), эластичности по отскоку (ГОСТ 27110-86); сопротивления раздиру (ГОСТ 262-93), сопротивления многократному растяжению (ГОСТ 261-79), сопротивления разрастанию трещин (ГОСТ 9983-74); теплообразования (ГОСТ 20418-75), температуры хрупкости (ГОСТ 7912-74).

Для оцифровки реограмм использовали программное обеспечение «GetData Graph Digitizer», для расчёта констант скорости - «Vulcanization 1.0», статистическую обработку экспериментальных данных проводили в программном пакете «STATISTICA», моделирование осуществлено с помощью нейронной сети - использовался вариант градиентного спуска - Adam.

В главе 3 изложены результаты экспериментальных исследований и их обсуждение.

Проведено обоснование выбора минеральных компонентов, применяемых при синтезе комплексного активатора вулканизации (АВ-к) на основе параметров, отражающих их способность к адсорбции других веществ (табл. 1).

Таблица 1 - Физико-химические показатели минеральных наполнителей

Показатели	Бентониты					Диатомит	БС-120
	П1Т2	ПБМА	ПБМБ	П1Т1А	ПББ		
Массовая доля влаги, %	4,64	8,59	9,32	8,83	8,56	0,12	2,17
Насыпная плотность, г/см ³	0,69	0,96	0,95	1,1	0,75	0,58	1,85
Масляное число, мл/г	171	200	196	209	168	166	213
Содержание свободной соды, г/100 г глины	-	2,78	2,54	3,4	0,25	-	-

Установлено, что максимальные показатели ёмкости катионного обмена в минеральных компонентах соответствуют маркам бентонитов ПБМА, ПБМБ, П1Т1А (рис. 1), в которых присутствует свободная сода и адсорбционная влага, однако это может оказывать негативное влияние на свойства АВ-к и эластомеров на их основе (рис. 2). В тоже время неактивированные минералы, несмотря на низкую ёмкость катионного

обмена, имели высокий показатель адсорбции, оцененный по масляному числу.

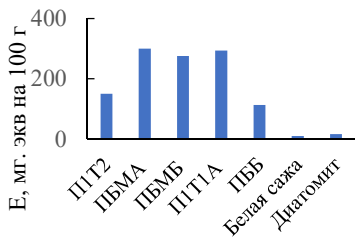


Рис. 1. - Ёмкость катионного обмена минеральных наполнителей

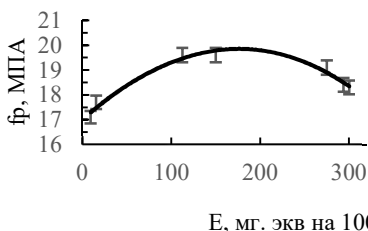


Рис. 2. - Зависимость условной прочности резин при разрыве от катионообменной ёмкости минеральных носителей АВ-к

Для оптимизации состава и исследования влияния компонентов и температуры синтеза АВ-к на свойства полимерной композиции использован симплекс-решётчатый план второго порядка Шеффе. Варьировали температуру (70-110) °С, содержание ZnO (20-80) масс. ч., и бентонита (20-80) масс. ч.

Определен диапазон оптимального состава и условий синтеза: температура синтеза 80-100 °С; содержание оксида цинка 29-45 масс. ч; содержание бентонита - 35-45 масс. ч.

С целью установления влияния технических характеристик минеральных носителей на свойства резин синтезированы опытные образцы АВ-к состава (% масс.): стеариновая кислота - 31, ZnO -33, минеральный носитель - 36, при температуре 80±5°С в обогреваемом реакторе с высокоскоростным перемешивающим устройством ленточного типа. По полученным данным испытаний резин (табл. 2) установлено, что наилучшие упруго-прочностные показатели соответствовали АВ-к на минеральном носителе бентоните марки П1Т2.

Таблица 2 - Результаты испытаний резин с АВ-к с различными минеральными носителями

Параметры	Марки минеральных носителей						
	П1Т2	ПБМА	ПБМБ	П1Т1А	ПББ	Диатомит	БС-120
М ₃₀₀ , МПа	17,9	16,7	14,8	15,2	16,9	13,1	15,2
f _р , МПа	19,6	18,3	19,1	18,1	19,8	17,7	17,1
ε, %	360	360	338	350	365	358	315
N _{эф} × 10-20, см ⁻³	8,1	8	7,85	7,91	7,8	7,8	7,8

С целью изучения возможности применения в составе АВ-к цинковых белил с разной удельной геометрической поверхностью для снижения содержания оксида цинка в рецептурах резин получены АВ-к на основе цинковых белил с разной удельной поверхностью: «Марка А»-4,4м²/г, «БЦОМ»-5,2м²/г, «Актив»-7,5м²/г, «ЭО-1»-18,1м²/г.

Таблица 3 - Свойства резиновых смесей и резин в присутствии активатора вулканизации на основе цинковых белил с разной удельной геометрической поверхностью

Наименование показателей	Шифры образцов (удельная геометрическая поверхность м ² /г)							
	эталонные				опытные			
	4,4	5,2	7,5	18,1	4,4	5,2	7,5	18,1
Вулканизационные свойства резиновых смесей								
M _{min} , дН·м	30,2	29,5	18,4	17,7	26,7	24,8	24,6	23,8
M _{max} , дН·м	50,4	46,4	46,0	42,9	48,0	44,3	41,9	39,5
M ₉₀ , дН·м	48,4	44,7	43,2	40,4	45,9	42,3	40,1	37,9
τ ₉₀ , мин	6,0	4,8	4,3	4,4	4,4	4,8	3,8	4,6
t _{s,мин}	3,87	3,28	1,86	1,93	2,58	2,84	2,52	3,01
v, мин ⁻¹	46,9	65,8	40,9	40,5	54,9	51,0	78,1	62,9
Физико-механические показатели вулканизатов								
M ₃₀₀ , МПа	14,4	15,3	15,2	14,7	14,7	15,2	14,9	14,4
f _p , МПа	16,7	17,8	18,1	17,5	16,9	17,9	18	17,2
ε, %	343	367	407	370	395	400	417	410
N _{эф} × 10 ⁻²⁰ , см ⁻³	8,5	8,4	8,2	8,6	8,3	8,2	7,9	8,3

*M_{min} -минимальный крутящий момент, дН·м; M_{max} -максимальный крутящий момент, дН·м; τ_s-время начала вулканизации, мин; τ₉₀ -оптимальное время вулканизации, мин; v - скорость вулканизации, мин⁻¹; M₃₀₀ - условное напряжение при 300% удлинении, МПа; f_p - условная прочность при растяжении, МПа; ε - относительное удлинение при разрыве, %; N_{эф} × 10⁻²⁰-концентрация поперечных связей, см⁻³

На основе анализа вулканизационных характеристик резиновых смесей (табл. 3) установлено, что с увеличением S_{уд} цинковых белил снижаются значения крутящих моментов, особенно M_{min} у эталонных образцов: при использовании цинковых белил с S_{уд}=7,5-18,1 м²/г снижение составило больше 35 %. При этом значения M_{min} у опытных образцов находятся практически на одном уровне. Аналогичная тенденция прослеживается и для показателя t_s у эталонных образцов, время достижения 90 % степени вулканизации практически не зависит от S_{уд} для эталонных и опытных образцов. В целом следует отметить, что влияние S_{уд} на вулканизационные свойства опытных образцов менее выражено S_{уд}. При использовании ZnO с удельной поверхностью выше

5,2 м²/г и для опытных, и для эталонных образцов отмечены максимальные значения M_{300} . Эти результаты согласуются с данными определения структурных параметров $N_{эф}$, по которым отмечено незначительное снижение плотности сшивки по сравнению с эталонами также, как и у M_{300} при тех же значениях $S_{уд}$.

Установлено, что для всех опытных резин значение относительного удлинения при разрыве ϵ выше, чем у эталонных, а высокие показатели f_p получены для образцов с $S_{уд}=5,2-18,1$ м²/г. По нашему мнению, это обусловлено тем, что в присутствии опытных АВ-к формируется более равномерная пространственная сетка. Аналогичные зависимости получены и для f_p . Таким образом, для синтеза АВ-к целесообразно использовать цинковые белила с удельной поверхностью $S_{уд} = 5,2-7,5$ м²/г.

На следующем этапе исследовано влияния соотношения стеариновой кислоты бентонита, входящих в состав АВ-к на свойства резиновых смесей и резин. Образцам присвоены шифры, в котором цифра соответствовала содержанию стеариновой кислоты в резиновой смеси в пересчёте на 100 масс. ч. каучука.

По результатам испытаний резиновых смесей (рис. 3) установлено, что минимальный крутящий момент M_{min} ниже, чем у остальных образцов на $\approx 20\%$. Это свидетельствует о лучших технологических свойствах резиновой смеси на его основе. Время индукционного периода у всех опытных образцов ниже чем у эталонных, время достижения 90 % степени вулканизации опытных образцов составило в среднем 3,5 минуты, что на $\approx 25\%$ ниже, чем у эталона.

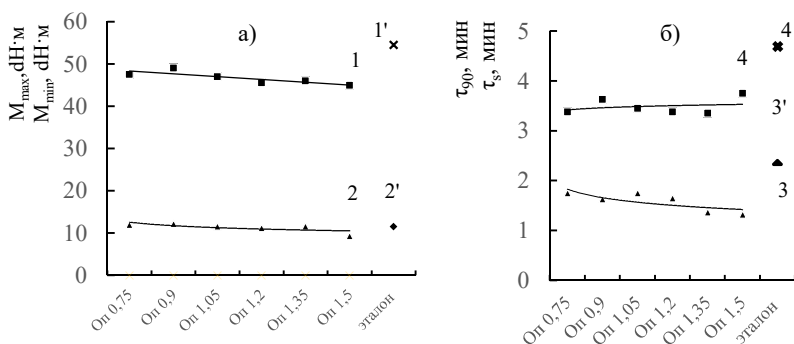


Рисунок 3 –Зависимости вулканизационных свойств резин от содержания «бентонит: стеариновая кислота» в активаторе вулканизации: а – максимальный и минимальный крутящий моменты M_{max} (1 и 1') и M_{min} (2 и 2'); б – время начала вулканизации τ_s (3 и 3') и время оптимума t_{90} (4 и 4'); 1', 2', 3', 4' – эталон; 1, 2, 3, 4 – опытные.

Таблица 4 - Свойства резин в присутствии АВ-к с различным содержанием стеариновой кислоты и бентонита.

Параметр	Эталонный	Опытные активаторы вулканизации Соотношение «стеариновой кислота: минеральный наполнитель»					
		15÷55	18÷52	21÷49	24÷46	27÷43	30÷40
		Оп 0,75	Оп 0,9	ОП 1,05	ОП 1,2	ОП 1,35	Оп 1,5
M ₁₀₀ , МПа	4,70	3,41	5,81	7,30	7,79	7,80	7,40
M ₂₀₀ , МПа	11,60	9,14	17,25	12,6	15,09	14,9	13,7
M ₃₀₀ , МПа	14,70	9,24	12,20	15,28	17,20	17,50	16,90
f _p , МПа	17,10	10,25	20,54	19,88	22,01	22,35	21,50
N _A , усл. ед.	74	69	70	68	68	68	66
E, %	57	48	48	50	50	52	54
ε, %	320	406	308	438	392	398	419
Θ, %	1,3	4,0	5,0	5,0	4,0	5,0	4,0
N _{эф} × 10 ⁻²⁰ , см ⁻³	8,65	8,33	9,57	9,53	11,2	13,92	13,06

Лучшие прочностные показатели M₃₀₀ % и f_p получены при содержании стеариновой кислоты в АВ-к, соответствующем 1,2 и 1,35 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. Незначительное снижение этих показателей отмечалось у образца Оп-1,5. С увеличением содержания стеариновой кислоты в АВ-к N_{эф} увеличивается.

Таким образом установлено, что при содержании 0,75-1,5 масс. ч. стеариновой кислоты в комплексном активаторе вулканизации в пересчёте на 100 масс. ч. каучука, обеспечиваются удовлетворительные свойства резиновых смесей и резин.

Для обоснования состава АВ-к использовали математическое моделирование с элементами искусственного интеллекта. Выбор соотношений исходных компонентов производили с позиций минимизации концентрации оксида цинка в конечном изделии, что является важной задачей с точки зрения экологии.

В основе искусственной нейронной сети лежит многослойный персептрон. Наиболее простой и естественный способ описания нейронной сети заключается в идентификации её слоёв и функций активации отдельных нейронов. Обучающая выборка включала 800 результатов эксперимента. Основными входными параметрами являлись содержание оксида цинка (29-45 % масс.) и стеариновой кислоты (35-45 % масс.), а дополнительными – температура (80-130°C). Выходные параметры: условное напряжение при удлинении на 300 %, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве.

Для построения модели, аппроксимирующей зависимость выходных параметров от входных значений, проведён предварительный корреляционный анализ, по которому было установлено, что все парные корреляции имели нелинейный характер. Это подтвердило необходимость использования аппарата нейронной сети. Результатом вычислительного эксперимента являлся оптимизированный состав АВ-к (масс. ч. на 100 масс. каучука): ZnO - 1,25; стеариновая кислота 0,7; температур синтеза - $100^{\circ}C$ (рис. 4).

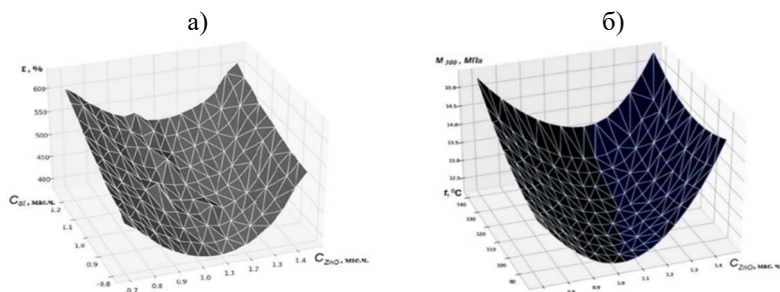


Рисунок 4 – Зависимости условного напряжения при удлинении на 300%: а - от концентрации оксида цинка и стеариновой кислоты; б - от концентрации оксида цинка и температуры синтеза

По полученным соотношениям компонентов и температуре был синтезирован АВ-к и определён его гранулометрический состав. Для изучения влияния размера частиц АВ-к на свойства эластомерных композиций полученные рассевы вводили в резиновые смеси, цифра в шифре опытных АВ-к обозначала размер фракции АВ-к (табл. 5).

Полученные значения указывают на то, что размер частиц АВ-к мало влияет на реологическое поведение резиновых смесей, но может оказывать влияние на скорость вулканизации и на формирование пространственной сетки. Применение всех опытных активаторов вулканизации обеспечивает снижение оптимума вулканизации на 21-27%. Максимальная скорость была получена для образцов с АВ-к размером 0,2 мм. При этом сокращение времени начала вулканизации не превысило 20%. Это может быть обусловлено большей удельной поверхностью АВ-к и доступностью ионов Zn^{2+} в процессе вулканизации.

Сравнивая упруго-прочностные показатели эталонной и опытных резин, можно сделать вывод о том, что дисперсность АВ-к оказывает значительное влияние на формирование структуры вулканизата, а именно: при размере частиц от 0,2 до 0,5 мм свойства резины характеризовались особенно высокими значениями.

Таблица 5 - Вулканизационные и физико-механические показатели резин, полученных на основе АВ-к с различным фракционным составом

Показатель	Эталон	P1	P0,5	P0,25	P0,2	P0,1	P0
Вулканизационные свойства смесей							
M _{min} , дН×м	11,5	12	12,2	11,6	11,2	11,6	11,9
M _{max} , дН×м	54,5	47,5	49,0	47,0	45,5	46,0	44,9
M ₉₀ , дН·м	50,2	43,9	45,3	43,5	42,1	42,1	41,6
τ ₉₀ , мин	4,7	3,4	3,6	3,5	3,4	3,4	3,8
τ _s , мин	2,38	1,9	1,9	1,9	2,0	1,9	2,0
υ _c , мин-1	42,2	66,5	60	63,5	72,5	67,8	57,1
Физико-механические показатели							
M ₃₀₀ , Мпа	9,9	9,2	16,2	15,3	16,8	15,1	14,1
f _p , Мпа	16,6	18,7	20,5	19,9	22,0	17,3	17,2
ε, %	330	390	320	313	310	330	330
N _{эф} × 10 ⁻²⁰ , см ⁻³	8,65	9,57	8,33	9,53	9,28	13,92	13,06

При уменьшении размера частиц у образцов P0,1 и P0 показатели были снижены, что может свидетельствовать об худшем распределении АВ-к в резиновой смеси. Таким образом, оптимальным размером АВ-к, обеспечивающим высокие показатели резин является 0,2 - 0,5 мм.

Для обоснования возможности применения АВ-к в рецептурах резин с различными ускорителями вулканизации изготовлены резиновые смеси, в шифрах которых (эталона Э и опытных О) указан тип применяемого ускоритель вулканизации: С- Сульфенамид Ц, Т - Тиурам Д, К – Каптакс (табл. 6). Установлено, что использование в качестве активатора вулканизации продукта АВ-к возможно с ускорителями различных классов, т.к. упруго-прочностные показатели были выше показателей эталонных резин, а снижение содержания свободной серы и увеличение концентрации поперечных связей подтверждает эффективное протекание реакций сшивания при вулканизации в присутствии АВ-к.

Таблица 6 – Результаты испытаний АВ-к с ускорителями различных классов

Показатели	ЭС	ОС	ЭТ	ОТ	ЭК	ОК
f _p , Мпа	17,2	22,1	14,1	18,44	13,1	14,1
ε, %	310	330	260	320	440	370
N _{эф} × 10 ⁻²⁰ , см ⁻³	7,8	8,1	8,4	8,7	6,4	6,5
ω (S _{своб.}), %	0,1282	0,0011	0,0639	0,0003	0,2243	0,0030

*ω (S_{своб.}) массовая доля свободной серы в резине.

На предприятии ООО «Совтех», г. Воронеж выпущена опытная партия АВ-к оптимального состава и дисперсности, которые прошли опытно-промышленную апробацию в протекторных рецептурах

легковых, грузовых и сельскохозяйственных шин на ОАО «Белшина», в рецептурах формовых, неформовых резинотехнических изделий, обкладки конвейерных лент на ООО «РПИ КурскПром» и АО «Балаковрезинотехника». В серийных рецептурах произведена эквивалентная замена цинковых белил и стеариновой кислоты на активатор АВ-к. Результаты испытаний представлены в табл. 7-11.

Таблица 7 - Результаты испытаний АВ-к в рецептуре протектора грузовой шины

Показатели	Серийный	Опытный
Вязкость по Муни, МБ1+4 (100 °С), усл. ед.	57	60
Время подвулканизации, мин	>15	12,5
Условная прочность при растяжении, МПа, н.у.	17,2	17,6
К f_p при 100°Сх24 ч	-37%	-34%
Относительное удлинение при разрыве, %, н.у.	500	510
К ϵ после старения 120°Сх16 ч	-41%	-35%
Сопротивление раздиру, Н/мм, н.у.	75	83
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	65	64
Истирание по Шопперу, н.у., мм ³	66	55

Таблица 8 - Результаты испытаний АВ-к в рецептуре беговой части протектора легкой шины в радиальном исполнении

Наименование показателей	Серийная	Опытный
Пластичность, ед.	0,36	0,39
Мягкость, ед.	0,46	0,46
Эластическое восстановление, мм	0,82	0,92
Условное напряжение при удлинении 300 %, МПа	9,1	9,1
Условная прочность при растяжении, МПа	17,6	18,5
Относительное удлинение при разрыве, %	480	490
Коэффициент теплового старения по условной прочности (100°С×72ч)	0,68	0,64
Твёрдость по шору при температуре, ус. ед.		
20 °С	59	58
100°С	56	55
Эластичность по отскоку при температуре, %		
20 °С	23	25
100 °С	38	42
Теплообразование по Гудричу, °С	16	17
Коэффициент сопротивления многократному сжатию, %	1,41	1,66
Усталостная выносливость в условиях заданной деформации E0 150%, %	128	132

Таблица 9 - Результаты испытаний АВ-к в рецептуре формовых резин

Наименование показателей	Нормы контроля	Опытный
Вязкость по Муни, ММ,1+4 (100 °С), усл. ед.	30-50	38
Время начала подвулканизации, 120 °С, мин	> 15	>15
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	52±5	47
Условная прочность при растяжении, МПа	н/м 10,0	12,4
Сопротивление раздиру, Н/мм	н/м 30	60
Относительная остаточная деформация при 25 % статической деформации сжатия 100 ⁰ Сх72 ч, %	н/б 50	37,4

Таблица 10 - Результаты испытаний АВ-к в рецептуре неформовых резин

Наименование показателей	Нормы контроля	Опытный
Минимальный крутящий момент, дН·м		1,27
Максимальный крутящий момент, дН·м		12,92
Время начала вулканизации, мин		0,86
Время оптимума вулканизации, мин		2,42
Вязкость по Муни, ММ,1+4 (100 °С), усл. ед.	32-42	32
Время начала подвулканизации при 120 °С, мин	>10	>10
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	78±5	79
Условная прочность при растяжении, МПа	н/м 7,0	10,1
Относительное удлинение при разрыве, %	н/м 200	420
Температурный предел хрупкости, °С	не выше -45	-58
Стойкость к термическому старению 110 ⁰ Сх72 ч:		
- изменение твердости, ед. Шор А	От 0 до +10	+7
-изменение условной прочности при растяжении, %	От -12 до +15	-2
Стойкость к озонному старению, 50 ⁰ Сх72 ч с объемной долей озона (5,0±0,5) ·10 ⁻⁵ % при статической деформации растяжения на 20 %	Отсутствие тещин	Отсутствие тещин

Таблица 11 - Результаты испытаний АВ-к в рецептуре обкладки конвейерной ленты

Показатели	Нормы контроля	АВ-к
Минимальный крутящий момент, дН м	-	7,14
Максимальный крутящий момент, дН м	-	47,46
Время начала вулканизации, мин	-	8,17
Время оптимума вулканизации, мин	-	16,03
Условная прочность при растяжении, МПа	н/м 15,0	15,4
Относительное удлинение при разрыве, %	н/м 400	458
Остаточное удлинение, %	-	12
Твёрдость по Шору А, усл.ед.	55-75	60
Стойкость к термическому старению 110 ⁰ Сх72 ч:		
- изменение относительного удлинения, %	н/б (-60)	-33,2
Потери объема при истирании, мм ³	н/б 200	27,1
Сопротивление истиранию, Дж/мм ³	н/м 7,15	18,5
Предел хрупкости, °С	не выше (-50)	-56

Анализ результатов испытаний промышленных резиновых смесей и резин, полученных в присутствии АВ-к показал соответствие показателей нормам контроля. По ряду показателей, таких как относительное удлинение, сопротивление раздиру и др., отмечено улучшение. В целом все показатели свойств опытных резин для изготовления протектора шин, формовых, неформовых резинотехнических изделий и конвейерных лент соответствовали или превышали нормы контроля. Таким образом, в ходе промышленных испытаний установлено, что при замене активатора вулканизации цинковых белил и соактиватора стеариновой кислоты на опытный активатор вулканизации АВ-к можно получать резины без ухудшения технологических, упруго-прочностных и эксплуатационных свойств. В тоже время имеется возможность корректировки дозировки АВ-к для улучшения показателей резин. Кроме того, в рецептуре шинных резин установлено, что себестоимость резиновой смеси с АВ-к на $\approx 5\%$ была ниже серийной, а также отмечается сокращение режима смешения на $\approx 3\%$.

ВЫВОДЫ

Исследованы особенности вулканизации в присутствии комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка, полученного по разработанной технологии, применение которого в резиновых смесях для изготовления шин и резинотехнических изделий позволяет улучшить ряд эксплуатационных характеристик изделий, что подтверждено опытно-промышленными испытаниями.

1. На основании сопоставительного анализа свойств резиновых смесей и резин, выпускаемых с использованием разных вулканизирующих систем, а также технологических и технико-экономических параметров изготовления резиновых смесей и их вулканизации при изготовлении шин и резинотехнических изделий обоснована целесообразность использования комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка, получаемого методом твердофазного синтеза стеарата цинка на поверхности тонкодисперсного минерального носителя, обоснование выбора которого проведено с учётом его адсорбционной активности.

2. Изучены физико-химические показатели минеральных компонентов различной природы: слоистых алюмосиликатов (бентониты различных марок); силикатов – (белая сажа, и диатомит) для применения в качестве носителя при получении комплексного активатора вулканизации. Установлено влияние катионообменной ёмкости (Е) применяемых минеральных носителей на активность АВ-к, в процессах образования пространственной сетки вулканизатов. Выявлено, что применение минералов с $E \approx 150$ мг экв./100 г обеспечивает улучшение

физико-механических показателей: M_{300} на $\approx 5\%$, f_p на $\approx 15\%$, ε на $\approx 15\%$, $N_{эф}$ на $\approx 7\%$).

3. На основе анализа результатов симплекс решётчатого планирования эксперимента установлен оптимальный диапазон концентраций компонентов в составе АВ-к и температуры синтеза: содержание оксида цинка 29-45 % масс.; содержание бентонита 35-45 % масс.; температура синтеза 80-100 °С. Выбор параметров в этих диапазонах значений позволил получать продукт в непылящей форме и обеспечить требуемый уровень технологических свойств резиновых смесей и физико-механических показателей резин при их использовании.

4. Установлено влияние удельной поверхности частиц оксида цинка и содержания стеариновой кислоты в активаторе АВ-к на свойства резиновых смесей и резин: применение цинковых белил с удельной поверхностью частиц 5,2-7,5 м²/г при концентрации стеариновой кислоты 30% масс. ч. в активаторе АВ-к на основе бентонита с $E=150$ мг экв./100г позволяет обеспечивать лучшие свойства эластомерам в его присутствии.

5. С использованием нейросетевого подхода разработана математическая модель прогнозирования упруго-прочностных свойств резин в зависимости от состава и условий синтеза комплексного активатора вулканизации. На основе базы данных, включающей более 800 точек лабораторных и промышленных испытаний получена и апробирована модель «состав-свойство», расчёты по которой выполнены с погрешностью $\approx 7\%$. Проведена оптимизация состава и условий синтеза активатора АВ-к, обеспечивающая лучший комплекс упруго-прочностных свойств, концентрация компонентов в АВ-к составила (масс. ч. в пересчете на 100 масс. ч. каучука): ZnO - 0,7, стеариновая кислота 1,25; температура синтеза -100°С.

6. Проведено исследование влияния степени дисперсности активатора АВ-к в рецептурах с различными классами ускорителей и установлено, что применение АВ-к с размерами частиц 0,2-0,5 мм позволяет получать вулканизаты с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Отмечено, что применение активатора АВ-к обусловило снижение содержание свободной серы в вулканизатах, что подтверждено повышением плотности вулканизационной сетки и эффективностью протекания реакций при вулканизации в присутствии активатора АВ-к.

7. Выпущена опытно-промышленная партия активатора АВ-к под брендом «Вулкатив С-1-1» в условиях производства ООО «Совтех», г. Воронеж и проведены его производственные испытания на

предприятиях: ОАО «Белшина», г Бобруйск; ООО «РПИ КурскПром», г. Курск; АО «Балоковорезинотехника» г. Балаково. Показано, что применение АВ-к в рецептуре шинных резин может обеспечивать снижение себестоимости резиновой смеси на $\approx 5\%$, а также упрощение технологии и сокращение режима смешения на $\approx 3\%$.

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

1. Карманова О.В., Голякевич А.А., Шашок Ж.С., Лешкевич А.В., Сафонов К.Д. Влияние дисперсности комплексного активатора вулканизации на свойства резиновых смесей и резин. Вестник ВГУИТ. 2024; 86(4): 207-214. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2024-4> /

2. Разработка математической модели прогнозирования физико-механических свойств резин при введении комплексного активатора вулканизации / С. Г. Тихомиров, О. В. Карманова, М. Е. Семенов, Полуэктов Д. С., Голякевич А. А. // Теоретические основы химической технологии. – 2024. – Т. 58, № 6. – С. 740-749. – DOI 10.31857/S0040357124060069. / Development of a Mathematical Model for Predicting the Physical and Mechanical Properties of Rubber When Introducing a Complex Vulcanization Activator / S. G. Tikhomirov, O. V. Karmanova, M. E. Semenov, D. S. Poluectov A. A. Golyakevich // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 58, No. 6. – P. 1991-1998. – DOI 10.1134/S0040579525601037.

3. Голякевич А.А Исследование влияния поверхности оксида цинка на вулканизацию полидиенов // Вестник ВГУИТ. 2025. Т. 87. № 1. С. 201–207. doi:10.20914/2310-1202-2025-1-201-207

Публикации в рецензируемых журналах и сборниках трудов научных конференций

1. Исследование свойств резин на основе бутадиен-нитрильных каучуков при введении комплексного активатора вулканизации / О. В. Карманова, А. А. Голякевич, А. Б. Благина, Е. А. Хромина // Инженерные технологии. – 2024. – № 3(7). – С. 78-84.

2. Исследование свойств резин, полученных в присутствии комплексных активаторов вулканизации и ускорителей разных классов / О. В. Карманова, А. А. Голякевич, Е. А. Меренкова, А. Б. Благина // Инженерные технологии. – 2024. – № 2(6). – С. 93-99.

3. Голякевич А. А., Лешкевич А. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П. и др. Технологические свойства эластомерных композиций с комплексным активатором вулканизации // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2024. – № 1(277). – С. 61–67.

4. Голякевич А. А., Лешкевич А. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П. и др. Эксплуатационные свойства эластомерных композиций с комплексным активатором вулканизации // Актуальные проблемы науки о полимерах: III

Всероссийская научная конференция (с международным участием) преподавателей и студентов вузов, Казань, 10–12 апреля 2023 года. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2023. – С. 149.

5. Голякевич А. А., Шашок Ж. С., Лешкевич А. В., Усс Е. П. и др. Комплексный активатор вулканизации в составе эластомерных композиций // Технология органических веществ: Материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 17 2023 года / Отв. за издание И.В. Войтов. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2023. – С. 214–217.

6. Карманова О. В., Голякевич А. А., Шашок Ж. С., Лешкевич А. В. Повышение вулканизационной активности сшивающих систем для ненасыщенных каучуков // Технология органических веществ: Материалы 87-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 17 2023 года / Отв. за издание И.В. Войтов. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2023. – С. 254–256.

7. Карманова О. В., Тихомиров С. Г., Голякевич А. А., Михалева Н. А. Прогнозирование технических свойств резин при использовании комплексных активаторов вулканизации // EURASTRENCOLD-2023: Сборник трудов XI Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур, посвященного 85-летию со дня рождения академика В.П. Ларионова, Якутск, 11–15 сентября 2023 года. – Киров: Межрегиональный центр инновационных технологий в образовании, 2023. – С. 274–277.

8. Карманова О. В., Тихомиров С. Г., Голякевич А. А., Ронжин А. В. Исследование влияния комплексных активаторов вулканизации на кинетику образования поперечных связей // Каучук и резина — 2023: традиции и новации: Материалы XI Всероссийской конференции, Москва, 25–26 апреля 2023 года. – Москва: ООО «Издательство „Каучук и резина“», 2023. – С. 58–59.

9. Карманова О. В., Тихомиров С. Г., Голякевич А. А., Ронжин А. В. Опыт применения активаторов вулканизации с пониженным содержанием цинка в рецептурах шин и РТИ // Резиновая промышленность: сырьё, материалы, технологии: доклады XXVIII научно-практической конференции, Москва, 22–26 мая 2023 года. – Москва: ООО «Научно-исследовательский центр „НИИШП“», 2023. – С. 77–80.

10. Голякевич А. А., Лешкевич А. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П. и др. Исследование влияния нового активатора вулканизации на свойства эластомерных композиций // Резиновая промышленность: сырьё, материалы, технологии: доклады XXVIII научно-практической конференции, Москва, 22–26 мая 2023 года. – Москва: ООО «Научно-исследовательский центр „НИИШП“», 2023. – С. 99–101.

11. Карманова О. В., Ронжин А. В., Голякевич А. А., Тихомиров С. Г., Лешкевич А. В. Разработка новых комплексных активаторов вулканизации

каучуков // Материалы V Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке. Нефтегазохимия-2022. Минск, 2–4 ноября 2022 г. – БГТУ, 2022. – С. 101–102.

12. Карманова О. В., Тихомиров С. Г., Ронжин А. В., Голякевич А. А. Применение новых активаторов вулканизации для резин // Сборник материалов Научно-практической юбилейной конференции «90 лет кафедре Химии и технологии переработки эластомеров имени Ф. Ф. Кошелева: гордимся прошлым, строим будущее». – Москва: МИРЭА — Российский технологический университет, 2022. – С. 22–23.

13. Карманова О. В., Голякевич А. А., Казакова А. С., Щербаков В. Н., Лешкевич А. В. Влияние дисперсности оксида цинка на свойства резиновых смесей и вулканизатов // Технология органических веществ: материалы 86-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января — 12 февраля 2022 г. Минск: БГТУ, 2022. – 321 с. – С. 214–216.

14. Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Ронжин А.В., Голякевич А.А., Лешкевич А.В. Активаторы вулканизации с пониженным содержанием цинка для шинных резин // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022 : материалы всероссийской конференции с международным участием / Воронеж. гос. ун-т инж. техн. — Воронеж: ВГУИТ, 2022. — С. 180.

15. Golyakevich A. A., Chvirova A.A. Ways to reduce content of toxic zinc in rubber goods // V-та Национална конференция «Да мислим екологично за бъдещето», 26–29 Април 2021 г., гр. Бургас.

16. Карманова О. В., Тихомиров С. Г., Голякевич А. А. Применение новых активаторов вулканизации в производстве резинотехнических изделий // М.: Резиновая промышленность. Сырьё. Материалы. Технологии. Доклады XXVI научно-практической конференции, 2021. — С. 107–108.

17. Карманова О. В., Тихомиров С. Г., Голякевич А. А., Шашок Ж. С., Каюшников С. Н. Применение активаторов вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка в рецептурах РТИ и шин // Материалы докладов X Всероссийской конференции «Каучук и резина — 2021: традиции и инновации», 27–28 апреля, Москва. – С. 70.

18. Голякевич А.А., Чвинова А.А., Карманова О.В. Разработка новых комплексных активаторов для вулканизации резин // Китайско-российский конкурс инноваций и предпринимательства — 2020, Юго-Западный регион. Материалы конференции-конкурса. — Воронеж, 2020. — С. 114–117.

Подписано в печать 22.04.2024. Формат 60×84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ 120.
ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет
инженерных технологий» (ФГБОУ ВО ВГУИТ)
Отдел оперативной полиграфии
Адрес университета и отдела оперативной полиграфии
394036, Воронеж, пр. Революции, 19