

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ»

На правах рукописи



Голякевич Александр Александрович

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени  
кандидата технических наук

2.6.11 – Технология и переработка синтетических и природных полимеров и  
композитов

Научный руководитель:  
д.т.н., профессор Карманова О.В.

Воронеж – 2025

## Оглавление

|                                                                                                                                                         |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Введение.....                                                                                                                                           | 4  |
| <b>Глава 1</b> Аналитический обзор .....                                                                                                                | 11 |
| 1.1 Описание механизмов серно-ускоренной вулканизации полидиенов. 11                                                                                    |    |
| 1.2 Роль активаторов вулканизации в формировании структуры и свойств эластомеров.....                                                                   | 15 |
| 1.3 Обоснование целесообразности применения минералов с развитой поверхностью для улучшения технических свойств эластомеров .....                       | 30 |
| 1.4 Применение математического моделирования при прогнозировании свойств эластомеров .....                                                              | 38 |
| Выводы из литературного обзора .....                                                                                                                    | 41 |
| <b>Глава 2.</b> Объекты и методы исследования .....                                                                                                     | 43 |
| 2.1 Объекты исследования .....                                                                                                                          | 43 |
| 2.2 Методы исследования .....                                                                                                                           | 51 |
| 2.3 Методы математического моделирования и обработки результатов эксперимента .....                                                                     | 54 |
| <b>Глава 3</b> Экспериментальная часть и обсуждение результатов .....                                                                                   | 56 |
| 3.1 Обоснование выбора минерального носителя для получения комплексного активатора вулканизации .....                                                   | 57 |
| 3.2 Исследование влияния удельной поверхности цинковых белил на свойства резиновых смесей и вулканизатов .....                                          | 68 |
| 3.3 Исследование влияния содержания стеариновой кислоты в составе комплексного активатора вулканизации на свойства резиновых смесей и вулканизатов..... | 74 |
| 3.4 Обоснование состава комплексного активатора вулканизации с использованием математического моделирования .....                                       | 80 |

|                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.5 Промышленная апробация партии комплексного активатора вулканизации и исследование свойств резиновых смесей и резин .....                            | 91  |
| 3.5.1 Исследование влияния размера частиц комплексного активатора вулканизации на свойства резин .....                                                  | 93  |
| 3.5.2 Исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов, полученных на основе комплексного активатора вулканизации с ускорителями разных типов ..... | 96  |
| 3.5.3 Промышленная апробация комплексного активатора вулканизации в рецептурах резин шин и резинотехнических изделий .....                              | 101 |
| <b>Заключение</b> .....                                                                                                                                 | 109 |
| <b>Список сокращений и условных обозначений</b> .....                                                                                                   | 112 |
| <b>Список литературы</b> .....                                                                                                                          | 114 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ А .....                                                                                                                                      | 137 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Б .....                                                                                                                                      | 138 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ В .....                                                                                                                                      | 139 |
| ПРИЛОЖЕНИЕ Г .....                                                                                                                                      | 140 |

## Введение

**Актуальность работы.** Возрастающие требования к резине как к конструкционному материалу с высоким уровнем упруго-прочностных свойств, стойкостью к внешним воздействиям обуславливают создание материалов, не только обеспечивающих комплекс высоких эксплуатационных показателей, но и долговечность, поскольку в ходе эксплуатации они испытывают статические и динамические нагрузки, различающиеся по характеру деформирования, в том числе включающие комплексные виды деформации. Получение материалов с такими свойствами становится возможным за счёт обеспечения эффективной пространственно-сшитой структуры каучука, образующейся в процессе вулканизации.

Сшивание макромолекул осуществляется при комбинированном использовании различных компонентов: вулканизирующего агента, ускорителей и активаторов вулканизации, а также в присутствии технологических добавок, мягчителей, пластификаторов, замедлителей преждевременной вулканизации, наполнителей и модификаторов, обеспечивающих необходимое диспергирование компонентов вулканизирующей группы. Особая роль отводится наполнителям, как усиливающим компонентам, и другим добавкам, придающим специфические свойства резиновым смесям и их вулканизатам.

Основным из наиболее эффективных и часто применяемых при серной вулканизации активатором является оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ). Обычно используется коммерческий продукт (с содержанием  $\text{ZnO}$  не менее 99,7%)– цинковые белила марки БЦ0М. На характер трёхмерной пространственной структуры, кинетику процесса вулканизации, природу поперечных связей, главным образом влияет структура комплекса, образованного ускорителем вулканизации и активаторами, которые при взаимодействии с серой образуют действительный агент вулканизации (ДАВ)- полисульфид с цепочкой из 2 до 20 атомов серы [1].

Однако плохая способность к диспергированию и склонность к агломерации  $\text{ZnO}$  в каучуке ставит 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.

В тоже время, остаётся открытым вопрос по дозированию сыпучих мелкодисперсных компонентов вулканизирующей группы при изготовлении резиновых смесей, что является сложной проблемой, т.к. пыление ингредиентов приводит к их потере и отклонению от рецептуры резиновой смеси, загрязнению рабочего пространства и прилегающих территорий, ухудшению условий труда. Создание и совершенствование выпускаемой формы в направлении обеспечения непылящей формы, удобной к развеске и дозированию, а также внесения новых компонентов, улучшающих свойства резин, является актуальным с практической точки зрения.

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 сложных и композиционных 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.

В настоящее время накоплен значительный опыт применения цинкосодержащих технологических добавок и полифункциональных компонентов, вулканизирующих, антиреверсивных систем и противостарителей,

которые позволяют получать резины, отвечающие требованиям экологической безопасности, обеспечивать заданные технологические свойства резиновых смесей и эксплуатационные характеристики вулканизатов. 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 этих целей 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 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.**

Разработаны подходы к выбору минерального носителя для синтеза комплексного активатора вулканизации. По результатам исследования сорбционных свойств бентонитов различных марок, белой сажи и диатомита предложено применение бентонита с катионообменной ёмкостью не менее 150 мг экв./100 г и содержанием влаги не более 5 % в качестве минерального носителя 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 при его использовании.

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, 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., таких как «Резиновая промышленность: сырье, материалы, технологии», «Каучук и Резина: традиции и новации», всероссийской конференции с международным участием «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 было 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.

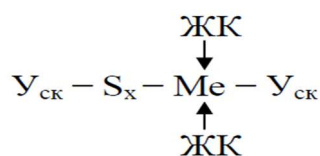
## Глава 1 Аналитический обзор

### 1.1 Описание механизмов серно-ускоренной вулканизации полидиенов

Вулканизация – химический процесс образования поперечных связей между макромолекулами каучука [1] с участием вулканизирующего агента, приводящий к формированию трёхмерной сетчатой структуры вулканизата. [1-10]. При серно-ускоренной вулканизации одновременно протекает большое количество параллельных и последовательных реакций, в том числе между каучуком и компонентами вулканизирующей системы: серы, ускорителей и активаторов вулканизации. Образующиеся поперечные связи между цепями каучука определяют физические, химические и механические свойства вулканизата, которые коррелируют с относительным количеством образованных моно-, ди- или полисульфидных связей [11, 12].

В работах Догадкина Б. А., Донцова А. А. предложены подходы и описаны закономерности серно-ускоренной вулканизации диеновых каучуков, при которой процесс формирования вулканизационной структуры протекает в несколько стадий.

На первой стадии происходит взаимодействие компонентов вулканизирующей группы: серы (S<sub>x</sub>), ускорителя вулканизации (Уск) и активаторов (Ме, Жк) друг с другом с образованием активного соединения, взаимодействующего с каучуком - действительного агента вулканизации (ДАВ):

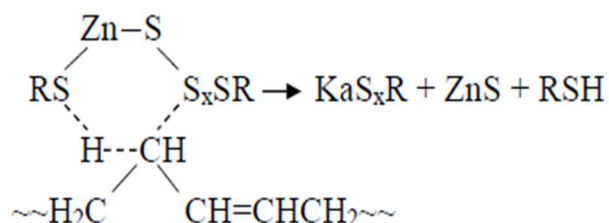


Точную структуру ДАВ определить достаточно сложно, т.к. она зависит от типа химических веществ и протекающих реакций, а также от образующихся промежуточных комплексов, которые индивидуальны для различных классов ускорителей.

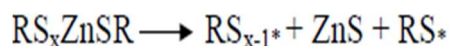
На второй стадии при взаимодействии ДАВ с каучуком, в макромолекулах по двойной связи или α-метиленовой группе образуются активные продукты присоединения – «подвески», представляющие собой полисульфидные цепочки

с радикалом ускорителя на конце. Предлагаются [10] разные механизмы взаимодействия компонентов вулканизирующей группы: ионный и радикальный.

Ионная реакция:

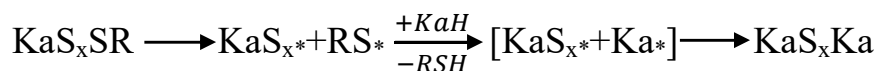


Радикальная реакция:



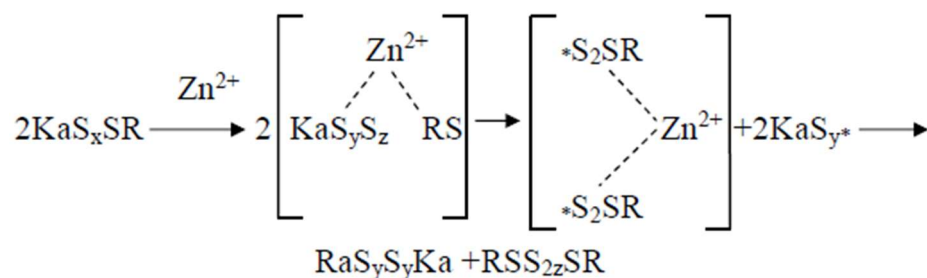
Отмечается, что с каучуком реагирует не свободная сера, а активные частицы (фрагменты ускорителя). Образование подвесков происходит на поверхности активатора или внутри мицелл, образованных оксидом металла и жирной кислоты. Кроме того, установлено, что полисульфидные радикалы  $\text{RSS}_x$ , в отличие от  $\text{RS}$ , малоактивны и не способны реагировать с молекулой каучука, но способны участвовать в реакциях рекомбинации с полимерными радикалами, образуя активные подвески.

Третьей стадией является взаимодействие подвесков между собой или с активными группами в макромолекуле каучука с образованием первичных поперечных связей. При этом, преобладающими становятся межмолекулярные реакции, приводящие к эффективному сшиванию:

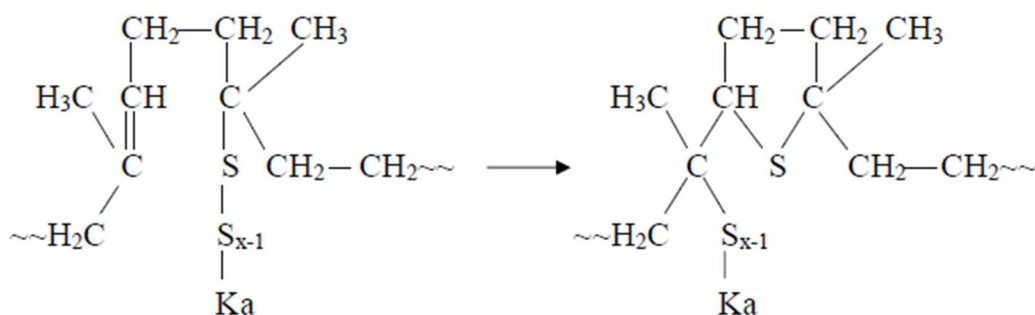


Протекающие реакции являются гетерогенными, т.к. каучук неполярный, а подвески проявляют полярность и сохраняют связь с полярной мицеллой ДАВ, стабилизированной стеаратом цинка или с поверхностью активатора-оксида цинка. Обычно активаторы вулканизации обеспечивают концентрационный и каталитический эффект. Установлено, что полисульфидные цепочки вступают в координационное взаимодействие с атомами цинка на поверхности частиц

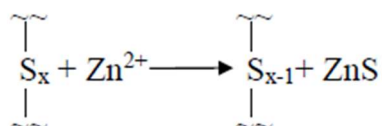
вблизи друг друга с одновременным уменьшением числа атомов серы в поперечных связях и последующей регенерацией частиц ДАВ:



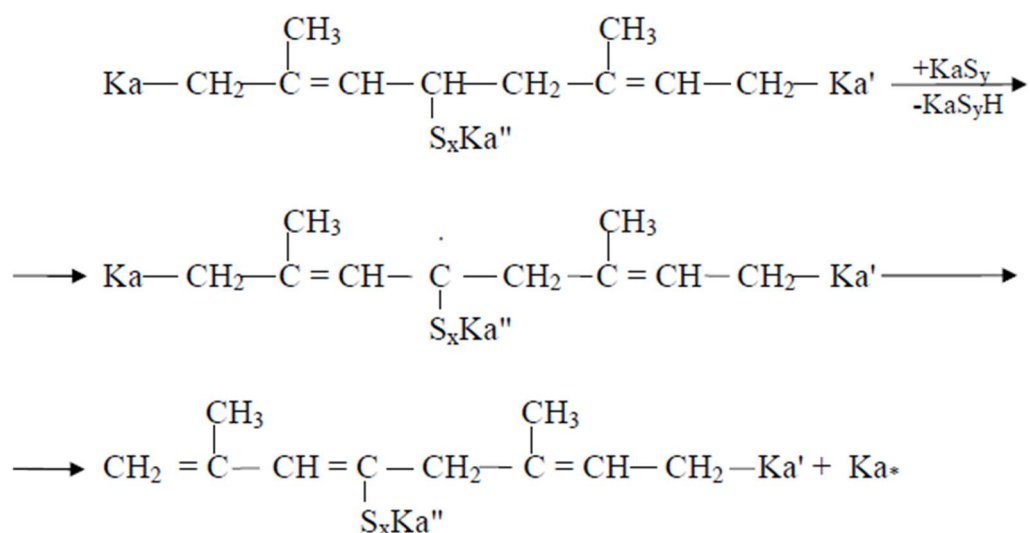
На четвёртой стадии происходят реакции перегруппировки и уменьшения степени сульфидности первичных поперечных связей и завершение формирования вулканизационной структуры. Под действием теплового движения и гомогенных реакций первичные полисульфидные связи перераспределяются по объёму каучуковой фазы с превращением в ди-, моносульфидные связи и образуют внутримолекулярные циклические структуры с одновременным расходом двойных связей каучука.



Активаторы вулканизации (оксиды металла) или его жирные соли взаимодействуют с полисульфидными группировками, уменьшая степень сульфидности поперечных связей с образованием сульфида цинка.



Одновременно могут происходить реакции реверсии, которые возникают из-за распада полисульфидных связей и повышенной температуры вулканизации. При наличии  $-\text{SH}$  группы, связанной с атомом серы, может происходить реакция дегидрирования полисульфидными радикалами:



Другими исследователями, которые изучали процесс структурирования эластомеров предложены аналогичные стадии вулканизации. Несмотря на общий характер и основные механизмы реакций структурирования каучука, были предложены различные теории, касающиеся отдельных реакций и типа структуры промежуточных комплексов, образующихся на различных этапах вулканизации [13, 14].

Так, Моррисон и Портер [11], изучая процесс вулканизации в присутствии оксида цинка, стеариновой кислоты и ускорителя вулканизации N-циклогесил-2-бензотиазолсульфенамида (сульфенамид Ц), предложили разделить реакцию на 5 последовательных этапов (рис. 1.1): 1 – образование активного ускорительного комплекса при реакции между ZnO, стеариновой кислотой [15, 16] и ускорителем; 2 – реакция активного ускорительного комплекса с серой и получением активного сульфурлирующего агента [17]; 3 – взаимодействие активного сульфурлирующего агента с цепями каучука и последовательным образованием промежуточных сшивок; 4 – взаимодействие промежуточных сшивок с макромолекулами каучука [18, 19]. 5 – снижение полисульфидности

поперечных связей между каучуковыми цепями путём их разложения в сторону более коротких серных поперечных связей.

|                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                             |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Ускоритель + Активатор<br>↓<br>Активный ускорительный комплекс            | $\text{ZnO} + 2\text{StH} + 2 \text{ (2-mercaptobenzothiazole)} \rightarrow \text{ (2-mercaptobenzothiazole)}\text{-S-Zn-S- (2-mercaptobenzothiazole)} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{St} + 2 \text{ H}_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ |
| $\text{S}_x$ или донор серы<br>↓<br>Активный сульфорирующий агент         | $\text{ (2-mercaptobenzothiazole)}\text{-S-Zn-S- (2-mercaptobenzothiazole)} + \text{S}_8 \rightarrow \text{ (2-mercaptobenzothiazole)}\text{-S-Zn-S}_x\text{-S- (2-mercaptobenzothiazole)}$                                                 |
| $\text{RH}$<br>↓<br>Промежуточные сшивки ( $\text{RS}_x\text{X}$ )        | $\text{ (2-mercaptobenzothiazole)}\text{-S-Zn-S}_x\text{-S- (2-mercaptobenzothiazole)} + \text{RH} \rightarrow \text{ (2-mercaptobenzothiazole)}\text{-S-S}_x\text{-R} + \text{ (2-mercaptobenzothiazole)}\text{-S-}$                       |
| Образование<br>полисульфидных связей ( $\text{RS}_x\text{R}$ )            | $\text{ (2-mercaptobenzothiazole)}\text{-S-S}_x\text{-R} + \text{R-S-} \rightarrow \text{R-S}_x\text{-R} + \text{ (2-mercaptobenzothiazole)}\text{-S-}$                                                                                     |
| Уменьшение<br>сульфидности<br>↓<br>Образование вулканизационной структуры | $\text{R-S}_x\text{-R} \rightarrow \text{R-S}_y\text{-R} + \text{S}_y$                                                                                                                                                                      |

Рис. 1.1 Схема реакций вулканизации в присутствии ускорителя Сульфенамид Ц [11]

## 1.2 Роль активаторов вулканизации в формировании структуры и свойств эластомеров

Роль активаторов вулканизации в реакциях сшивания цепей каучука заключается в повышении эффективности действия серы и органических ускорителей вулканизации. В работе [20] рассмотрены вопросы применения в качестве активаторов серноускоренной вулканизации оксидов металлов:  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{ZnO}$ . Они участвуют в образовании действительных агентов вулканизации и в формировании, в ходе сшивания каучука, пространственной структуры с повышенной частотой вулканизационной сетки.

Применение активаторов вулканизации позволяет:

- значительно увеличить скорость сшивания в главном периоде при сохранении и увеличении индукционного периода;
- уменьшить вклад побочных реакций серы, приводящих к модификации цепей полимера;
- увеличить число поперечных связей или эффективность использования серы при одновременном улучшении технических свойств резин;
- снизить степень сульфидности поперечных связей, обеспечить увеличение теплостойкости резин.

Оксиды металлов в процесс вулканизации проявляют каталитическую активность: а именно, влияют на скорость распада ускорителей, которые адсорбируются на их поверхности. Каталитическая активность зависит от структуры, формы и размера частиц активатора.

Установлено [20], что быстрое взаимодействие оксида металла с радикалами ускорителя не всегда является показателем «хорошего» активатора. Так, оксид кадмия активнее оксида цинка на начальной стадии вулканизации, но замедляет скорость вулканизации в главном периоде. Это связано с тем, что адсорбированный ускоритель на поверхности оксидов металлов образует промежуточные соединения, такие как соли ускорителей или сложные сульфурлирующие комплексы. Полагают, что чем активнее оксид металла, тем скорость образования сульфурлирующих комплексов ниже, а прочность промежуточного соединения «ускоритель – MeO» выше. Таким образом, не только скорость адсорбции ускорителя, но и эффективность десорбции сульфурлирующего комплекса влияют на вулканизационный процесс. В резиновой и шинной промышленности основными активаторами является оксид цинка (ZnO), жирные кислоты (обычно стеариновая кислота) и их соли (стеараты).

Изучение механизмов реакций ZnO с компонентами вулканизирующей системы позволит создавать новые высокоэффективные, в том числе со сниженным содержанием Zn, разновидности ингредиентов для резин, а также



решить ряд экологических проблем без потери вулканизационных и упруго-прочностных показателей эластомеров.

Рассматривая на первом этапе вулканизации взаимодействие между ZnO и стеариновой кислотой, установлено что с наибольшей скоростью образуется комплекс «цинк-стеариновая кислота», который может далее реагировать с ускорителями вулканизации [21, 22]. Стеариновая кислота служит для сольubilизации ZnO и генерации ионов  $Zn^{2+}$  [25]. Икеда [23] предположили, что первая реакция между ZnO и стеариновой кислотой с образованием комплекса «Zn-стеариновая кислота», является одним из факторов, который способствует реакции сшивания и увеличению плотности поперечных связей в каучуке.

В работе [24] при изучении вулканизационной структуры изопренового каучука с помощью спектральных методов анализа в сочетании с расчетами по теории функционала плотности, было обнаружено, что окончательная структура вулканизата зависит как от ZnO, так и от количества стеариновой кислоты.

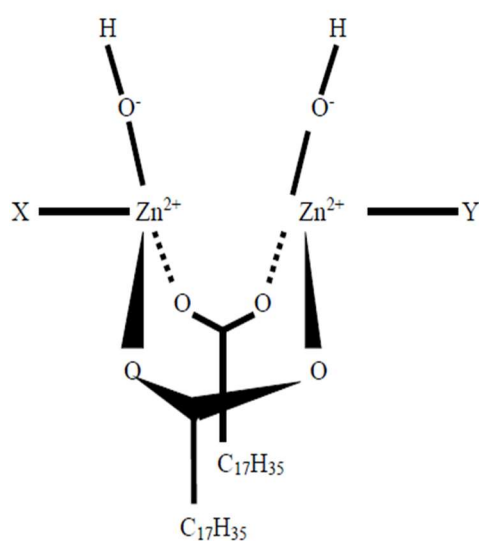


Рис 1.2 Структура двухъядерного типа, соединяющая бидентатный комплекс цинк/стеарат.

Кроме того, была определена структура промежуточного комплекса (рис. 1.2.) [24], образованного между ZnO и стеариновой кислотой состоящая из двухмостиковых бидентатных лигандов стеариновой кислоты, координированных с двумя ионами цинка с молярным соотношением «Zn : стеариновая кислота», равным 1:1. Структура комплекса представляет собой  $(Zn_2(\mu-O_2CC_{17}H_{35})_2)^{2+}(OH)_2 \cdot XY$ , где X и Y - либо два каучуковых сегмента, или молекула воды и один каучуковый сегмент, или две

молекулы воды в качестве лигандов.

Подтверждено [26], что этот бидентатный комплекс «Zn-стеариновая кислота» является промежуточным звеном в последовательных реакциях поперечного сшивания серой и реакциях снижения полисульфидности связей.

На следующих этапах предполагалось, что центры Zn (II) взаимодействуют с ускорителем и серой, с образованием активного сульфурящего комплекса (рис 1.3). [25].

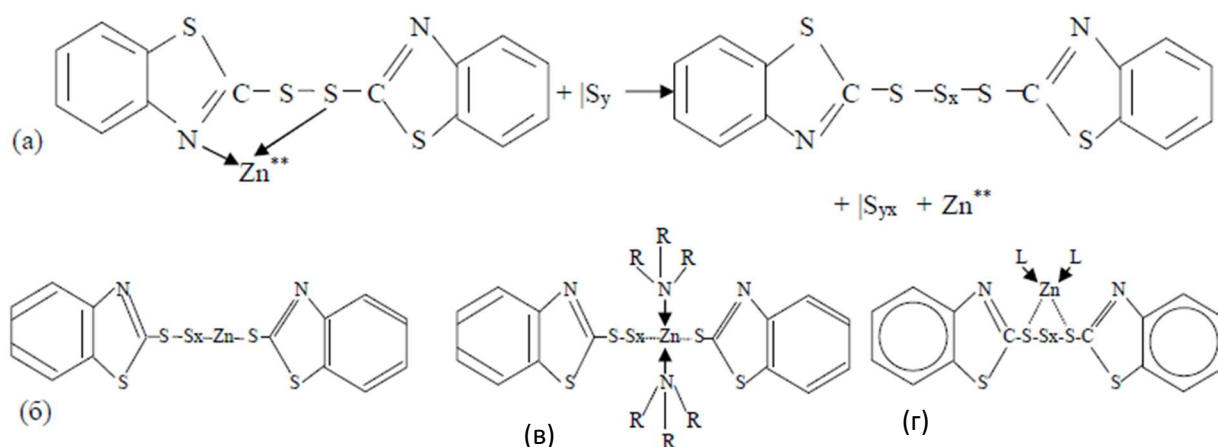


Рис. 1.3 Схема реакций образования сульфурящего комплекса: (а) - активный ускоряющий комплекс цинка, образованный путем координации ускорителя и активного сульфурящего комплекса (IS-y) – ионизированная форма серы; (б) - структура активного сульфурящего комплекса с атомом цинка, ковалентно связанная с полисульфидной цепью; (в) - стабилизация комплекса аминлигандами; (г) - структура активного сульфурящего комплекса с координационной связью между атомом цинка и полисульфидной цепью.

На рис. 1.3 (а) показан пример комплекса «Zn-ускоритель», который образуется между ионами  $Zn^{2+}$  и ускорителем MTBS, предложенный Кораном [15].

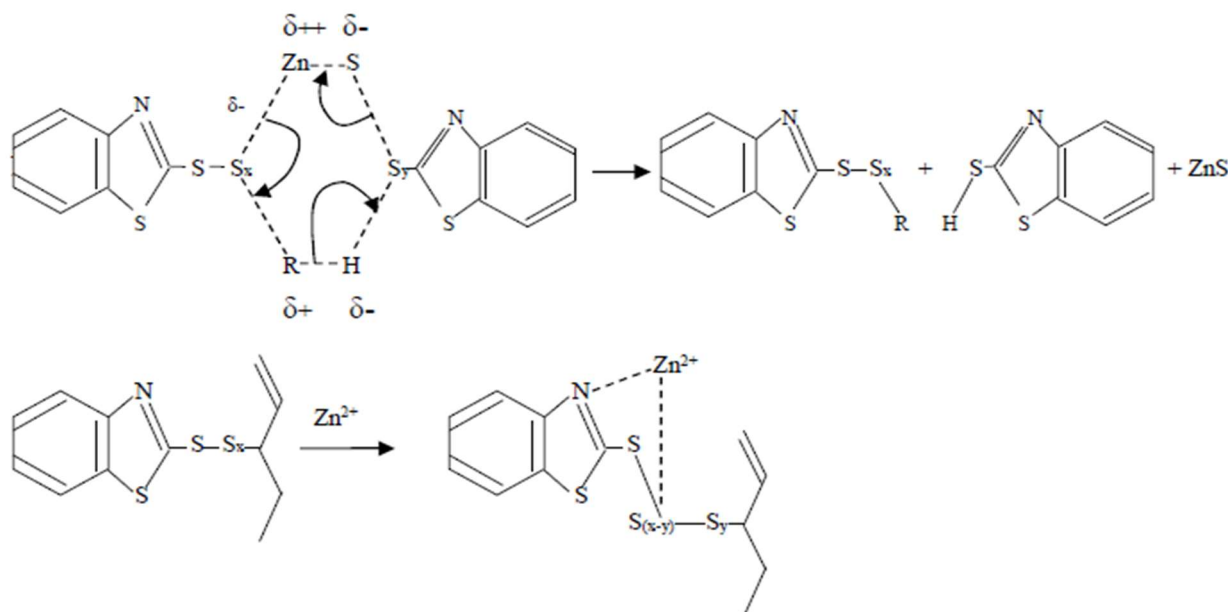
В данной реакции Zn ведет себя как кислота Льюиса, т.е. способствует разрыву связи S-C и облегчает протекание реакции между серой и ускорителем и, таким образом, обеспечивает образование активного сульфурящего комплекса. Авторы [27] подтвердили, что ZnO способствует раскрытию серных колец, увеличивая доступность серы.

Органические боковые группы в активных сульфурящих комплексах зависят от типа ускорителя.

Предполагается, что возможная структура активного сульфурящего комплекса включает Zn (II) как часть полисульфидной цепи с образованием ковалентной связи с атомами серы (рис. 1.3, б) [25]. Возможна и координация цинка с другими лигандами в виде аминогрупп (высвобождаемых из ускорителей в виде сульфенамидов) или карбоксилатных групп (например, из стеариновой кислоты). Более вероятной является структура, предполагающая координационную связь между полисульфидной цепью и центром Zn (II), которая стабилизируется присутствием дополнительных лигандов.

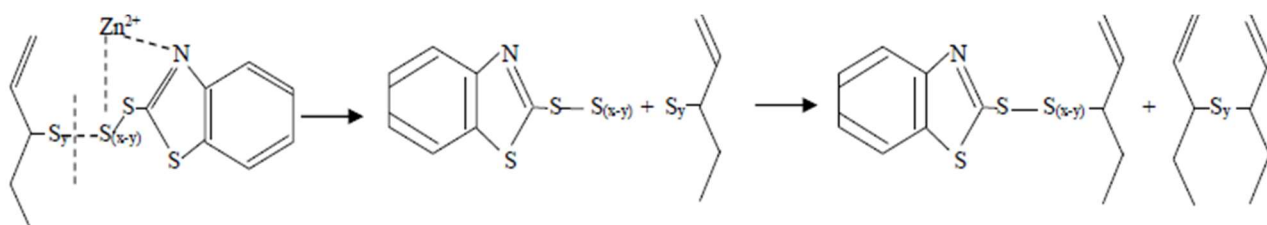
Отмечается роль оксида цинка при взаимодействии сульфурящего комплекса с каучуком. Экспериментальные данные показали, что ZnO влияет на кинетику вулканизации, а именно на индукционный период при серно-ускоренной вулканизации, т.к. предполагается, что последняя реакция сшивания протекает только после предшествующих стадий образования активных сульфурящих комплексов.

Коран [15-16] предложил механизм превращения предшественников сшивания в конечные сшитые продукты, который включает реакцию предшественников сшивки с другой каучуковой цепью после разрыва связи сера-сера в присутствии центров  $Zn^{2+}$ :



При изучении вулканизации ускоренной сульфенамидом, цинк координируется с азотом бензотиазольной группы и с атомом серы

полисульфидной цепи, ослабляет связь S-S между фрагментом ускорителя и атомом серы у цепи каучука. Поэтому при дальнейшем взаимодействии с другими полимерными цепями образуется сшитая структура с более низкой степенью сульфидности:



При отсутствии  $Zn^{2+}$  сульфидность сшитой структуры будет выше, т.к. более лабильная связь S-S будет та, которая находится ближе всего к молекуле ускорителя.

После образования сшитой структуры центры  $Zn^{2+}$  также могут участвовать в снижении сульфидности, образовавшихся серных мостиков [28]. Как правило, связи S-S имеют тенденцию к разложению при термической обработке, и при дальнейшем взаимодействии с ионами цинка образуются их сульфиды. [29]

Таким образом, ионы  $Zn^{2+}$ , образующиеся из ZnO, играют основную роль на всех последующих этапах процесса вулканизации, участвуя в образовании активных промежуточных комплексов, а также способствуют достижению более высокой плотности сшивки вулканизатов.

На сегодняшний день для резиновой промышленности ограничено выпускают различные марки оксида цинка и композиционные активаторы, отличающиеся высокой доступностью и реакционной способностью по отношению к компонентам вулканизирующей системы.

Ведутся работы по следующим направлениям [26]:

- синтез наноразмерных частиц ZnO с большой удельной поверхностью и способностью к диспергированию;

- получение комплексов  $Zn(II)$ , способствующих непосредственному взаимодействию с ускорителями вулканизации и образованию сульфурлирующих промежуточных комплексов;
- нанесение наночастиц  $ZnO$  на поверхности различных носителей или синтез двухфункционального наполнителя  $ZnO/SiO_2$ , одновременно действующего как армирующий наполнитель и активатор;
- разработка активирующих систем, которые позволяют увеличить доступность поверхности цинка путём введения ионов  $Zn^{2+}$  в пористые материалы (например, глины).

Применение разрабатываемых активаторов способно улучшить физико-механические показатели резин одновременно при сниженном содержании или полной замене обычных цинковых белил.

Использование мелкодисперсных компонентов в эластомерных смесях с большой удельной поверхностью позволяет увеличить площадь контакта и межфазное взаимодействие между частицей и цепями каучука. Известно, что добавление нанонаполнителей к эластомерным смесям улучшает механические свойства вулканизатов, такие как их прочность при растяжении, относительное удлинение, а также термическую стабильность [30]. Из-за своей высокой поверхностной энергии, наночастицы проявляют тенденцию к агломерации в эластомере и плохому диспергированию [31]. Агломерация снижает усиливающий эффект нанонаполнителей или активность получаемых активаторов в процессе сшивания и приводит к ухудшению механических свойств вулканизата.

В работах [32, 33] получены наночастицы ZnO (рис. 1.4) полиэдрической и сферической формы, агрегирующие в одном измерении в стержневидные формы. Средний размер наночастиц составлял от 400 до 600 нм в длину и толщину - 50 нм. Синтез проводили методом гомогенного осаждения и прокаливания полученных наночастиц. При интенсивном перемешивании смешивали 1,0 М

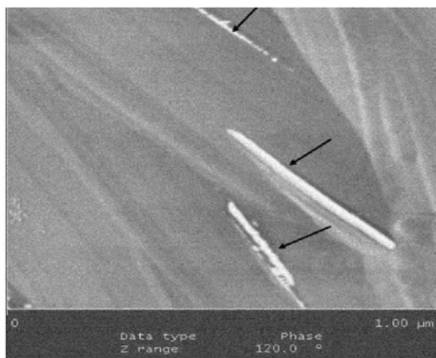


Рис. 1.4 АСМ снимок нано-ZnO

растворы  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  в водоспиртовой смеси с молярным соотношением 1:2. Исследование подтвердило, что полученные наночастицы ZnO улучшают вулканизационные свойства, при этом отмечается более высокий максимальный крутящий момент с незначительным уменьшением оптимального времени вулканизации и времени подвулканизации. Методом набухания было установлено увеличение плотности сшивания. Динамический механический анализ (ДМА) показал незначительное увеличение температуры стеклования. Механические свойства также улучшались. Увеличение условной прочности при разрыве было выше на 20%, относительное удлинение при разрыве возрастало на 20%, модуль при 300% удлинении - на 30% для вулканизата с наночастицами ZnO по сравнению с вулканизатом, содержащим активатор ZnO со средним размером частиц 0,12–2,2 мкм.

Исследовано влияние размера частиц ZnO на плотность поперечного сшивания, и упруго-прочностные свойства после термоокислительного старения вулканизатов на основе натурального каучука. Структуру сшивок определяли путём селективного разложения ди- и полисульфидов в растворителях. Так, полисульфидные сшивки разлагались в присутствии 2-пропанола и пиперидина, дисульфидные сшивки растворяли в гексантиоле и пиперидине, моносulfидные связи не подвергались разложению. Установлено, что при использовании наночастиц ZnO общая плотность сшивок возрастала, и в ходе вулканизации образцов образовывалось большее количество моно- и дисульфидных сшивок по отношению к полисульфидным. Отмечалось

Исследовано влияние размера частиц ZnO на плотность поперечного сшивания, и упруго-прочностные свойства после термоокислительного старения вулканизатов на основе натурального каучука. Структуру сшивок определяли путём селективного разложения ди- и полисульфидов в растворителях. Так, полисульфидные сшивки разлагались в присутствии 2-пропанола и пиперидина, дисульфидные сшивки растворяли в гексантиоле и пиперидине, моносulfидные связи не подвергались разложению. Установлено, что при использовании наночастиц ZnO общая плотность сшивок возрастала, и в ходе вулканизации образцов образовывалось большее количество моно- и дисульфидных сшивок по отношению к полисульфидным. Отмечалось

увеличение механической прочности у образцов с наночастицами, что по мнению авторов [34], связано с высокой удельной поверхностью частиц. При исследовании термоокислительной стабильности вулканизатов в образцах с нано-ZnO плотность поперечных сшивок снизилась только на 9,7% в течение первых 4 дней старения, в то время как в системе с микро-ZnO – на 22,5%.

Согласно данным рисунка 1.5, содержание полисульфидных сшивок снижалось в течении первых двух дней. Наблюдалось значительное увеличение дисульфидных сшивок у образцов с микрочастицами ZnO, что свидетельствует о разложении содержащихся дисульфидных сшивок. В образцах с наночастицами количество полисульфидных сшивок изменялось незначительно. Таким образом, система с нано-ZnO, в целом, является более термически стабильной.

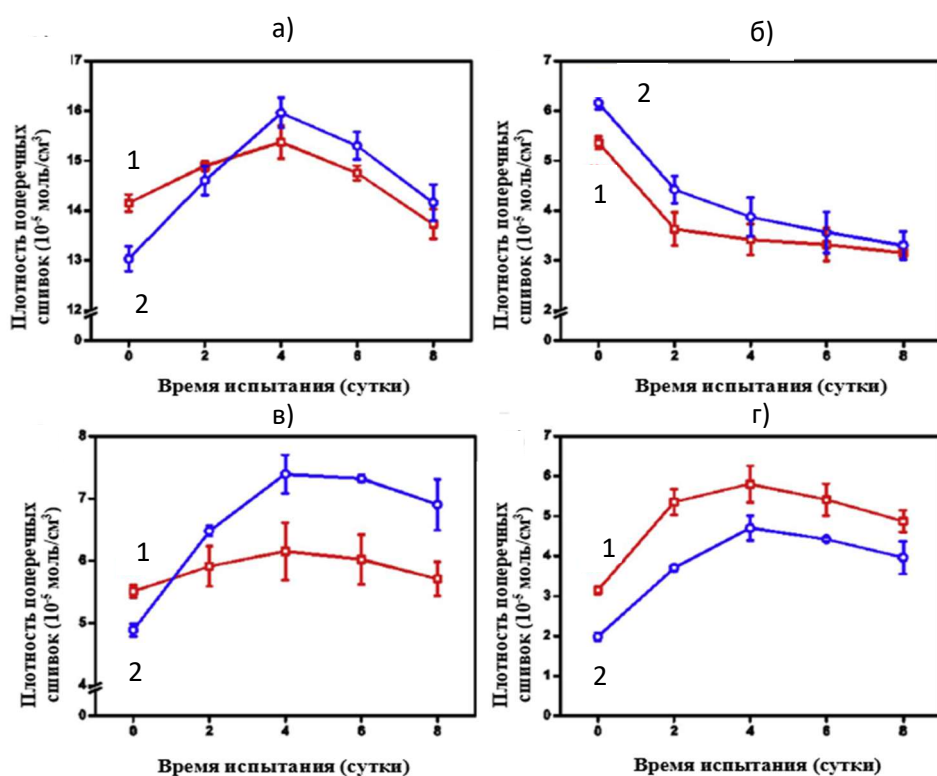


Рисунок 1. 5 Зависимости плотности поперечных сшивок вулканизатов на основе натурального каучука в присутствии активатора вулканизации 1 -наоно-Zn и 2- микро-ZnO от времени испытания: а - общая плотность поперечных сшивок; б - полисульфидные сшивки; в – дисульфидные сшивки; г – моносουλфидные сшивки.

Авторами [35] были синтезированы наночастицы ZnO хлорида цинка и хитозана: 5% раствор  $ZnCl_2$  в уксусной кислоте смешивали с 1% раствором



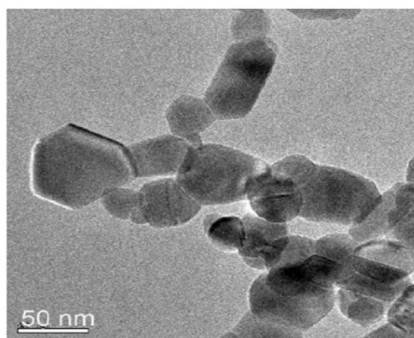


Рис. 1.6 Снимок ПЭМВР агломерата nano-ZnO

хитозана в уксусной кислоте, перемешивали в течение 21 ч и добавляли 5% NaOH в стехиометрическом количестве. Образовавшийся белый гелеобразный осадок  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  отфильтровали, промывали водой для удаления непрореагировавшего хитозана и других побочных продуктов, сушили при 60 °С и прокаливали при 550°С в течение 4 часов в муфельной печи для получения nano-ZnO. Получены частицы с размером 20–90 нм и площадью поверхности 9,56 м<sup>2</sup>/ г. Отмечено, что площадь поверхности nano-ZnO и микро-ZnO была мала из-за агломерации наночастиц (рис. 1.6).

Обнаружено, что вулканизат с 0,5 масс. ч. nano-ZnO на 100 масс. ч. каучука показал сниженные значения оптимума вулканизации ( $\tau_{90}$ ) и очень высокую скорость вулканизации по сравнению с 5 масс. ч. обычного микро-ZnO. Таким образом, микро-ZnO можно успешно заменить на nano-ZnO для ускорения процесса серной вулканизации натурального каучука и получения вулканизатов с более высокими показателями свойств, чем у стандартных резин. По мнению авторов, применение наноразмерных частиц позволит сократить затраты на производство резиновых изделий и уменьшить загрязнение окружающей среды из-за снижения избытка ZnO в рецептурах резиновых смесей.

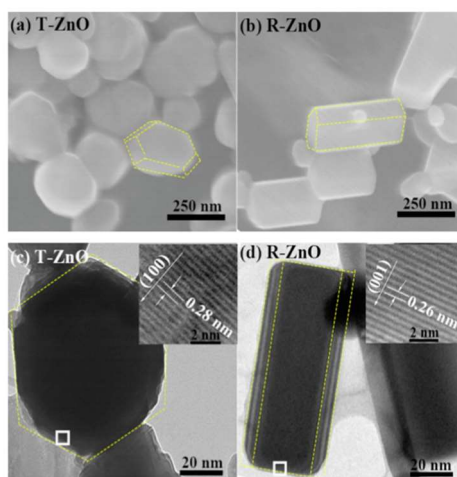


Рис. 1.7 Изображения СЭМ (а, б) и ПЭМ-изображения (с, d) T-ZnO и R-ZnO. ВРПЭМ (вставка с и d) ZnO выделена белой прямоугольной рамкой в с и d.

В работе [36] представлены результаты исследования влияния наночастиц ZnO в форме многогранных кристаллов (рис. 1.7) на эффективность вулканизации: призматической пластины (T-ZnO) и призматического стержня (R-ZnO), имеющие примерно одинаковый размер частиц и удельную поверхность. Установлено, что смеси на основе бутадиен-стирольного каучука (SBR) с R-ZnO, обладают более высокой



плотностью сшивки и лучшими механическими свойствами, чем композиты с T-ZnO. Кроме того, подтверждена более высокая скорость вулканизации так как R-ZnO, с более открытой гранью кристалла имеет лучшую вулканизационную активность. Измерения дифракции рентгеновских лучей и рентгеновской фотолюминесцентной спектроскопии показали, что большее количество Zn экспонируется на поверхности кристалла T-ZnO, но меньше свободных ионов  $Zn^{2+}$  образуется в смеси. В R-ZnO грани способствуют образованию большего количества свободных ионов  $Zn^{2+}$ . По данным ДМА температура стеклования R-ZnO ниже чем у T-ZnO:  $-36^{\circ}\text{C}$  и  $-33^{\circ}\text{C}$ , соответственно.

Рой и соавторы [37] изучали влияние нано-ZnO, синтезированного золь-гель методом, и обнаружили, что добавление 0,5 ч. нано-ZnO в натуральный каучук вызывает снижение оптимума вулканизации и повышает скорость вулканизации по сравнению с образцами на основе стандартных, содержащих 5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука цинковых белил. Кроме того, наблюдалось улучшение механических свойств вулканизатов натурального каучука из-за большей площади поверхности нано-ZnO.

Для лучшего диспергирования и распределения активатора вулканизации в каучуке в работах [38- 40] предложена модификация поверхности нано ZnO. Модификацию проводили стеариновой кислотой и бис-[3-(триэтоксисилил)пропил]тетрасульфидом (Si-69). Нано-ZnO, обработанный Si-69, вызывает значительное улучшение многих свойств, таких как максимальный крутящий момент по данным реометрии, показателей модулей, условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве, степени сшивки вулканизатов на основе бутадиен-стирольного каучука по сравнению с обычным ZnO и немодифицированными или обработанным стеариновой кислотой нано-ZnO. Термогравиметрический анализ показывает, что обработанный Si-69 нано-ZnO обеспечивает лучшую термическую стабильность, чем необработанный или обработанный стеариновой кислотой нано-ZnO в вулканизатах. Морфологическое исследование указывает на равномерную дисперсию нано-ZnO, обработанного Si-69, в матрице каучука, и

этот факт объясняет лучшие механические свойства и термическую стабильность вулканизатов. Поэтому модифицированный Si-69 нано-ZnO может эффективно применяться в качестве активатора вулканизации для снижения содержания ZnO в резинах, что приведёт, как к снижению стоимости резин, так и к снижению частичного выщелачивания цинка в окружающую среду в процессе эксплуатации резинового изделия.

Согласно данным Nieuwenhuizen [41, 42], поверхность ZnO действует как центр каталитической реакции, активируя и адсорбируя компоненты вулканизирующей системы. Частицы ускорителей, серы и жирных кислот диффундируют через полимерную матрицу и адсорбируются на поверхности оксида цинка, образуя промежуточные комплексы. С этой точки зрения наиболее важным параметром является дисперсия ZnO в матрице эластомера.

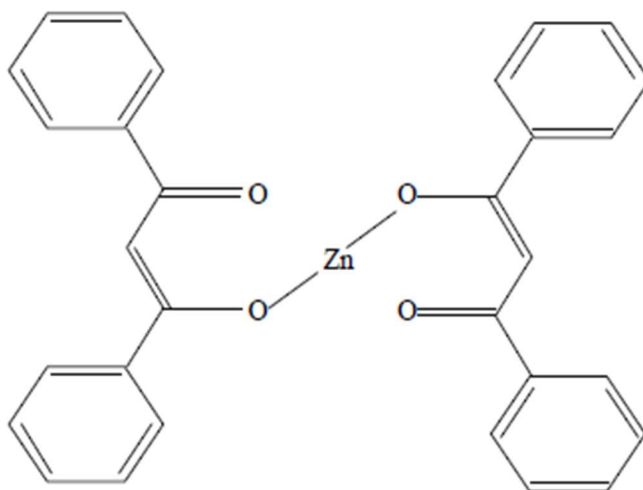
Нанопорошки имеют высокую поверхностную энергию, что приводит к агломерации частиц в процессе смешения и плохому диспергированию в полимерных матрицах, и, соответственно, к снижению эксплуатационных свойств вулканизатов. Поверхностная энергия наночастиц оксида цинка зависит от: удельной площади поверхности, морфологии и размера частиц ZnO [43].

Методом обратной газовой хроматографии определена энтальпия и энтропия адсорбции, а также способность оксидов цинка к донорно-акцепторным взаимодействиям. И установлено, что сферические частицы хуже диспергируются в полимерной матрице, чем со структурой в виде нитей или снежинок. Чтобы улучшить дисперсию наночастиц ZnO в эластомерных матрицах, поверхность модифицировали ненасыщенными органическими кислотами. Модификация метиленбутандиовой кислотой позволила снизить дисперсионную составляющую  $D$  поверхностной энергии с 121,8 до 51,9 мДж/м<sup>2</sup>. Учитывая поверхностную энергию эластомеров (около 30–50 мДж / м<sup>2</sup> [44]), частицы модифицированного ZnO должны диспергироваться в эластомере более однородно, чем частицы немодифицированного активатора.

Катионы цинка реагируют с ускорителями вулканизации с образованием активных комплексов «цинк-ускоритель», но из-за кристаллической структуры

оксида цинка ионы  $Zn^{2+}$  находятся внутри кристаллов и не имеют доступ к компонентам системы, поэтому для улучшения вулканизационных параметров, необходимо увеличить их доступность. Применение химически активных форм цинка – комплексных соединений, позволяет не только обеспечить доступность, но и сократить количество цинковых белил в резиновых смесях.

В качестве новых активаторов вулканизации серы использованы хелаты цинка с 1,3-дикетонами, а также ацетилацетонат цинка:



Применение хелатов цинка привело к более высокой скорости вулканизации по сравнению с  $ZnO$ , несмотря на то, что содержание ионов цинка было в шесть раз меньше. Отмечено, что плотность поперечных сшивок при использовании хелатных соединений цинка ниже, чем у стандартных резин и наблюдалось незначительное снижение модуля при растяжении на 300%. Авторы [41] пришли к выводу, что комплексы цинка являются хорошими заменителями  $ZnO$  в качестве активаторов серной вулканизации без какого-либо отрицательного воздействия на скорость сшивания и физические свойства вулканизатов.

В работе [45] исследованы свойства натурального и бутадиен-стирольного каучуков при использовании в качестве активаторов вулканизации наночастиц  $ZnO$  размером до 5 нм и площадью поверхности  $\sim 40,3 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для предотвращения агломерации наночастиц использовали октиламин. Лиганды октиламина эффективно формируют однородную дисперсию наночастиц  $ZnO$ , снижают взаимодействие друг с другом и, тем самым, предотвращают их агрегацию. При

исследовании вулканизационных свойств резиновых смесей установлено, что применение модифицированного ZnO обуславливает снижение времени оптимума вулканизации, особенно при сниженном содержании - 0,5 масс.ч., но отмечается снижение максимального крутящего момента. Значения прочности при растяжении и удлинения при разрыве для образцов с модифицированными наночастицами ZnO при его дозировании от 0,5 до 5,0 масс. ч. были выше, чем у вулканизатов с обычным ZnO. Это объясняется лучшим диспергированием ZnO с меньшим размером частиц в полимерной матрице, что приводит к увеличению плотности сшивки.

Так [46], были получены комплексы стеарата цинка, цинк-*м*-глицерината, 2-этилгексаноата цинка, бората цинка, а также изучено влияние продукта взаимодействия ускорителя вулканизации, стеариновой кислоты и ZnO на свойства вулканизатов. Установлено, что *м*-глицеринат цинка является хорошей заменой ZnO в качестве активатора вулканизации серой каучука ЭПДМ и БСК, не оказывает отрицательного влияния на вулканизационные свойства резиновых смесей на их основе и значительно улучшает термическую стабильность вулканизатов. Цинк-2-этилгексаноат и стеарат цинка могут применяться в качестве альтернативы ZnO, хотя стеарат цинка значительно менее эффективен, чем комбинации ZnO и стеариновой кислоты при их раздельном введении в резиновую смесь. Различия в активности этих соединений могут быть связаны с стабильностью комплексов цинка: комплексы с более прочными координационными связями могут иметь меньшую тенденцию к образованию промежуточных, активных сульфурствующих вулканизационных соединений, «цинк-ускоритель». Кроме того, на активность комплексов цинка может влиять основность лигандов или стерические затруднения, вызываемые заместителями.

В работах Moresco и соавторов приведены результаты исследований по поиску более экологически чистых компонентов для замены ZnO и стеариновой кислоты в резиновых смесях: изучена возможность применения растительного масла для получения активатора вулканизации на его основе и применения в рецептуре протектора шин с низким содержанием ZnO. Исследование физико-

химических свойств продукта показали, что он имеет типичную структуру ароматического карбоксилата цинка. Анализ свойств резиновых смесей и вулканизатов показали, что комплекс цинка природного происхождения можно использовать вместо ZnO без ухудшения реометрических и физико-механических свойств вулканизатов, при этом достигалось снижение содержания цинка на 75% по сравнению со стандартной рецептурой, которая содержит 5 масс. ч. ZnO на 100 масс. ч. каучука. Кроме того, растительное масло проявляет свойства не только активатора вулканизации, но и мягчителя.

Тем не менее, ZnO микронного размера по-прежнему является наиболее широко используемым активатором в резиновой промышленности, главным образом потому, что наночастицы, хелаты ZnO синтезируются в лабораториях и на опытных предприятиях, а разработка крупномасштабных методов синтеза и производства - являются трудоёмкими и дорогостоящими. Перспективным методом замены ZnO является использование наполнителей, поверхность которых химически модифицирована цинкосодержащими соединениями.

Коллективом учёных [48] получено соединение ( $\text{ZnO-g-SiO}_2$ ) методом осаждения ацетата цинка на пористую поверхность  $\text{SiO}_2$ , причём 1 г компонента содержит 23 масс. % ZnO. Полученное соединение хорошо диспергировалось, и частицы не образовывали агломераты в резиновых смесях. Изучение вулканизационных свойств резиновых смесей на основе натурального каучука  $\text{ZnO-g-SiO}_2$  показало улучшение скорости вулканизации по сравнению с резиновой смесью, содержащей наночастицы ZnO, оптимум вулканизации сокращался на 61,2%. Показатель относительного удлинения при разрыве также был снижен, что свидетельствует об образовании более развитой системы поперечных сшивок в присутствии данного активатора вулканизации. Кроме того, отмечена роль  $\text{SiO}_2$  как армирующего наполнителя, в присутствии которого возрастали прочностные показатели вулканизатов.

### 1.3 Обоснование целесообразности применения минералов с развитой поверхностью для улучшения технических свойств эластомеров

Бентонитовые глины находят широкое применение в различных отраслях промышленности: в строительстве, в качестве гидроизоляционного материала и добавки к цементным растворам; химической промышленности в качестве носителя и сорбентов при производстве катализаторов; бурении – для приготовления буровых растворов, смазки и охлаждения буровых головок, при промывке скважин от шлама в горизонтальном и вертикальном бурениях; металлургии; сельском хозяйстве; бумажной промышленности; а также при захоронении радиоактивных отходов.

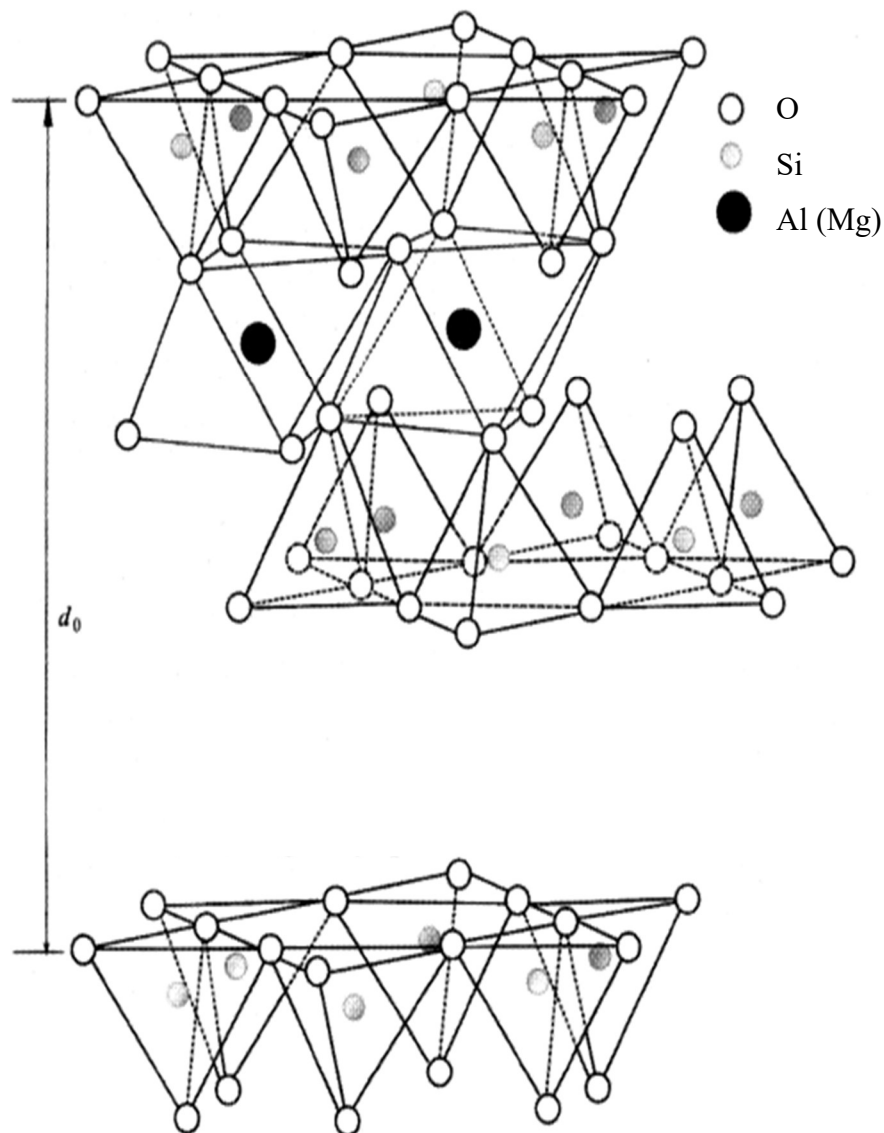


Рис. 1.8 Кристаллическая структура смектита - основы бентонита

Одним из перспективных направлений является использование бентонита в полимерной промышленности в качестве наполнителя, сокомпонента вулканизирующих систем или модификатора [50, 52- 61].

В бентонитовых глинах породообразующим компонентом является монтмориллонит (> 60-70%), входящий в группу смектитов, в состав бентонитов входят различные примеси такие как кварц, полевошпат, кальцит, и другие минералы [51].

Кристаллическая структура смектитов представлена гидратированными алюмосиликатами, которые состоят из двух тетраэдрических и расположенной между ними одной октаэдрической сетки (рис. 1.10). В слое, за счёт изоморфных замещений в составе октаэдрических и тетраэдрических сеток, формируется отрицательный заряд, который компенсируется межслоевыми катионами и обеспечивает высокие сорбционные свойства бентонитовых глин [62]. Высокая способность монтмориллонита к сорбции катионов и органических веществ объясняется преимущественной локализацией заряда в составе октаэдрических сеток.

Бентонитовые глины классифицируют по типу катиона, находящегося в составе межслоевого комплекса монтмориллонита: щелочные ( $\text{Na}^+$ ), щелочноземельные ( $\text{Ca}^{2+}$ ;  $\text{Mg}^{2+}$ ). Бентониты щелочного типа в сравнении с бентонитами щелочноземельного типа имеют лучшие технологические свойства, так как ионы щелочных металлов имеют более высокий потенциал гидратации [63]. В результате набухание Na-монтмориллонитов значительно выше, чем Ca-монтмориллонитов. Также на свойства бентонитов оказывает влияние локализация заряда.

Способность бентонитов к сорбции зависит от наличия заряда в тетраэдрической сетке: небольшая его доля приводит к снижению сорбционной способности. На сорбционные показатели также влияет и показатель средней величины заряда слоя – снижение сорбционной емкости наблюдается при увеличении или излишнем снижении величины заряда слоя.

Благодаря особенностям структуры монтмориллонита, бентониты всё чаще применяют в качестве модификатора полимерных композиций, которые приобретают улучшенные технологические и новые эксплуатационные свойства при их использовании.

В работах [64, 76-80], исследованы свойства резин, наполненных монтмориллонит содержащими глинами, модифицированными различными добавками, отличающимися степенью гидрофильности. Авторами установлено ускоряющее действие на серную вулканизацию модифицированной органоглины и показано, что гидрофобизация поверхности глины позволяет улучшить её диспергирование и способствует образованию сетчатой структуры в резиновой смеси. Сетка, образованная наполнителем, препятствует быстрой диффузии ускорителей вулканизации к участкам цепей каучука, тем самым увеличивается индукционный период вулканизации. Более гидрофильные глины не образуют сетчатой структуры в массе каучука, и не препятствуют диффузии ускорителей. Такие глины способствуют образованию комплексов между серой, цинком и амином, а также приводят к снижению энергии активации вулканизации.

Авторами [65] проведены исследования по замене наполнителя диоксида кремния (белой сажи) на модифицированную солями четвертичного аммония монтмориллонитовую глину, в резинах на основе натурального каучука содержание составило 4 масс. ч. органоглины на 100 масс. ч. каучука. Механические показатели резин с исследуемым наполнителем были лучше, чем у эталонной резиновой смеси с диоксидом кремния (50 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука). Авторы связывают полученные результаты с более лучшим диспергированием и сильным взаимодействием между поверхностью бентонита и каучука, т.к. боковые поверхности слоёв бентонита могут соединяться с цепями эластомера в двух измерениях, замедляя и препятствуя распространению дефектов и трещин при деформации. Кроме того, после теплового старения исследуемые образцы имели незначительно сниженные физико-механические показатели. Было предположено, что сложная структура, образующаяся в



каучуковой матрице – сетка бентонита, препятствует поглощению кислорода при термоокислительной деструкции полимера. В вулканизатах отмечалось снижение количества поперечных сшивок. Применение модернизированной органоглины позволило снизить в 12,5 раз содержание наполнителя без потери свойств. [66-68]

Авторами [69] установлено, что интеркаляция или расслоение силикатных слоёв бентонита позволяет улучшить его диспергирование в эластомере. Для достижения наилучшей интеркаляции и совместимости с полимером, бентонит модифицируют, заменяя промежуточные катионы щелочных металлов на катионы алкиламмония, фосфония или сульфония. Модификация позволяет преобразовать внутреннюю гидрофильную поверхность глины в гидрофобную, а также увеличивать расстояние между слоями. Таким образом, полимерная цепь способна легко диффундировать в межслоевое пространство бентонита [66].

В работах [69, 70] представлены результаты исследования кинетики вулканизации фторэластомеров, наполненных модифицированными и немодифицированными монтмориллонитсодержащими бентонитами. Так, изучая кинетику вулканизации, было установлено, что в резиновых смесях с органоглиной энергия активации вулканизации снижена по сравнению с образцами, содержащими немодифицированную глину, увеличены значения минимального и максимального крутящего момента, а также скорость вулканизации. По мнению авторов, снижение скорости вулканизации происходит за счёт адсорбции не модифицированными бентонитами ускорителя, делая его недоступным для реакции сшивания цепей каучука.

Установлено, что на процесс вулканизации особенно влияет природа бентонита, её модификация в расплаве позволяет снизить энергозатраты на процесс вулканизации за счёт увеличения скорости вулканизации.

В работе [71] исследовано влияние бентонита на кинетику вулканизации резин, на основе натурального каучука. Анализ кривых вулканизации показал, что немодифицированная бентонитовая глина практически не оказывает влияния на скорость процесса. Вероятно, это связано с плохой совместимостью, так как

натуральный каучук неполярный. Модифицированная глина ведет себя как эффективный агент вулканизации, увеличивающий скорость. Кроме того, авторами работы было установлено, что при совмещении модифицированной глины с сажей, плотность сшивания возрастает по сравнению с использованием только технического углерода в качестве наполнителя.

Модифицированные бентониты диметил-ди(гидрогенизированным жиром) алкиламмониевой солью и октадециламином были испытаны в резиновых смесях и получены физико-механические и вулканизационные свойства резиновых смесей и вулканизатов [72]. По результатам исследования структуры модифицированной глины на рентгеновском дифрактометре, установлено что модифицированная глина характеризуется более интеркалированной структурой, чем немодифицированная, что способствует внедрению в межслоевое пространство большего количества цепей полимера. Отмечено, что при совместном использовании модифицированного бентонита и технического углерода, частицы бентонита могут приводить к нарушению сетки: «наполнитель-наполнитель», внедряясь между ними. Это подтверждается, данными о снижении эффекта Пейна с 160 кПа до 120 кПа при добавлении даже 1 масс. ч бентонита.

Процесс интеркаляции слоёв монтмориллонита происходит в присутствии жирных насыщенных и ненасыщенных кислот. В работе [73], показано что при модификации бентонита пальмитиновой ( $C_{16}$ ), стеариновой ( $C_{18}$ ), эйказановой кислотой ( $C_{20}$ ) и бегеновой (докозановой) кислотой ( $C_{22}$ ) возникает линейная корреляция межслоевого расстояния минерала от числа атомов жирной кислоты (рис. 1.9): с увеличением длины алкильной цепи кислоты расстояние между пластинками минерала увеличивалось.

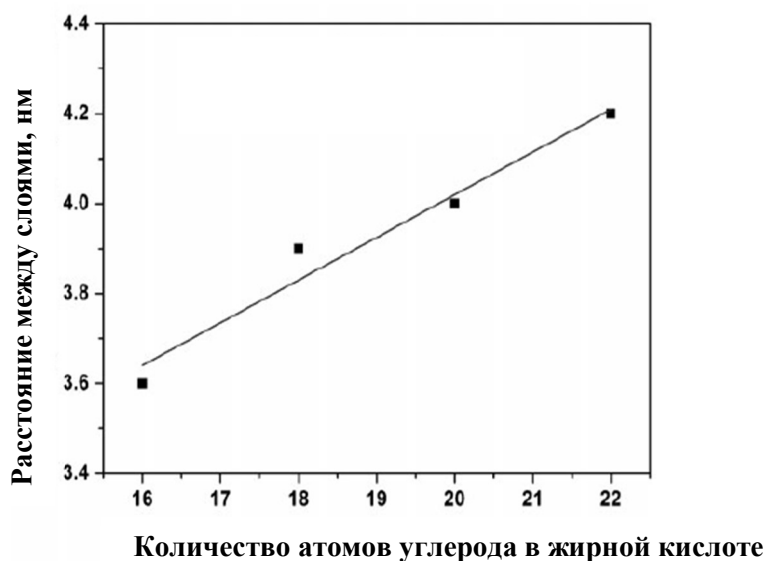


Рис. 1.9 Зависимость межслоевого расстояния модифицированного бентонита от числа атомов жирной кислоты

Межслойное расстояние для модифицированных глин составило 3,6, 3,95, 4,1 и 4,2 нм для  $C_{16}$ ,  $C_{18}$ ,  $C_{20}$  и  $C_{22}$ , соответственно. Для глины, не содержащей жирную кислоту, межслоевое расстояние составило 2,98 нм. Модификация бентонита жирными кислотами с длинными цепями также положительно влияли на вулканизационные и физико-механические показатели резин. Глины, интеркалированные докановой кислотой ( $C_{22}H_{44}O_2$ ) проявляли лучшие свойства: прочность при разрыве составляла 30 МПа/см<sup>2</sup>, энергия активации вулканизации – 69,9 кДж/моль, тем не менее плотность поперечных связей у резин, содержащих бентонит, модифицированный стеариновой кислотой, превышала на 7% показателей аналогов.

Модифицированный стеариновой кислотой бентонит испытан в каучуках различных марок: бутадиеновом, натуральном, этилен-пропиленовом, бутадиен-стирольном, бутилкаучуке, хлопреновом, бутадиен-нитрильном каучуках [74]. Установлено, что в интеркалированных слоях монтмориллонита жирными кислотами не только улучшается взаимопроникновение цепей полимера в минеральный наполнитель, но и образуется новая поверхность, участвующая в сшивании каучука. Межслоевое пространство может служить местом адсорбции агентов вулканизации, таких как сера, ускорителей вулканизации, а также оксида

цинка и протекание дальнейших реакций образования трёхмерной структуры эластомера. Новая поверхность способствует увеличению плотности сшивания, за счёт взаимодействия цепей каучука с поверхностью минерала согласно схеме, представленной на рисунке 1.10.

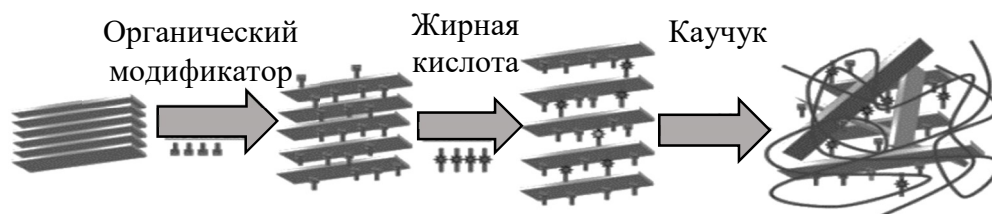


Рис. 1.10 Схема взаимодействия цепей каучука с модифицированной поверхностью монтмориллонита

было установлено, что применение сплава бентонита со стеариновой кислотой улучшило физико-механические свойства таких неполярных каучуков, как СКЭПТ, НК, бутилкаучук. Так, прочность при растяжении резин увеличилась на 87%, модуль при 50% удлинения - на 76%, и в целом улучшились показатели динамических испытаний.

Создание новых композиционных агентов вулканизации полифункционального действия направлено на сокращение компонентов в рецептуре резиновых смесей, достижение синергетического эффекта, улучшение технологических и технических показателей резин, а также на обеспечение безопасных условий труда и снижение нагрузки на окружающую среду.

На основе бентонитовых глин разработан новый композиционный активатор вулканизации с повышенной доступностью ионов цинка [75]. Цинкосодержащий композиционный материал получен путём катионообменной реакции между ионами, содержащимися в природном бентоните: кальция, магния, калия или натрия, а также их смесей на ионы цинка. Для того чтобы достичь максимального значения катионообменной способности бентонитовой глины, предварительно её обрабатывали кислотой: кипятили в 20% растворе HCl в течении 4 ч. на установке с обратным холодильником. Ионы, содержащиеся в глине, в процессе обработки заменялись ионами водорода, в итоге получали насыщенный водородом бентонит. Авторами отмечался недостаток данного

метода: потери глинистого материала в ходе его обработки кислотой. Раствор кислоты нейтрализовали 25% раствором NaOH до pH 6,7-7. Пробу насыщенного водородом бентонита отфильтровывали и промывали в дистиллированной воде до полного удаления ионов  $\text{Cl}^-$ . Далее через водородсодержащую глину пропускали 1 М раствор  $\text{ZnCl}_2$ . Полученный продукт промывали до полного удаления  $\text{Cl}^-$  и высушивали. Установлено, что содержание Mg, Ca, и Fe в глине снизилось, а Zn возросло с 0,01 до 4,33%.

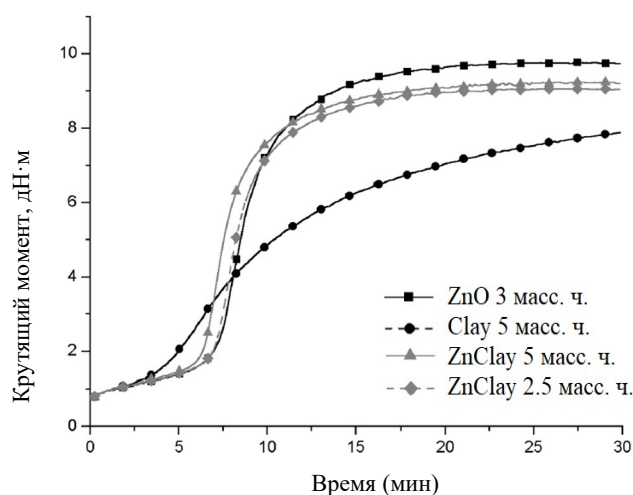


Рис. 1.11 Реометрические кривые вулканизации в присутствии различных активаторов вулканизации, где ZnO – оксид цинка, Clay – бентонит, ZnClay – бентонит модифицированный цинком.

Полученный цинк содержащий бентонит в количестве 5 и 2,5 масс. ч. вводили в резиновые смеси на основе бутадиен-стирольного каучука, в качестве эталона использовали 3 масс. ч. цинковых белил на 100 масс. ч. каучука и немодифицированный бентонит. В ходе процесса изучения основных физико-механических и вулканизационных свойств резиновых смесей и вулканизатов установлено, что «чистый» бентонит не участвует в реакциях серно-

ускоренной вулканизации, и не проявляет свойства активатора процесса. В то время как реометрические кривые цинк содержащей глины были сопоставимы с кривой для резиновой смеси с стандартным активатором вулканизации ZnO (рис. 1.11). Таким образом применение нового продукта позволило снизить содержание цинка в 10-20 раз, без ухудшения свойств резиновых изделий.

#### 1.4 Применение математического моделирования при прогнозировании свойств эластомеров

При производстве резинотехнических изделий и автомобильных шин, удовлетворяющих всё возрастающим требованиям эксплуатации важно не только обеспечить качество изделий на всех этапах технологического процесса от изготовления резиновых смесей до завершающей стадии – вулканизации, но и прогнозировать поведение и свойства получаемых полуфабрикатов, без проведения научно исследовательских и опытно конструкторских работ, при помощи методов математическим моделированием. Современное производство резиновых изделий представляет собой сложную химико-технологическую систему (ХТС).

Использование методов математического планирования эксперимента и моделирования процессов ХТС позволяет сократить затраты на разработку рецептур, количество проводимых экспериментов, прогнозировать поведение резиновых смесей и резин на всех этапах производства и выявлять синергетические эффекты компонентов, создавать материалы с новыми свойствами. [81]

Одним из таких инструментов является планирование эксперимента с использованием симплекс-решетчатых планов Шеффе [82] Построение и использование таких планов позволяет изучать такие системы, где сумма долей компонентов постоянна, и разрабатывать математические модели, связывающие состав смеси с её свойствами.

$$\begin{aligned} x_1 + x_2 + \dots + x_q &= 1 \\ 0 \leq x_i &\leq 1, \end{aligned} \quad (1.1),$$

где  $x_i$  – каждый компонент системы;  $q$  – число компонентов.

Квадратичная модель для трехкомпонентной смеси имеет вид:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (1.2),$$

где  $\beta_i$  - коэффициенты, отражающие вклад компонентов и их взаимодействий [83].

Авторами [84] изучены свойства синтезированных на основе дивинилового каучука и псевдонаполнителем самоармирующихся полиуретанов. Использование метода симплекс планирования позволило выбрать область оптимального состава и выявить зависимость модуля, предела прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве от размера частиц, а также от метода синтеза.

В работе [85] при использовании метода программного моделирования реологических свойств, наполненных дисперсными частицами полимерных композитов синтезированы и получены образцы трёхмерносшитого эластомерного композита. Использование симплекс планирования позволило установить влияние фракционного состава диоксида кремния на энергию механического разрушения и подобрать оптимальную рецептуру нового материала.

Авторами работы [86], проведена оптимизация трёхкомпонентного полимерно-битумного вяжущего методом симплекс планирования. Установлена закономерность влияния технических параметров продукта от содержания каждого из компонентов – полимерного модификатора и нефтеполимерной смолы. Полученные поверхности функций отклика и полиномы третьего порядка позволили прогнозировать свойства вяжущего и разрабатывать новые составы в зависимости от требуемых эксплуатационных характеристик.

В работе [87] проведено исследование влияния различных высокоактивных наполнителей на физико-механические показатели полиуретановой композиции. Эксперимент проведён с применением метода симплекс планирования. По полученным данным построены поверхности функций отклика основных свойств от состава композиций и получены уравнения регрессий, связывающие входные и выходные параметры. Установлено влияние каждого из компонентов на свойства получаемых композиций, что позволило сделать вывод о возможном применении нового композита в оборудовании радиосвязи и изделиях специального назначения.

Использование компьютерного моделирования в сложных ХТС на основе зависимости «структура – свойство – техническая функция» является актуальной задачей. Особо острой является проблема прогнозирования влияния различных факторов на физико-химические, технологические и вулканизационные свойства резиновых смесей. Так, в работах [88, 89] проведён анализ таких факторов, которые послужили основой для разработки методики многокритериального подбора оптимальных составов рецептур резиновых смесей с учётом их молекулярной структуры.

Дальнейшее развитие этого подхода отражено в публикациях [90- 92], где предложен алгоритм оценки технологической эффективности низкомолекулярных модификаторов полимерных композитов. В работе [93] предложено комбинирование методов молекулярной динамики и метода Монте-Карло для комплексного анализа структурно-функциональных взаимосвязей в эластомерах.

Актуальным является применение машинного обучения и искусственного интеллекта для изучения и прогнозирования механических свойств материалов сложных композиций с нелинейными характеристиками и получения результатов высокой точности [94-106]. Использование искусственного интеллекта позволит создавать адаптивную систему оптимизации рецептур, учитывающую многомерные зависимости между составом, технологическими параметрами и функциональными свойствами материалов.

В работе [107] подробно изучена возможность управления различными ХТС с помощью обученных нейронных сетей, которые аппроксимируют поведение управляемого объекта, работающего в динамическом режиме. На выходе нейронная сеть подаёт нормированное значение управляющего сигнала со средним квадратичным отклонением не более 0,05.

Авторами работ [108] выявлены этапы технологического процесса изготовления резиновых изделий авиационной техники и установлены стадии, которые оказывают наибольшее влияние на качество РТИ. При оценке реометрических параметров на каждой стадии оценивали состояние резиновых



смесей с помощью трёхслойного персептрона с 4 входами. Разработанная методика позволила контролировать состояние резиновых смесей с допустимым уровнем квадратичного отклонения расчётных показателей.

В работе [109] спрогнозированы механические свойства резины на основе бутадиен-нитрильного каучука с помощью нейросетевого моделирования. Искусственная нейронная сеть отличалась автоматически настраиваемыми коэффициентами инерции, самонастраивающимся обучением и оптимизацией количества нейронов.

### Выводы из литературного обзора

1. На основе анализа литературных источников установлено, что в процессе структурирования эластомеров серной-ускорительной группой важное значение имеет выбор активаторов вулканизации - обычно это оксиды металлов II группы, которые проявляют по отношению к ней каталитическое действие. Определены основные требования к активатору вулканизации, такие как: способность образовывать свободные ионы, адсорбировать на своей поверхности ускоритель вулканизации, а также десорбировать образованный сульфуррующий комплекс, и как следствие – обеспечивать высокую плотность вулканизационной сетки эластомера. В резиновой промышленности применяют в качестве активатора вулканизации оксид цинка (технический продукт цинковые белила различных марок), удовлетворяющий данным требованиям, и обеспечивающий не только высокую реакционную способность в реакциях структурирования, но и способствующий формированию оптимального комплекса эксплуатационных свойств эластомера.

2. На сегодняшний день актуальными являются исследования, направленные на разработку технических способов снижения в резиновых изделиях содержания оксида цинка, который имеет достаточно высокую стоимость и является небезопасным для человека и окружающей среды. На основе анализа мирового опыта применения различных компонентов в составе вулканизационной группы и современных тенденций развития

рецептуростроения эластомеров сделан вывод о технологических решениях, способствующих повышению активности оксида цинка при снижении его количества в рецептурах резиновых смесей.

3. Одним из путей решения данной проблемы, а также улучшения диспергирования оксида цинка в резиновых смесях является применение тонкодисперсных наполнителей с развитой удельной поверхностью и слоистой структурой, например – бентонитовых глин. Однако, в настоящее время недостаточно изучены механизмы их взаимодействия с оксидом цинка, активаторами вулканизации и другими компонентами, а также их роль в структурировании резин.

4. Важное значение в формировании эффективной пространственной структуры вулканизата и обеспечении высоких технических свойств эластомеров имеют механизмы взаимодействия компонентов вулканизирующей группы между собой и другими ингредиентами рецептуры резин. Поэтому необходимо выявлять особенности протекания реакций между ускорителями различных классов и активаторами вулканизации, влияние размеров частиц компонентов на характер гетерогенных реакций, протекающих в процессе вулканизации.

5. При создании многокомпонентных систем из комбинаций индивидуальных веществ для установления влияния концентрации последних на свойства получаемых эластомеров широко применяют математические методы прогнозирования свойств и корректировки состава. Для прогнозирования с высокой точностью и воспроизводимостью, в частности, при создании новых композиций активаторов вулканизации, необходимо использовать математические методы планирования эксперимента и моделирования, в том числе с использованием нейросетевого подхода. В связи с этим в экспериментальной части диссертационной работы для обоснования типа и концентрации компонентов композиционного активатора вулканизации использованы методы математического планирования эксперимента и нейросетевого моделирования.

## Глава 2. Объекты и методы исследования

При разработке новых функциональных добавок к резиновым смесям необходимо тщательно подходить к выбору методов и объектов исследования, которые должны обеспечивать высокую достоверность получаемых экспериментальных результатов, а также их воспроизводимость. Немаловажен системный подход к планированию эксперимента и этапам его проведения. Экспериментальная часть работы выполнена в соответствии с планом:

1. Выбор и обоснование компонентов комплексного активатора вулканизации (АВ-к): минерального носителя, жирно-кислотной составляющей, основы - оксида цинка. Определение основных физико-химических параметров, влияющих на процесс получения АВ-к.

2. Определение оптимального состава и подбор режима получения АВ-к с использованием планирования эксперимента - симплекс-решётчатого плана Шеффе второго порядка.

3. Изучение влияния компонентов АВ-к на вулканизационные и упруго-прочностные свойства модельных резин с получением представительной выборки показателей.

4. Разработка математической модели «состав-свойство» на основе нейросетевого подхода.

5. Изготовление опытно-промышленной партии АВ-к. Исследование влияния выпускной формы на свойства резиновых смесей и вулканизатов, определение возможности применения АВ-к в рецептурах с различными классами ускорителей вулканизации. Апробация АВ-к в промышленных рецептурах резин.

### 2.1 Объекты исследования

Для получения комплексного активатора вулканизации АВ-к использовали: оксид цинка (цинковые белила разных марок), стеариновую кислоту марки Т-32, в качестве минеральных носителей слоистые

алюмосиликаты (бентониты разных марок) или кремнезёмы со сферической формой частиц (диатомит, белую сажу)

Бентонит – природный алюмосиликат, основным компонентом которого является минерал монтмориллонит. Бентонитовые глины широко применяются в производстве резины в качестве наполнителя. За счёт развитой слоистой структуры он способен адсорбировать компоненты вулканизирующей группы, улучшать технологичность резиновых смесей, а также увеличивать динамические показатели и термостойкость резин. В работе использовали бентонит марки П1Т<sub>2</sub>, месторождения «Журавское» Воронежской области, бентониты месторождения «Зырянское» Курганской области: П1Т<sub>1</sub>А ПБМА, ПБМБ, ПБМВ, ПББ.

Различия в свойствах применяемых бентонитов отражены в обозначении марок по ГОСТ 28177-89 [110], например в шифрах: П1Т<sub>1</sub>А, П1Т<sub>2</sub> где П – прочная, 1- высокосвязующая, Т1- высокоустойчива, Т2-среднеустойчивая, А- активированная; и ТУ 39-0147001-105-93 [111], в шифрах ПБМА, ПБМБ, ПБМВ, ПББ где ПБ- порошок бентонитовый, М- модифицирующая добавка, А, Б, В – индекс отражающий деление глин по выходу раствора. Технические характеристики применяемых бентонитов представлены в таблицах 2.1-2.2

Таблица 2.1 – Технические характеристики бентонитов марок П1Т<sub>1</sub>А и П1Т<sub>2</sub>А [110]

| №  | Показатели                                                                      | Норма    |
|----|---------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1  | Влажность, %                                                                    | 6,0-10,0 |
| 2  | Водопоглощение, ед, не менее                                                    | 1,5      |
| 3  | Коллоидальность, %, не менее                                                    | 10,0     |
| 4  | Концентрация обменных катионов, мг-экв/100 г сухой глины, не менее              | 30,0     |
| 5  | Массовая доля монтмориллонита, % , не менее                                     | 30,0     |
| 6  | Массовая доля карбонатов в пересчёте на CaCO <sub>3</sub> , % не более          | 10,0     |
| 7  | Массовая доля сульфидной серы, %, не более                                      | 0,3      |
| 8  | Массовая доля железа в пересчёте на Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , % не более | 12,0     |
| 9  | Остаток на сите № 04 К, не более, %                                             | 3,0      |
| 10 | Остаток на сите № 016 К, не более, %                                            | 10,0     |

Таблица 2.2 – Технические характеристики бентонитов марок: ПББ, ПБМА, ПБМБ, ПБМВ [111]

| № | Показатель                                  | Норма |
|---|---------------------------------------------|-------|
| 1 | Массовая доля влаги, %, не более            | 10,0  |
| 2 | Остаток на сите с сеткой № 071, %, не более | 10,0  |

Диатомит (кизельгур) выпускаемый по ТУ 5761-001-59266087-2005 [112] – осадочная порода, основным компонентом которой является диоксид кремния (80-90%), обладает пористой структурой с высокой удельной площадью до 200 м<sup>2</sup>/г, поверхность частиц имеет неправильную игольчатую форму (табл. 2.3).

Таблица 2.3 – Технические характеристики диатомита [112]

| № | Показатели                                              | Норма   |
|---|---------------------------------------------------------|---------|
| 1 | Содержание SiO <sub>2</sub> , %, не менее               | 82,0    |
| 2 | Содержание Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не более | 7,0     |
| 3 | Содержание Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %, не более | 4,0     |
| 4 | Влажность, %                                            | 8,0     |
| 5 | Потери при прокаливании, %                              | 2,5-3,0 |

Белая сажа – осаждённый аморфный диоксид кремния, с дисперсностью частиц от 10 до 150 нм. Используется в резиновой и шинной промышленности как усиливающий наполнитель, повышающий износостойкость и теплостойкость резин. Технические характеристики белой сажи марки БС-120 по ГОСТ 18307-78 [113] представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Технические характеристики белой сажи БС-120 [113]

| № | Показатели                                                        | Норма                |
|---|-------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1 | Внешний вид                                                       | Порошок белого цвета |
| 2 | Массовая доля SiO <sub>2</sub> , %, не более                      | 87,0                 |
| 3 | Массовая доля влаги, %, не более                                  | 6,5                  |
| 4 | Потери в массе при прокаливании, %                                | 3,5-7,0              |
|   | рН водной вытяжки для порошкообразной формы                       | 8,0-9,5              |
| 5 | Насыпная плотность, г/дм <sup>3</sup> (неуплотнённая форма)       | 120-150              |
| 6 | Удельная поверхность по адсорбции фенола, м <sup>2</sup> /г       | 120±20               |
| 7 | Массовая доля остатка на сите продукта с сеткой 014К, %, не более | 0,02                 |

В составе АВ-к использовали стеариновую кислоту марки Т-32 по ГОСТ 6484-96 [114], технические характеристики представлены в табл. 2.5. В эталонных резиновых смесях также применяли данную марку стеариновой кислоты в качестве соактиватора. Стеариновая кислота представляет собой технический продукт на основе смеси стеариновой (50-60%), пальмитиновой кислот (10-25%) и олеиновых кислот (25-35%), получаемый гидролизом природных жиров. Известно [124], что применение стеариновой кислоты обеспечивает улучшение в резиновых смесях их технологических свойств, при смешении каучука с компонентами, стеариновая кислота участвует в образовании действительного агента вулканизации, благодаря своим поверхностно-активным свойствам.

Таблица 2.5 – Технические характеристики стеариновой кислоты Т-32 [114]

| № | Показатель                                     | Норма   |
|---|------------------------------------------------|---------|
| 1 | Йодное число, г I <sub>2</sub> /100,г не более | 32,0    |
| 2 | Массовая доля неомыляемых веществ, %, не более | 0,7     |
| 3 | Температура застывания, °С, не ниже            | 53,0    |
| 4 | Кислотное число, мг КОН/г                      | 192-210 |
| 5 | Число омыления, мг КОН/г                       | 194-213 |
| 6 | Массовая доля золы, %, не более                | 0,02    |
| 7 | Массовая доля влаги, %, не более               | 0,2     |

В качестве активатора вулканизации в эталонных резиновых смесях, а также при получении комплексного активатора использовали цинковые белила производства НПО «Белхим» с разной геометрической поверхностью частиц, следующих марок - БЦ0М - 5,2 м<sup>2</sup>/г (ГОСТ 202-74) [115], БЦ0М Актив-1 - 7,6 м<sup>2</sup>/г, «ЭО-1» - 18,1 м<sup>2</sup>/г технические характеристики которых представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Технические характеристики цинковых белил марок БЦ0М, Актив-1, ЭО-1 [115]

| № | Показатели                                             | Норма      |            |            |
|---|--------------------------------------------------------|------------|------------|------------|
|   |                                                        | БЦ0М       | Актив      | ЭО-1       |
| 1 | Содержание Zn в пересчете на ZnO, %                    | 99,7       | 99,7       | 99,7       |
| 2 | Содержание Pb в пересчёте на PbO, %                    | 0,009      | 0,005      | 0,004      |
| 3 | Содержание металлического цинка, %                     | отсутствие | отсутствие | отсутствие |
| 4 | Содержание веществ, нерастворимых в HCl, %             | 0,005      | 0,005      | 0,002      |
| 5 | Содержание водорастворимых веществ, %                  | 0,05       | 0,03       | 0,03       |
| 6 | Потери массы при прокаливании, %                       | 0,18       | 0,16       | 0,15       |
| 7 | Массовая доля влаги при 105°C, %                       | -          | 0,15       | 0,15       |
| 8 | Удельная геометрическая поверхность, м <sup>2</sup> /г | 5,61       | 7,6        | 18,1       |

Использовали цинковые белила Марки А с удельной поверхностью 4,4 м<sup>2</sup>/г и техническими характеристиками, соответствующими требованиям ТУ 301-10-013-89 (табл. 2.7).

Таблица 2.7 – Технические характеристики цинковых белил марки А [116]

| № | Показатели                                                          | Норма |
|---|---------------------------------------------------------------------|-------|
| 1 | Массовая доля соединений Zn в пересчёте на ZnO в %, не менее        | 98    |
| 2 | Массовая доля соединений Pb в пересчёте на PbO в %, не более        | 0,2   |
| 3 | Массовая доля металлического Zn в % не более                        | 0,04  |
| 4 | Массовая доля веществ нерастворимых в соляной кислоте в %, не более | 0,1   |
| 5 | Массовая доля водорастворимых веществ в %, не более                 | 0,4   |
| 6 | Потеря массы при прокаливании в %, не более                         | 0,3   |
| 7 | Остаток на сите с сеткой № 0063 в %, не более                       | 0,5   |
| 8 | Укрывистость, г/м <sup>2</sup> , не более                           | 140   |

Получаемые АВ-к испытывали в резинах на основе каучука СКИ-3, изготовленных согласно рецептуре, представленной в таблице 2.8. В опытных смесях традиционно применяемую в составе вулканизирующих систем активирующую группу (5 масс. ч. цинковых белил и 2 масс. ч. стеариновой

кислоты) заменяли на 5 масс. ч. активатора АВ-к. При определении параметров синтеза АВ-к и оптимального состава его испытывали в резиновых смесях на основе натурального каучука RSS-1, рецепт представлен в главе 3 (табл. 3.3).

Таблица 2.8 – Рецепт резиновых смесей на основе каучука СКИ-3

| №<br>п/п | Наименование ингредиентов                                  | Содержание масс. ч. |                |
|----------|------------------------------------------------------------|---------------------|----------------|
|          |                                                            | Эталонные резины    | Опытные резины |
| 1        | Каучук СКИ-3                                               | 100,0               | 100,0          |
| 2        | Стеариновая кислота Т-32                                   | 2,0                 | -              |
| 3        | Цинковые белила (БЦОМ или БЦОМ Актив или Марка А или ЭО-1) | 5,0                 | -              |
| 4        | АВ-к на основе разных марок                                | -                   | 5,0            |
| 5        | Технический углерод П-514                                  | 60,0                | 60,0           |
| 6        | Сера природная                                             | 2,0                 | 2,0            |
| 7        | Ускоритель (Сульфенамид Ц или Каптакс или Тиурам Д)        | 1,0                 | 1,0            |

Каучук СКИ-3 получаемый растворной полимеризацией изопрена в присутствии катализатора Циглера-Натта, содержит не менее 96 % *цис*-1,4 звеньев, по ГОСТ 14925–79 [117]. Характеризуется высокой износостойкостью и эластичностью, эффективен в условиях интенсивных динамических нагрузок.

Таблица 2.9 – Технические характеристики каучука СКИ-3 [117]

| №  | Показатель                                                                 | Нормы                   |
|----|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1  | Вязкость по Муни ML 1+4 (100°C), усл. ед.                                  | 65-74                   |
| 2  | Пластичность                                                               | 0,36-0,41               |
| 3  | Эластическое восстановление после определения пластичности, мм, не более:  | 1,7                     |
| 4  | Условная прочность при растяжении, МПа, не менее:<br>при 23°C<br>при 100°C | 30,4<br>21,6            |
| 5  | Относительное удлинение при разрыве, %, не менее                           | 800                     |
| 6  | Массовая доля золы, %, не более                                            | 0,5                     |
| 7  | Массовая доля водорастворимой части золы, %, не более                      | -                       |
| 8  | Массовая доля металлов, %, не более:<br>меди<br>железа<br>титана           | 0,0001<br>0,004<br>0,06 |
| 9  | Потеря массы при сушке, %, не более                                        | 0,6                     |
| 10 | Массовая доля стеариновой кислоты, %                                       | 0,6-1,4                 |



Каучук RSS 1 (рифленый смокед шитс) (ф. pt. perkebunan nusantara IX), Индонезия – натуральный каучук высшего сорта выпускается в форме рифлёных, копчёных листов, отличается высокой чистотой и минимальным содержанием примесей [125]. За счёт высокой эластичности и прочности применяется в рецептурах ответственных резинотехнических изделий и шин.

Таблица 2.10 – Технические характеристики натурального каучука RSS-1

| №  | Показатель                                                 | Нормы |
|----|------------------------------------------------------------|-------|
| 1  | Вязкость по Муни ML 1+4 (100°C), усл. ед.                  | 87    |
| 2  | Пластичность по Карреру, усл. ед.                          | 0,1   |
| 3  | Условная прочность при растяжении, МПа, не менее: при 23°C | 27,2  |
| 4  | Относительное удлинение при разрыве, % не менее            | 800   |
| 5  | Грязь, задержанная на диафрагме 45 микрон, %, не более     | 0,03  |
| 6  | Массовая доля золы, %, не более                            | 0,5   |
| 7  | Потеря массы при сушке, %, не более                        | 0,8   |
| 8  | Содержание азота, %, не более                              | 0,6   |
| 9  | Интервал начальной пластичности по Веллесу, мин, не менее  | 35    |
| 10 | Индекс сохранения пластичности (PRI), мин                  | 60    |
| 11 | Цветность (по шкале Ловибонда), усл. ед, не более          | 6     |

Сера – основной компонент для вулканизации ненасыщенных каучуков, представляя собой мелкодисперсный порошок желтоватого или серо-зеленого оттенка с минимальным содержанием примесей (содержание основного вещества до 99,9%). Сера существует в различных аллотропных модификациях, включая  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\lambda$  и  $\mu$ , однако в резиновой промышленности преимущественно применяют  $\alpha$ - и  $\lambda$ -формы с ромбической кристаллической структурой.

В составе резиновых смесей использовали природную серу ГОСТ 127.1-93 [118].

Таблица 2.11– Технические характеристики серы [120]

| № | Показатель                                                      | Нормы          |
|---|-----------------------------------------------------------------|----------------|
| 1 | Массовая доля серы, %, не менее                                 | 99,98          |
| 2 | Массовая доля золы, %, не более                                 | 0,02           |
| 3 | Массовая доля органических веществ, %, не более                 | 0,01           |
| 4 | Массовая доля кислот в пересчёте на серную кислоту, %, не более | 0,0015         |
| 5 | Массовая доля мышьяка, %, не более                              | 0,0000         |
| 6 | Массовая доля селена, %, не более                               | 0,000          |
| 7 | Массовая доля воды, %, не более                                 | 0,2            |
| 8 | Механические загрязнения                                        | Не допускаются |

В рецептурах резиновых смесей использовали ускорители различных классов:

- 1) N- третбутил-2-бензотиазолилсульфенамид (Сульфенамид Т, TBBS, по ТУ 2491-295-00204168-2001) [119] – ускоритель с длительным периодом и высокой скоростью в главном периоде;
- 2) N-циклогексил-2-бензотиазол (Сульфенамид Ц, CBS по ТУ 113-00-05761637-02-95) [120] – ускоритель с длительным индукционным периодом;
- 3) 2-Меркаптобензтиазол (МВТ, Каптакс ГОСТ 739-74) [121]- ускоритель высокой активности;
- 4) Тетраметилтиурамдисульфид (ТМТД, Тиурам Д ГОСТ 740-76) [122] – ультраускоритель с малым временем индукционного периода, с высокой скоростью вулканизации.

Таблица 2.12 – Технические характеристики ускорителей Сульфенамид Т, Сульфенамид Ц, Каптакс, Тиурам [119-122]

| № | Показатель                                                                    | Сульфенамид Т                         | Сульфенамид Ц                                                                                  | Каптакс                                                               | Тиурам                                               |
|---|-------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 1 | Внешний вид                                                                   | Желтовато-коричневатые мелкие гранулы | Цилиндрические гранулы от светло-кремового до светло-зеленого цвета, агломераты не допускаются | Порошок или цилиндрические гранулы от светло-жёлтого до жёлтого цвета | Порошок или гранулы белого или серовато-белого цвета |
| 2 | Массовая доля пылевидного продукта (просев на сите с сеткой 014К), % не более | -                                     | 3,0                                                                                            | 0,005                                                                 | 0,025                                                |
| 3 | Температура плавления, °С, не ниже                                            | 105                                   | 98,2                                                                                           | 174                                                                   | 145                                                  |
| 4 | Массовая доля золы, %, не более                                               | 0,5                                   | 0,3                                                                                            | 0,2                                                                   | 0,3                                                  |
| 5 | Массовая доля летучих веществ, %, не более                                    |                                       | 0,2                                                                                            | 0,5                                                                   | 0,5                                                  |
| 6 | Механическая прочность гранул, %                                              | -                                     | 0,6-6,0                                                                                        | 0,8-8                                                                 | -                                                    |

Таблица 2.13 – Технические характеристики технического углерода П-514 [123]

| №  | Показатель                                                                 | Норма   |
|----|----------------------------------------------------------------------------|---------|
| 1  | Удельная геометрическая поверхность, м <sup>2</sup> /г                     | 50 – 57 |
| 2  | Йодное число, г/кг                                                         | 43 ± 4  |
| 3  | Абсорбция дибутилфталата, см <sup>3</sup> /100 г                           | 101 ± 4 |
| 4  | рН водной суспензии                                                        | 6 – 8   |
| 5  | Массовая доля потерь при 105°C, %, не более                                | 0,9     |
| 6  | Зольность, %, не более                                                     | 0,45    |
| 7  | Массовая доля общей серы, %, не более                                      | 1,1     |
| 8  | Сопротивление гранул истиранию, %                                          | 87 – 95 |
| 9  | Насыпная плотность гранулированного углерода, кг/м <sup>3</sup> , не менее | 340     |
| 10 | Массовая прочность гранул технического углерода, кг                        | 5 – 25  |

При промышленной апробации опытных активаторов вулканизации в резиновых изделиях и шинах применялись рецептурные карты предприятий.

## 2.2 Методы исследования

Оценку свойств компонентов, применяемых для синтеза нового активатора вулканизации проводили по показателю: содержание золы, потери при прокаливании, фракционный состав, содержание свободной соды, ёмкость катионного обмена (табл. 2.14). Стеараты цинка, образующиеся в процессе синтеза, определяли с помощью ИК-спектроскопии на приборе, Инфралюм ФТ-08 фирмы Lumex. Для получения спектров использовали метод прессования таблеточных образцов (5 мг материала на 500 мг KBr).

Таблица 2.14 – Методы определения показателей компонентов АВ-к

| Обозначение          | Наименование                                                                                                               |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ГОСТ 10398-76        | Реактивы и особо чистые вещества. Комплексометрический метод определения содержания основного вещества                     |
| ГОСТ 19816.4-91      | Каучук и резина. Определение содержания золы                                                                               |
| ГОСТ 25699.7-90      | Ингредиенты резиновой смеси. Технический углерод. Метод определения потерь при нагревании                                  |
| ГОСТ ISO 8511-2013   | Ингредиенты резиновой смеси. Углерод технический. Определение гранулометрического состава                                  |
| ГОСТ 21283-93        | Глина бентонитовая для тонкой и строительной керамики. Методы определения показателя адсорбции и емкости катионного обмена |
| ТУ 39-0147001-105-93 | Глинопорошки для буровых растворов. Определение содержания свободной соды                                                  |

Изготовление резиновых смесей проводилось в лабораторном резиносмесителе РС-01 с тангенциальными четырёхлопастными роторами и объёмом камеры 100 см<sup>3</sup>, и Brabender с объёмом камеры 300 см<sup>3</sup> и в соответствии с разработанным технологическим режимом, приведенным в таблице 2.15.

Таблица 2.15 – Режим изготовления резиновых смесей

| Эталонные смеси          |                        |       | Опытные смеси            |                        |       |
|--------------------------|------------------------|-------|--------------------------|------------------------|-------|
| Наименование операции    | Продолжительность, мин |       | Наименование операции    | Продолжительность, мин |       |
|                          | начало                 | конец |                          | начало                 | конец |
| Пластикация каучука      | 0                      | 4     | Пластикация каучука      | 0                      | 4     |
| Ввод ½ ТУ                | 4                      | 5,5   | Ввод ½ ТУ                | 4                      | 5,5   |
| Ввод стеариновой кислоты | 5,5                    | 7     | Ввод комплексного АВ     | 5,5                    | 7     |
| Ввод оставшейся части ТУ | 7                      | 9     | Ввод оставшейся части ТУ | 7                      | 8     |
| Ввод ZnO                 | 9                      | 10,5  | -                        | -                      | -     |
| Ввод серы и ускорителя   | 10,5                   | 12    | Ввод серы и ускорителя   | 8                      | 9     |
| Итого:                   |                        | 12    | Итого:                   |                        | 9     |

Доработку полученных резиновых смесей осуществляли на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 в течение 3 минут: смеси пропускали два раза в зазоре 0,8 мм, затем увеличивали зазор до 6 мм и пропускали смесь рулоном 6 раз, уменьшая зазор проводили листование смеси до толщины 2 мм. Таким образом, общее время изготовления составило 15 минут - для эталонной и 12 минут - для опытных резиновых смесей.

Для оценки свойств резин в равных условиях режим вулканизации для всех образцов был одинаковым и осуществлялся в вулканизационном гидравлическом прессе с электрическим обогревом плит при 143°C в течение 30 минут.

Для изучения свойств полученных резин проведены исследования в соответствии с методами, приведенными в ГОСТ: исследование упруго-

прочностных показателей резин; определение твердости по Шору А; определение эластичности по отскоку (табл. 2.16).

Таблица 2.16 – Методы испытаний резин

| Обозначение       | Наименование                                                                                       |
|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ГОСТ 269-66       | Резина. Общие требования к проведению физико-механических испытаний                                |
| ГОСТ 270-75       | Резина. Метод определения упруго-прочностных свойств при растяжении                                |
| ГОСТ 263-75       | Резина. Метод определения твердости по Шору А                                                      |
| ГОСТ Р 54547-2011 | Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров |
| ГОСТ 27110-86     | Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба                                     |
| ОСТ 38.05244-81   | Резина. Метод определения содержания свободной серы                                                |

Параметры вулканизационной сетки резин определяли методом равновесного набухания в толуоле [126]. Образцы резины нарезали размером 5×5×2 мм погружали в растворитель на 24 ч при комнатной температуре. Затем образцы извлекали из растворителя, обмывали в эфире и определяли вес образцов с точностью ±0,001 г. Образцы высушивали до постоянной массы.

Равновесную степень набухания, исследуемого вулканизата рассчитывали по формуле:

$$Q_{\text{рсн}} = \frac{\rho_{\text{к}}}{\rho_{\text{р}}} \cdot \frac{m_{\text{н}} \cdot m_{\text{с}}}{m_{\text{с}} \cdot F}$$

где  $\rho_{\text{к}}$ ,  $\rho_{\text{р}}$  – плотности каучука и растворителя, соответственно, г/см<sup>3</sup>;  $m_{\text{н}}$ ,  $m_{\text{с}}$  – масса набухшего образца и масса образца после сушки, соответственно, г;  $F$  – относительное содержание углеводорода каучука в образце, определяется по формуле:

$$F = \frac{M_{\text{к}}}{\sum M_{\text{и}}}$$

где  $M_{\text{к}}$  – навеска каучука в образце по рецепту, масс. ч.;  $\sum M_{\text{и}}$  – суммарная масса ингредиентов по рецепту, масс. ч.

Молекулярную массу участка цепи каучука между узлами пространственной сетки данного вулканизата рассчитывали по формуле:

$$M_c = \frac{-\rho_k \cdot V_p \cdot \left( \sqrt[3]{v_{\text{равн}}} - \frac{v_{\text{равн}}}{2} \right)}{\mu \cdot v_{\text{равн}}^2 + v_{\text{равн}} + \ln(1 - v_{\text{равн}})}$$

где  $V_p$  – мольный объём растворителя, см<sup>3</sup>/моль;  $\mu$  – параметр взаимодействия полимер–растворитель (константа Хаггинса);  $v_{\text{равн}}$  – объёмная доля полимера в состоянии равновесия, вычисляется по формуле:

$$v_{\text{равн}} = \frac{1}{1 + Q_{\text{рсн}}}$$

Эффективную концентрацию поперечных связей вулканизата рассчитывали по формуле:

$$N_3 = \frac{\rho_k \cdot N_A}{2 \cdot M_c}$$

где  $N_A$  – постоянная Авогадро,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

### 2.3 Методы математического моделирования и обработки результатов эксперимента

Для определения оптимального состава АВ-к использовали математический метод планирования эксперимента – симплекс решетчатое планирование второго порядка Шеффе. Планирование и обработку результатов эксперимента, с получением уравнений регрессии и поверхностей функции отклика, осуществляли в программном пакете STATISTICA.

Расчёт констант скорости и определение кинетических параметров вулканизации по уточнённой модели Корана осуществляли в программном пакете «Vulcanization 1.0».

Для разработки уточнённой математической модели «состав - свойство» вулканизатов использовали нейросетевой подход – многослойный персептрон с

функцией активации отдельных нейронов в сочетании с регрессионным анализом статистических данных. Многослойный персептрон позволяет решать обратную задачу, при которой известна зависимость «вход-выход» и получить зависимость «выход-вход» при нелинейной зависимости с несколькими входами. Таким образом, по полученным экспериментальным данным обучающей выборки модель позволяет получать оптимальный состав активатора АВ-к с помощью многократной оптимизации.

### Глава 3 Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В первой главе подробно рассмотрены подходы к созданию альтернативных оксиду цинка активаторов вулканизации каучуков [127-138], а также пути снижения его в резинах. Особое внимание уделено применению в рецептурах резиновых смесей оксида цинка с большой удельной поверхностью, а также модифицированных солями цинка инертных минеральных носителей.

Согласно теории индукционного периода [6-10, 15] в процессе вулканизации на поверхности частиц оксида цинка адсорбируются ускорители вулканизации, вторичные активаторы - жирные кислоты и вулканизирующий агент - сера с образованием действительных агентов вулканизации (ДАВ), а образовавшаяся цинковая соль стеариновой кислоты, как поверхностно-активное вещество, способствует равномерному распределению ДАВ в каучуковой матрице. За счёт своей гидрофильной поверхности оксид цинка при резиносмешении плохо распределяется в каучуке, агломерируется и таким образом не весь участвует в реакциях образования ДАВ. Поэтому при производстве резиновых изделий в их рецептуру вводят большее количество  $ZnO$ , чем необходимо для образования сшитой структуры эластомера.

Одним из достаточно эффективных решений данной проблемы может являться применение премиксов - комплексных активаторов вулканизации, что позволяет более рационально расходовать  $ZnO$ . Применение комплексных активаторов вулканизации в виде сплава, полученного из смеси индивидуальных компонентов, препятствует агломерации и, в тоже время, обеспечивает доступность его поверхности для адсорбции компонентов вулканизирующей группы. Это способствует более равномерному распределению образующихся поперечных связей, улучшению технологических свойств резиновых смесей при переработке и обеспечивает высокий уровень технических свойств резиновых изделий. Таким образом достигается более эффективное расходование  $ZnO$ , а низкое содержание его в АВ-к позволяет снизить содержание экологически небезопасного  $ZnO$  в резиновых изделиях.



### 3.1 Обоснование выбора минерального носителя для получения комплексного активатора вулканизации

В настоящее время в резиновой промышленности в качестве активаторов вулканизации широко применяются оксиды металлов, в том числе и  $ZnO$ , проявляющих свою каталитическую активность по отношению к ускорителям вулканизации, благодаря способности адсорбировать их на своей поверхности [6].

В то же время в рецептурах резиновых смесей в качестве минеральных компонентов применяют слоистые алюмосиликаты, характеризующиеся различной структурой и высокой адсорбционной способностью. При наполнении каучуков такими материалами обеспечивается незначительный усиливающий эффект, а в ряде случаев – пластифицирующий эффект, благодаря диспергированию в эластомерной матрице.

При синтезе АВ-к в качестве минерального носителя предложено использовать минеральные компоненты с достаточно развитой удельной поверхностью и адсорбционной способностью. Их присутствие в АВ-к может обеспечивать равномерное распределение продукта в эластомерной матрице, и эффективное протекание реакции вулканизации через стадию образования ДАВ. Для получения АВ-к выбраны минеральные носители, отличающиеся по химическому составу и структуре: бентониты разных марок, диатомит и осаждённая кремнекислота - белая сажа марки БС-120, которые применяют в рецептурах резиновых изделий.

Проведенные авторами [139, 140] исследования по созданию премиксов и активаторов вулканизации, содержащих минеральный наполнитель, позволило отработать методики по получению АВ-к на основе бентонитовых и других порошков, роль которых заключалась в придании порошкообразной формы продукту, на последней стадии технологического процесса получения.

Альтернативным решением при создании комплексного активатора вулканизации с использованием минеральных наполнителей являлось исследование их разветвлённой поверхности для адсорбции жирно-кислотной компоненты, что осуществлено в начале цикла изготовления комплексного активатора вулканизации. Данный подход опирается на механизм взаимодействия жирных кислот с минералами, обладающими высокой адсорбционной ёмкостью, что используется в современных технологических процессах рафинирования и очистки растительных масел. Так, например, применение бентонитов, характеризующихся высокой удельной поверхностью, объёмной ёмкостью пор позволяет проводить эффективное поглощение жирных кислот, триглицеридов и других соединений при прохождении сырья через фильтрпорошок [141, 148].

Предполагалось, что при введении стеариновой кислоты в расплаве на минеральный носитель происходит её адсорбция, образуется органо-минеральный комплекс, и при последующем введении ZnO можно получить цинкосодержащий комплекс. Кроме того, при взаимодействии ZnO и стеариновой кислоты происходит образование стеарата цинка. При этом ZnO должен быть в избытке.

При обосновании выбора ингредиентов серно-ускорительных систем, в том числе при создании новых комплексных активаторов вулканизации, особое внимание уделяется выбору компонентов, которые позволяют получать продукт с заданными характеристиками и способны обеспечивать требуемый комплекс свойств вулканизатам на их основе.

При создании новых химикатов из комбинации веществ особое внимание уделяется входному контролю качества исходных компонентов. При синтезе премиксов и функциональных добавок, особое значение имеет гранулометрический состав исходных компонентов. Однородный размер частиц позволяет получать продукт с постоянным составом и свойствами и обеспечивать стабильность физико-механических показателей готовых изделий на их основе.

На первом этапе проведена оценка гранулометрического состава выбранных минеральных компонентов [142].

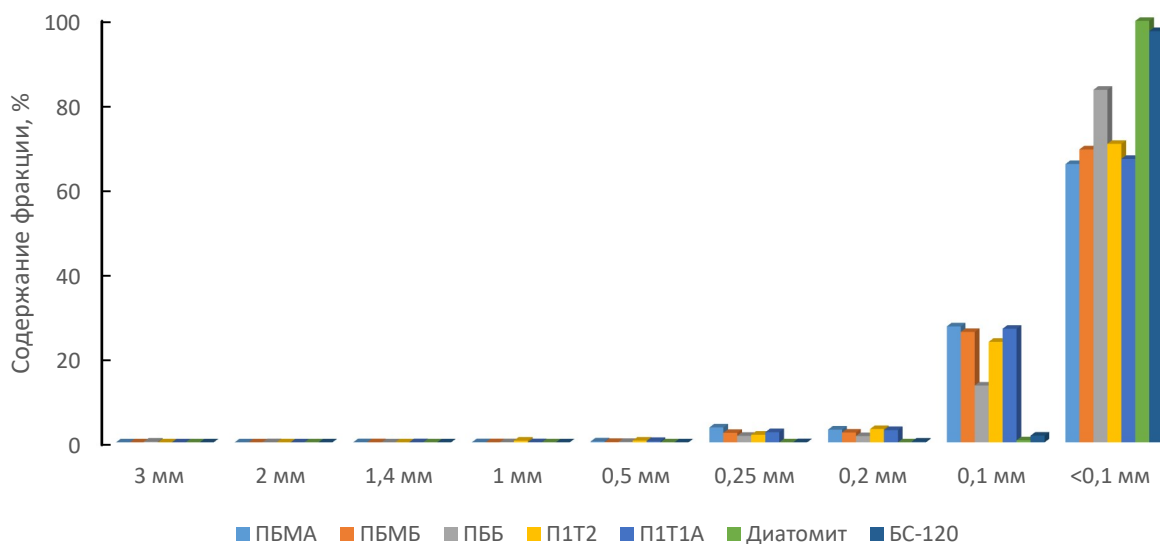


Рис. 3.1 – Гранулометрический состав минеральных наполнителей.

Установлено, что все исследованные минеральные компоненты имели размер агломерированных частиц, в основном  $\leq 0,1$  мм, при этом образцы диатомита и БС-120 характеризовались наибольшей однородностью (рис 3.1).

Одним из ключевых показателей сырья, применяемого в технологии эластомеров и строго контролируемых, является содержание летучих веществ. Так, при синтезе АВ-к имеет особое значение влага, выделяющаяся при образовании карбоксилатов, поэтому избыточное содержание влаги в минеральном носителе будет нарушать баланс и выход продуктов реакции.

Потери летучих веществ наполнителей определяли при просушивании в течение 150 минут при температуре  $105^{\circ}\text{C}$ , результаты представлены на рис. 3.2. Установлено, что наименьшее содержание летучих веществ было у силикатных наполнителей: диатомит и белая сажа БС-120.

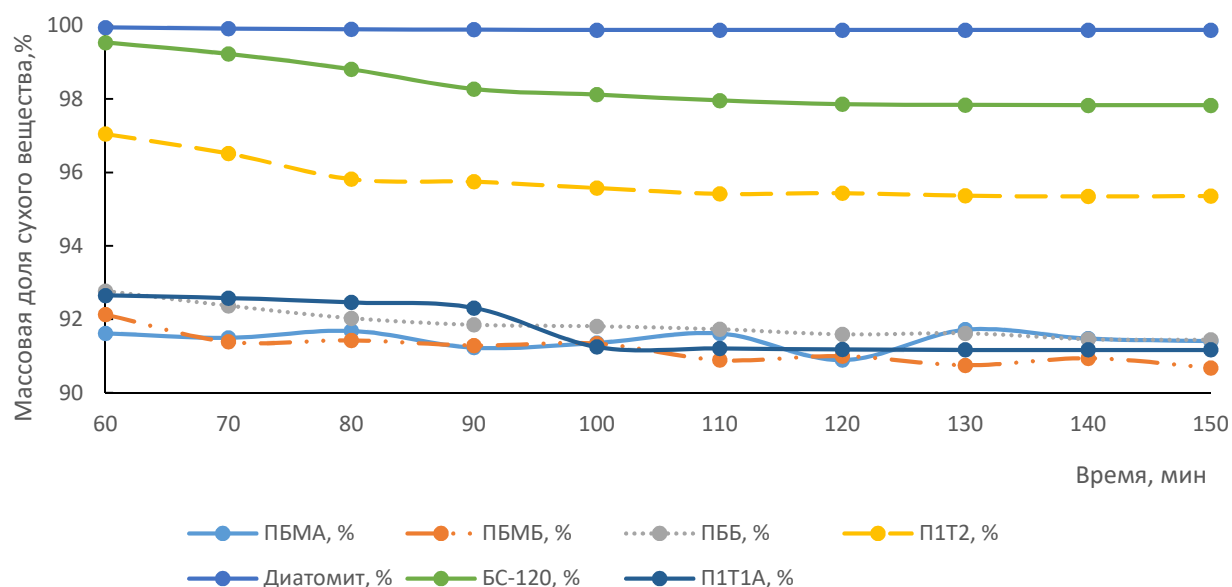


Рис. 3.2. –Зависимости изменения содержания летучих от времени сушки при 105°C.

Высокое содержание влаги наблюдается у бентонитопорошков. Это связано с особенностью кристаллической решётки, а именно, отрицательными зарядами в октаэдрических и тетраэдрических сетках, компенсирующихся межслоевыми катионами, которые обеспечивают высокую сорбционную способность. Кроме того, наибольшая влажность наблюдалась у модифицированных бентонитопорошков. Содержание влаги у немодифицированного бентонита марки ПББ - 8,56%, а у П1Т<sub>2</sub> - наименьшее содержание составило 4,64%.

Наибольшая потеря влаги происходит в течение первых 100 минут просушки, что позволяет сделать вывод о том, что перед синтезом АВ-к необходимо выдерживать образцы в термостате не менее 120 минут, для достижения содержания остаточной влажности не более 1% вне зависимости от марки наполнителя.

Способность адсорбировать на своей поверхности компоненты АВ-к при синтезе и компоненты вулканизирующей группы при вулканизации, а также обеспечивать их равномерное распределение в каучуковой матрице, обеспечивается за счёт значительной удельной поверхности наполнителя, ёмкости катионного обмена его структуры. Удельную адсорбционную

поверхность оценивали с помощью показателя масляного числа по дибутилфталату. Установлено, что наибольшей сорбционной способностью характеризуются модифицированные марки бентонитов и белая сажа (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Физико-химические показатели минеральных наполнителей

| Показатели                               | Бентониты |       |       |       |       | Диатомит | Белая сажа |
|------------------------------------------|-----------|-------|-------|-------|-------|----------|------------|
|                                          | П1Т2      | ПБМА  | ПБМБ  | П1Т1А | ПББ   |          |            |
| Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>    | 0,69      | 0,96  | 0,95  | 1,10  | 0,75  | 0,58     | 1,85       |
| Масляное число, мл/г                     | 171,1     | 200,0 | 196,4 | 209,3 | 168,4 | 166,7    | 213,3      |
| Содержание свободной соды, г/100 г глины | -         | 2,78  | 2,54  | 3,40  | 0,25  | -        | -          |

Из выбранных бентонитовых порошков три марки являлись активированными кальцинированной содой ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), поэтому показатель содержания свободной соды составлял от 0,25 до 2,78 г/100г. Способность к реакциям катионного обмена и хемосорбции компонентов вулканизирующей группы, а также цепей каучука, оценивали по показателю ёмкости катионного обмена (рис. 3.3). Установлено, что высокие значения катионообменной ёмкости имеют только бентонитопорошки и в большей степени активированные марки: ПБМА, ПБМБ, П1Т1А.

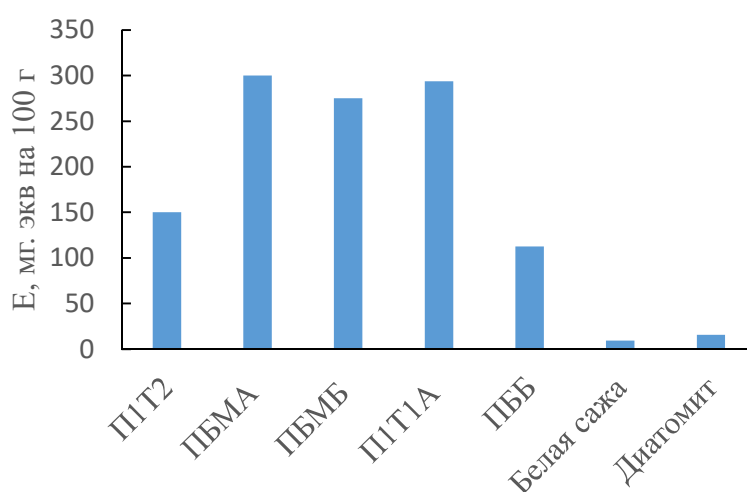


Рис. 3.3. - Ёмкость катионного обмена минеральных наполнителей

Известно [49], что наибольшей сорбционной способностью характеризуются щелочные бентониты, содержащие катионы  $\text{Na}^+$ . На отечественных месторождениях, в основном, добываются щелочноземельные бентониты, в которых противоионом являются менее подвижные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Поэтому большинство торговых марок бентонитов модифицированы путём реакции катионного обмена между бентонитом и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Методом титриметрического анализа установлено, что в модифицированных порошках бентонита присутствует свободная сода (табл. 3.1), что может способствовать протеканию нежелательных реакций в процессе получения АВ-к и при изготовлении резиновых смесей на его основе, поэтому применение таких марок при синтезе АВ-к не рекомендовано.

Проведённые исследования показали, что наилучшим комплексом физико-химических свойств, необходимых для синтеза АВ-к обладает бентонитпорошок марки П1Т<sub>2</sub> производства АО «Журавский охровый завод».

При разработке рецептуры оптимального состава АВ-к и определения температуры синтеза использовали метод планирования эксперимента: симплекс решётчатый план второго порядка Шеффе.

Разработана матрица планирования эксперимента (табл. 3.2). В качестве факторов варьирования выбрана температура синтеза - 70-110°C, содержание  $\text{ZnO}$  - 20-80 масс. ч., и бентонита П1Т<sub>2</sub> - 20-80 масс. ч.. На основании ранее проведённых исследований в рамках работы [139] по разработке активатора вулканизации с пониженным содержанием  $\text{ZnO}$  было установлено содержание жирных кислот в активаторе вулканизации, которое необходимо для обеспечения не пылящей формы порошка активатора вулканизации. Поэтому на данном этапе, содержание стеариновой кислоты было принято постоянным (30 % масс.) и не варьировалось.

Таблица 3.2 – Матрица эксперимента симплекс плана второго порядка

| № эксперимента | X <sub>1</sub> | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Отклики          | t °C | ZnO, масс. ч. | Бентонит П1Т2, масс. ч. |
|----------------|----------------|----------------|----------------|------------------|------|---------------|-------------------------|
| 1              | 1              | 0              | 0              | y <sub>1</sub>   | 110  | 20            | 20                      |
| 2              | 0              | 1              | 0              | y <sub>2</sub>   | 70   | 80            | 20                      |
| 3              | 0              | 0              | 1              | y <sub>3</sub>   | 70   | 20            | 80                      |
| 4              | 0,5            | 0,5            | 0              | y <sub>1,2</sub> | 90   | 50            | 20                      |
| 5              | 0,5            | 0              | 0,5            | y <sub>1,3</sub> | 70   | 20            | 50                      |
| 6              | 0              | 0,5            | 0,5            | y <sub>2,3</sub> | 90   | 50            | 50                      |

Синтез АВ-к проводили в обогреваемом реакторе перемешивающим устройством ленточного типа. Бентонитовый порошок предварительно просушивали в течение 120 минут. Процесс получения сплава включал следующие операции: загрузку компонентов, синтез, извлечение и измельчение АВ-к. Порядок ввода компонентов и скорость вращения перемешивающего устройства выбирали в соответствии с методикой, описанной в работе [140].

Функциями отклика являлись: скорость вулканизации ( $v_c$ ), время достижения оптимума вулканизации ( $\tau_{90}$ ), относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ , %), условная прочность при растяжении ( $f_p$ ) (табл. 3.4).

Для исключения влияния межфазных взаимодействий «технический углерод – каучук» и установления необходимой для обеспечения функциональных свойств АВ-к, дозировки компонентов на начальном этапе использовали ненаполненную эластомерную матрицу на основе натурального каучука [143]. Рецепт резиновой смеси приведена в табл. 3.3.

Таблица 3.3 – Рецептуры исследуемых резиновых смесей

| Наименование ингредиентов | Резиновая смесь на основе НК /содержание ингредиентов, масс. ч. на 100 масс. ч. каучука |
|---------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Каучук RSS1               | 100,00                                                                                  |
| Сера                      | 2,25                                                                                    |
| TBBS                      | 0,70                                                                                    |
| АВ-к                      | 5,00                                                                                    |

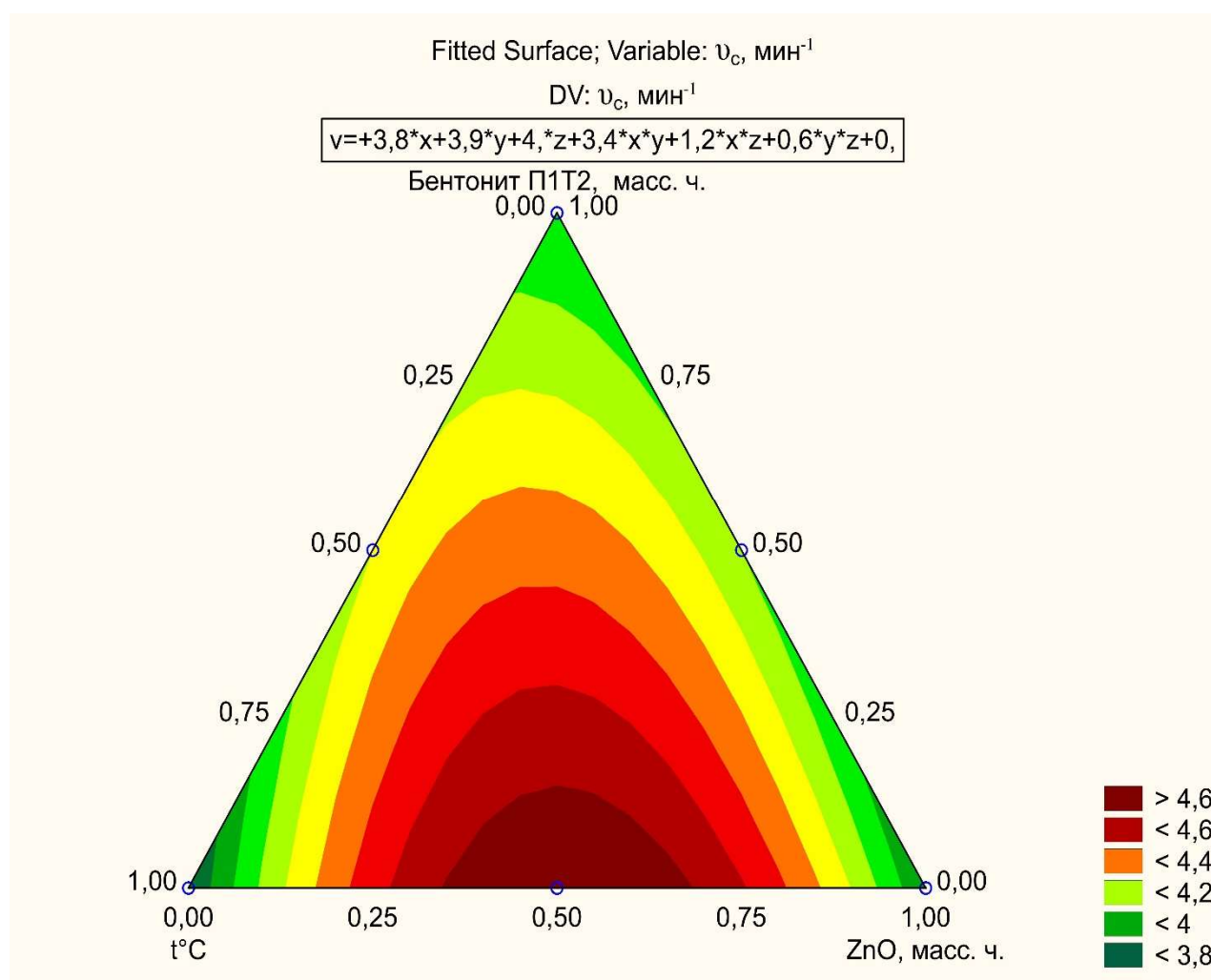
При изготовлении резиновых смесей отмечено, что распределение компонентов в эластомерной матрице протекало быстро и равномерно.

Таблица 3.4 – Результаты испытаний образцов согласно симплекс плана

| № эксперимента | Функции отклика | $f_p$ , МПа | $\epsilon$ , % | $\tau_{90}$ , мин | $v_c$ , мин <sup>-1</sup> |
|----------------|-----------------|-------------|----------------|-------------------|---------------------------|
| 1              |                 | 12,0        | 780            | 23,1              | 3,8                       |
| 2              |                 | 1,7         | 830            | 10,7              | 3,9                       |
| 3              |                 | 15,7        | 800            | 20,1              | 4,0                       |
| 4              |                 | 5,0         | 780            | 16,1              | 4,7                       |
| 5              |                 | 14,3        | 790            | 18,6              | 4,2                       |
| 6              |                 | 14,7        | 730            | 18,4              | 4,1                       |

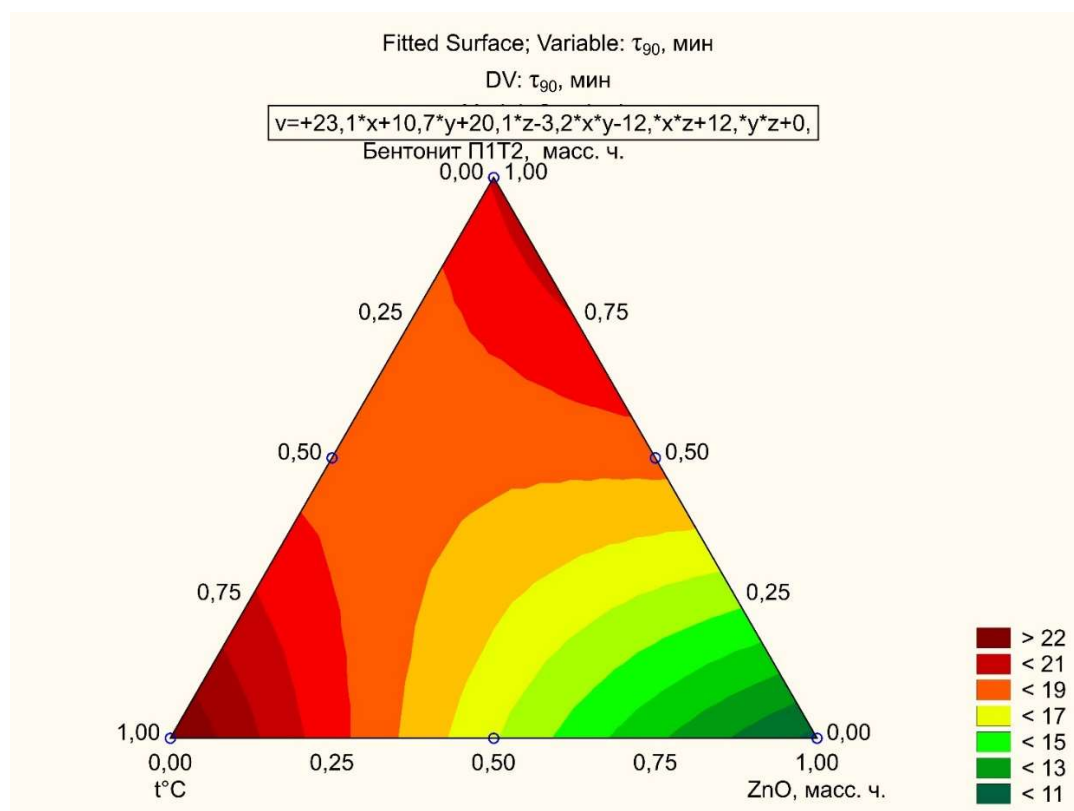
По экспериментальным данным испытаний резиновых смесей и вулканизатов, в программном пакете «STATISTICA» были построены поверхности функций отклика, и получены полиномы второго порядка (рис. 3.4).

а)

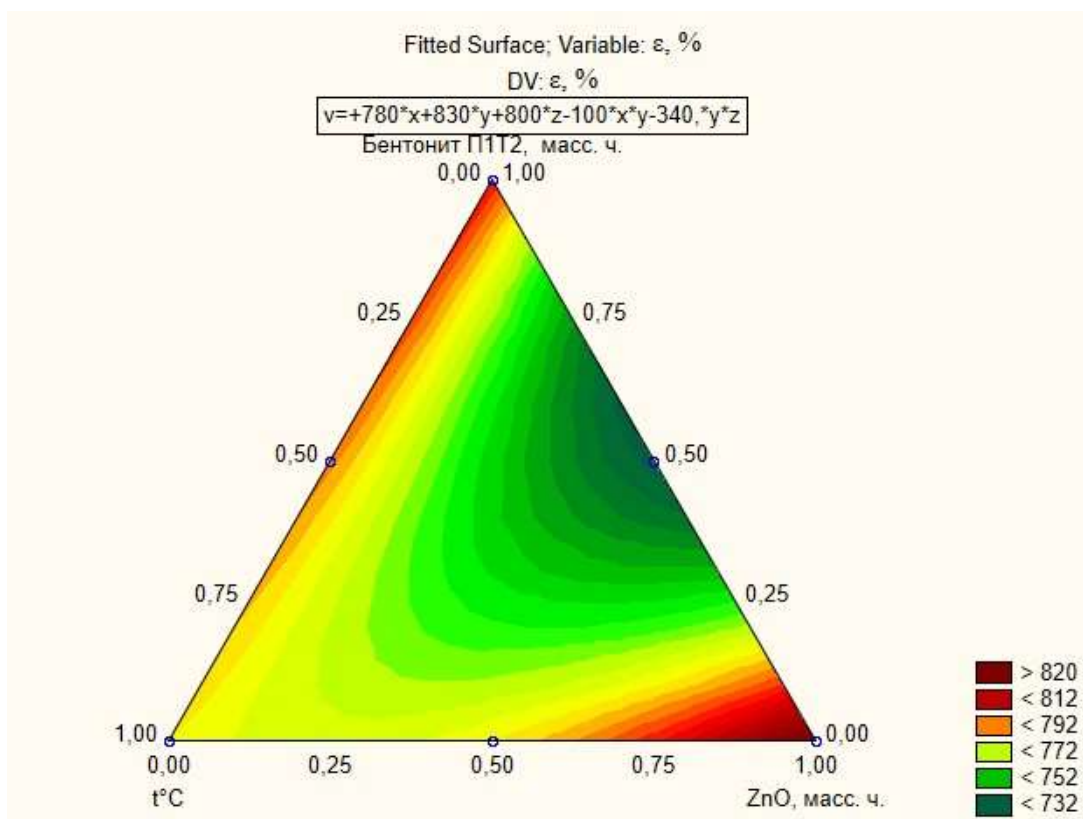




б)



в)



г)

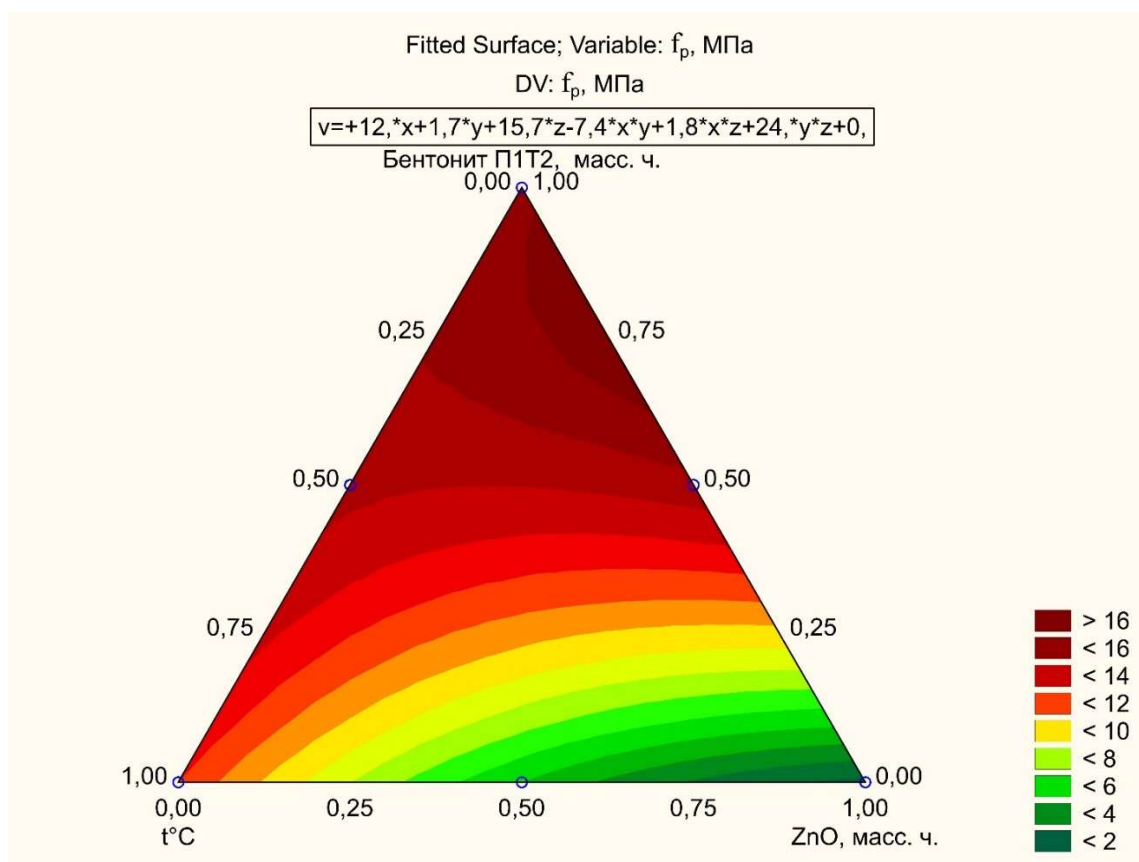


Рис. 3.4. - Поверхности функций отклика для оптимизации состава и температуры синтеза АВ-к: а - скорость вулканизации б - оптимум вулканизации в - относительное удлинение при разрыве г - условная прочность при растяжении

По полученным поверхностям функции отклика (рис. 3.4) определены области максимальных и минимальных значений показателей, которые позволили определить оптимальные значения концентраций варьируемых компонентов. Таким образом, оптимальный состав АВ-к и температура синтеза находились в диапазоне: содержание оксида цинка 29-45 масс. ч; содержание минерального бентонита 35-45 масс. ч.; температура 80-100 °С

С целью исследования влияния технических характеристик минеральных наполнителей на свойства резин синтезированы опытные образцы АВ-к. Рецепт АВ-к согласно оптимизированного состава (масс. %) включала: стеариновая кислота – 31; ZnO -33; минеральный носитель 36; при температуре  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Дополнительные исследования по влиянию катионной ёмкости применяемых наполнителей в АВ-к на упруго-прочностные свойства вулканизатов позволили установить зависимость условной прочности при растяжении от данного показателя, который может косвенно указывать на участие поверхности минерального носителя АВ-к в формировании предшественников сшивания.

Таблица 3.5 – Результаты испытаний резин с АВ-к с различными минеральными наполнителями

| Параметры                                   | Марки минеральных наполнителей |      |      |       |      |          |        |
|---------------------------------------------|--------------------------------|------|------|-------|------|----------|--------|
|                                             | П1Т <sub>2</sub>               | ПБМА | ПБМБ | П1Т1А | ПББ  | Диатомит | БС-120 |
| $M_{300}$ , МПа                             | 17,9                           | 16,7 | 14,8 | 15,2  | 16,9 | 13,1     | 15,2   |
| $f_p$ , МПа                                 | 19,6                           | 18,3 | 19,1 | 18,1  | 19,8 | 17,7     | 17,1   |
| $\epsilon$ , %                              | 360                            | 360  | 338  | 350   | 365  | 358      | 315    |
| $N_{эф} \times 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup> | 8,1                            | 8,0  | 7,9  | 7,9   | 7,8  | 7,8      | 7,8    |

По полученным данным испытаний резин на основе опытных АВ-к (табл. 3.5) установлено, что по показателю условное напряжение при удлинении на 300% наибольшие значения показателя соответствовали образцам резин на основе АВ-к с минеральным носителем бентонитом марки П1Т<sub>2</sub>, отличающимся наибольшей ёмкостью катионного обмена среди минеральных компонентов, не содержащих свободную соду, которая помимо увеличения катионного обмена способствует адсорбции воды. Также для образцов с АВ-к на основе бентонита П1Т<sub>2</sub> относительное удлинение при разрыве максимальное, среди опытных образцов, условная прочность при растяжении была незначительно ниже ( $\approx 1\%$ ), чем у образцов с бентонитом марки ПББ.

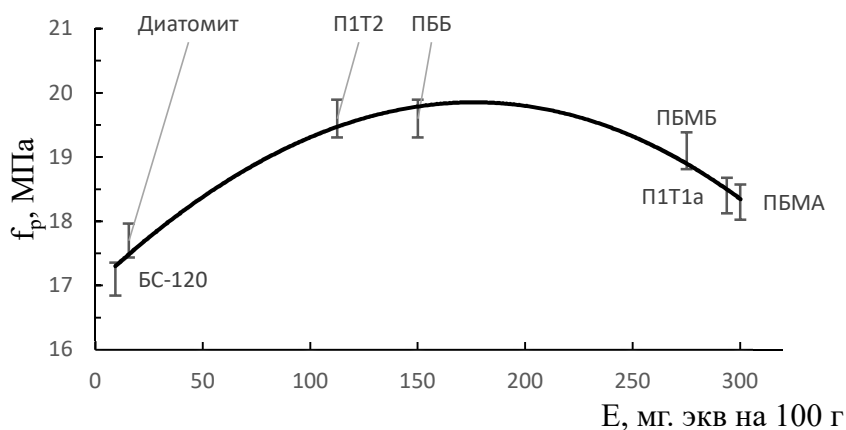


Рис. 3.5 - Зависимость условной прочности при растяжении резин от катионообменной ёмкости минерального носителя АВ-к

По результатам исследований выполненных, на данном этапе выбраны тип и концентрация минерального наполнителя  $\text{PbT}_2$ , которая составляла 35-45 масс. ч., концентрация  $\text{ZnO}$  -29-45 масс. ч., температура синтеза  $t = 80-100^\circ\text{C}$ .

### 3.2 Исследование влияния удельной поверхности цинковых белил на свойства резиновых смесей и вулканизаторов

При создании композиций в виде сложных смесей на основе реакционноспособных ингредиентов [144] особое влияние следует уделять их функциональности, химико-физическим и структурным свойствам. Для  $\text{ZnO}$  функциональной особенностью является площадь удельной поверхности. Для создания АВ-к целесообразно использовать  $\text{ZnO}$  с удельной поверхностью 4,4-5,2  $\text{м}^2/\text{г}$ , что соответствует показателям коммерческого продукта цинковые белила марки БЦОМ.

Способность  $\text{ZnO}$  образовывать промежуточные комплексы с серой, жирной кислотой и вулканизирующими агентами различных классов во многом зависит от структуры кристаллической решётки, площади удельной поверхности и степени его диспергирования в каучуковой матрице. Предполагается [2, 14], что увеличение площади удельной поверхности оксида цинка может обеспечить улучшение физико-механических и вулканизационных показателей в композициях на его основе, что позволит сократить содержание  $\text{ZnO}$  в рецептурах резиновых смесей.

Известно [11], что применение в рецептурах резиновых смесей  $\text{ZnO}$  с высокой удельной поверхностью способствует увеличению количества центров формирования узлов пространственной сетки вулканизата и позволяет получать резины с более высокой концентрацией поперечных связей. При этом могут возникать трудности при смешении  $\text{ZnO}$  с каучуком, вследствие его плохого диспергирования и склонности к агломерации, что приводит к снижению

физико-механических показателей резин. Одним из путей решения этой проблемы является получение премиксов на основе оксида цинка.

В работах [15, 16, 17] представлены результаты исследований по созданию комплексного активатора вулканизации на основе оксида цинка, жирных кислот и наполнителей, применение которых позволяет не только улучшить технологические и вулканизационные свойства резиновых смесей, но и снизить содержание оксида цинка при замене широко применяемой в настоящее время группы активаторов вулканизации: стеариновой кислоты и оксида цинка.

На данном этапе работы изучена возможность применения в составе АВ-к оксида цинка, отличающегося от стандартных цинковых белил марки БЦОМ [115] степенью дисперсности, для снижения содержания в рецептурах при сохранении требуемых вулканизационных характеристик и физико-механических свойств готовых резиновых изделий [145].

Для получения АВ-к использовали коммерческие продукты НПО «БЕЛХИМ» с разной удельной поверхностью, цинковые белила марок: «Белила цинковые Марка А»-4,4м<sup>2</sup>/г, «БЦОМ»-5,2м<sup>2</sup>/г, «Актив-1»-7,5м<sup>2</sup>/г, «ЭО-1»-18,1м<sup>2</sup>/г.

На лабораторной установке синтезированы опытные комплексные активаторы вулканизации на основе цинковых белил с различной удельной поверхностью, которым присвоены следующие шифры: Оп-4,4; Оп-5,2; Оп-7,5; Оп-18,1. С опытными продуктами получены образцы резиновых смесей и резин, в которых в качестве активатора вулканизации использовали 5 масс. ч. АВ- к на 100 масс. ч каучука и исключали из рецептуры стеариновую кислоту.

В качестве образцов сравнения изготавливали резиновые смеси, в которых активатором вулканизации служили цинковые белила (5 масс. ч.) тех же марок, что и при синтезе опытных АВ-к и соактиватор - стеариновая кислота (2 масс. ч.). Эталонным смесям присвоили следующие шифры: Э-4,4; Э-5,2; Э-7,5; Э-18,1.

На основе вулканизационных характеристик (табл. 3.6, рис. 3,6, а) установлено, что  $M_{\min}$  эталонных резиновых смесей с цинковыми белилами, удельная площадь которых составляла 4,4 и 5,2 м<sup>2</sup>/г на 11,5% выше, чем опытных резиновых смесей.

Таблица 3.6 Вулканизационные характеристики резиновых смесей, полученных с эталонными и опытными активаторами вулканизации

| Наименование показателей    | Шифры образцов (удельная геометрическая поверхность м <sup>2</sup> /г) |       |       |       |               |       |       |       |
|-----------------------------|------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|---------------|-------|-------|-------|
|                             | эталонные смеси                                                        |       |       |       | опытные смеси |       |       |       |
|                             | 4,4                                                                    | 5,2   | 7,5   | 18,1  | 4,4           | 5,2   | 7,5   | 18,1  |
| $M_{\min}$ , 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  |
| $\tau_{90}$ , мин           | 6,0                                                                    | 4,8   | 4,3   | 4,4   | 4,4           | 4,4   | 3,8   | 4,6   |
| $t_s$ , мин                 | 3,87                                                                   | 3,28  | 1,86  | 1,93  | 2,58          | 2,94  | 2,52  | 3,01  |
| $\nu_c$ , мин <sup>-1</sup> | 46,9                                                                   | 65,8  | 40,9  | 40,5  | 54,9          | 68,5  | 78,1  | 62,9  |
| $k_0$                       | 0,024                                                                  | 0,034 | 0,034 | 0,026 | 0,014         | 0,021 | 0,038 | 0,037 |
| $k_1$                       | 0,959                                                                  | 0,960 | 0,978 | 0,983 | 0,976         | 0,994 | 0,989 | 0,999 |
| $k_2$                       | 4,16                                                                   | 4,47  | 4,81  | 4,34  | 3,31          | 4,51  | 4,93  | 4,87  |
| $k_3$                       | 277                                                                    | 247   | 250   | 271   | 342           | 261   | 236   | 273   |

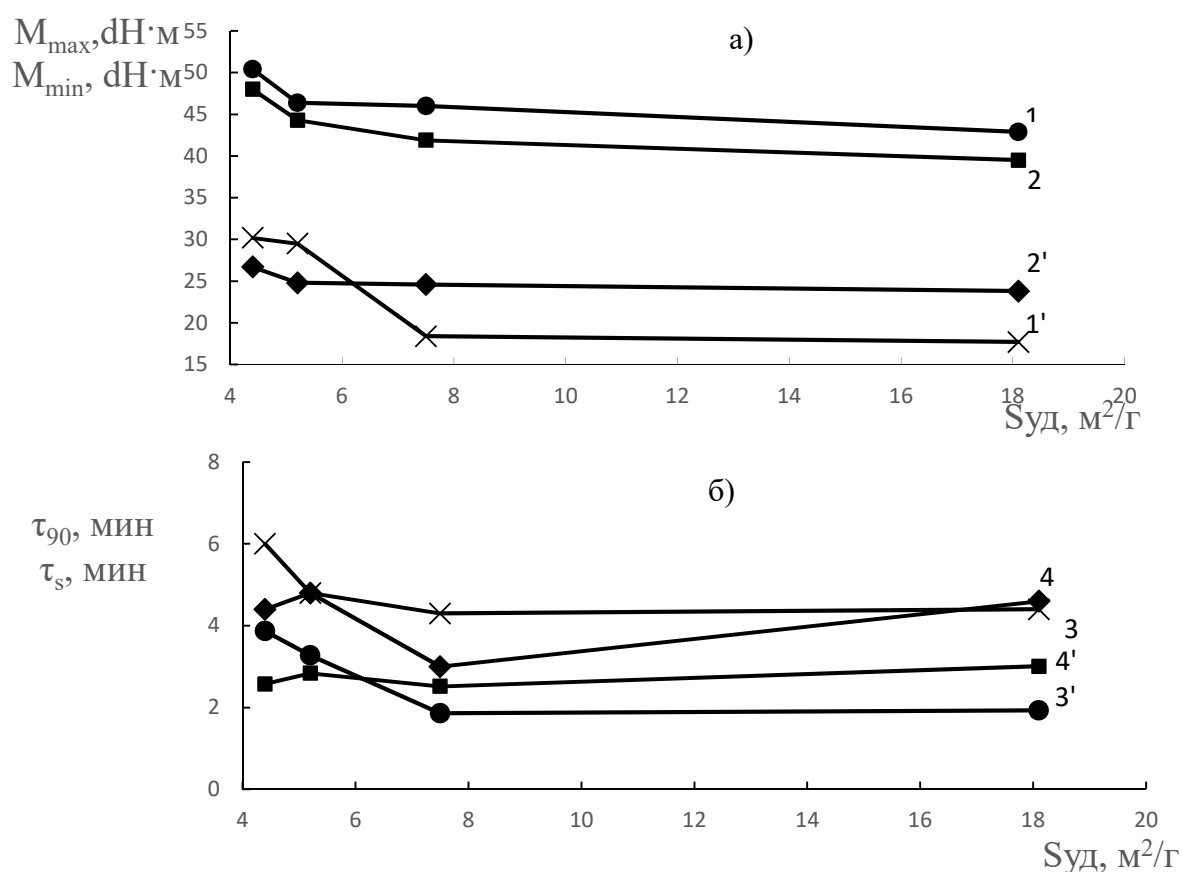


Рисунок 3.6 – Зависимости вулканизационных свойств резиновых смесей от удельной поверхности ZnO в активаторе вулканизации: а- максимальный и минимальный крутящий моменты  $M_{\max}$  (1 и 2) и  $M_{\min}$  (1' и 2'); б – время начала и время оптимума вулканизации  $t_s$  (3 и 4) и  $\tau_{90}$  (3' и 4'); 1, 1', 3, 3' – эталон 2, 2', 4, 4' – опытные.

При увеличении удельной поверхности до 7,5 и 18,1 м<sup>2</sup>/г  $M_{\min}$  снижается более, чем на 35% по сравнению с образцом Э-4,4, что может свидетельствовать о более худшем распределении частиц цинковых белил и их агломерации в каучуковой матрице. У опытных резин с АВ-к наблюдается плавное снижение минимального крутящего момента  $M_{\min}$  от 4,4 до 5,2 на 11%, то есть для опытных образцов с  $S_{\text{уд}}$  7,5-18,1 м<sup>2</sup>/г  $M_{\min}$  находились на одном уровне.

Жёсткость вулканизатов, оценена по показателю  $M_{\max}$  у опытных смесей для всех типов цинковых белил ниже, чем у эталонных смесей, что может свидетельствовать о проявлении пластицирующего действия АВ-к в резиновой смеси.

При  $S_{\text{уд}}$  4,4-5,2 м<sup>2</sup>/г время индукционного периода вулканизации  $t_s$  (рис. 3.6, б) резиновых смесей с АВ-к меньше по сравнению с эталонными смесями: для  $S_{\text{уд}}$  4,4 м<sup>2</sup>/г - на 1,29 мин, а для  $S_{\text{уд}}$  5,2 м<sup>2</sup>/г - на 0,44 мин. Напротив, индукционный период эталонных смесей с увеличением  $S_{\text{уд}}$  от 4,4 до 18,1 сокращается до 1,93 минут. Таким образом, образцы с опытным АВ-к характеризуются большей устойчивостью к преждевременной вулканизации.

Время достижения величины крутящего момента 90% от максимального, соответствующее оптимуму вулканизации  $\tau_{90}$  (рис. 3.6, б) для опытных резиновых смесей при  $S_{\text{уд}}$  4,4 м<sup>2</sup>/г на 36 % меньше, чем у эталонных с этой же удельной поверхностью. При увеличении удельной поверхности (образцы с  $S_{\text{уд}}$  = 5,2, 7,5, 18,1 м<sup>2</sup>/г) оптимум вулканизации для эталонных и опытных образцов находился на одном уровне, при этом общая скорость вулканизации опытных образцов ( $v_c$ ) на 5-17 % выше чем у эталонных.

Анализируя кинетические параметры вулканизации с применением программного продукта «Vulcanization 1.0» [146], было установлено, что скорость образования частиц ДАВ ( $k_0$ ) для опытных резиновых смесей возрастала с увеличением удельной поверхности применяемых цинковых белил, а для эталонных наоборот - снижалась. Можно предположить, что в присутствии АВ-к взаимодействие компонентов вулканизирующей группы с образованием ДАВ протекает эффективнее. Высокая скорость образования полисульфидных

подвесков ( $k_1$ ) характерна для опытных смесей. Полученные данные подтверждают, что введение АВ-к в резиновую смесь обуславливает увеличение скорости вулканизации в главном периоде. Таким образом, применение АВ-к позволяет улучшить вулканизационные свойства резиновых смесей, а также способствует образованию более равномерной пространственной сетки у опытных вулканизатов по сравнению с эталонными образцами.

Анализ данных (табл. 3.7 и рис. 3.7, а) показал, что условное напряжение при удлинении на 100 и 200 % ( $M_{100}$  и  $M_{200}$ ) эталонных и опытных образцов отличаются незначительно. При использовании ZnO с удельной поверхностью 4,4 м<sup>2</sup>/г значения  $M_{300}$  ниже, чем у образцов Э-5,2, Э-7,5, Э-18,1 и Оп-5,2, Оп-7,5, ОП-18,1.

Таблица 3.7 Физико-механические показатели резин, полученных в присутствии эталонных и опытных активаторных систем

| Наименование показателей                    | Шифры образцов  |      |      |      |               |      |      |      |
|---------------------------------------------|-----------------|------|------|------|---------------|------|------|------|
|                                             | эталонные смеси |      |      |      | опытные смеси |      |      |      |
|                                             | 4,4             | 5,2  | 7,5  | 18,1 | 4,4           | 5,2  | 7,5  | 18,1 |
| $M_{100}$ , МПа                             | 2,7             | 2,7  | 2,8  | 3,1  | 2,5           | 2,5  | 2,7  | 2,5  |
| $M_{200}$ , МПа                             | 7,3             | 7,8  | 7,8  | 7,9  | 6,9           | 7,5  | 7,5  | 7,6  |
| $M_{300}$ , 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 | 18,0 | 17,2 |
| $H_A$ , усл. ед.                            | 69              | 68   | 68   | 69   | 65            | 67   | 66   | 66   |
| $\epsilon$ , %                              | 343             | 367  | 407  | 370  | 395           | 400  | 417  | 410  |
| $\Theta$ , %                                | 5,3             | 10,0 | 7,3  | 8,0  | 9,3           | 5,3  | 10,0 | 8,0  |
| $N_{эф} \times 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup> | 8,54            | 8,43 | 8,2  | 8,58 | 8,30          | 8,20 | 7,90 | 8,30 |

При использовании ZnO с удельной поверхностью более 5,2 м<sup>2</sup>/г и для опытных, и для эталонных образцов отмечены максимальные значения физико-механических свойств резин на их основе. С увеличением удельной геометрической поверхности цинковых белил более 5,2 м<sup>2</sup>/г (например, образец с  $S_{уд}=7,5$  м<sup>2</sup>/г) наблюдается некоторое снижение показателей физико-механических свойств резин на их основе. Эти результаты согласуются с данными определения структурных параметров  $N_{эф}$  (рис. 3.7, б), по которым отмечено незначительное снижение плотности сшивки по сравнению с



эталоны также, как и у модулей при растяжении у тех же образцов. Следует отметить, что применение цинковых белил с  $S_{уд}$  5,2 м<sup>2</sup>/г обусловило максимальные значения модулей при растяжении (рис. 3.7, в), а  $S_{уд}$  7,5 м<sup>2</sup>/г - минимальные значения концентрации поперечных связей.

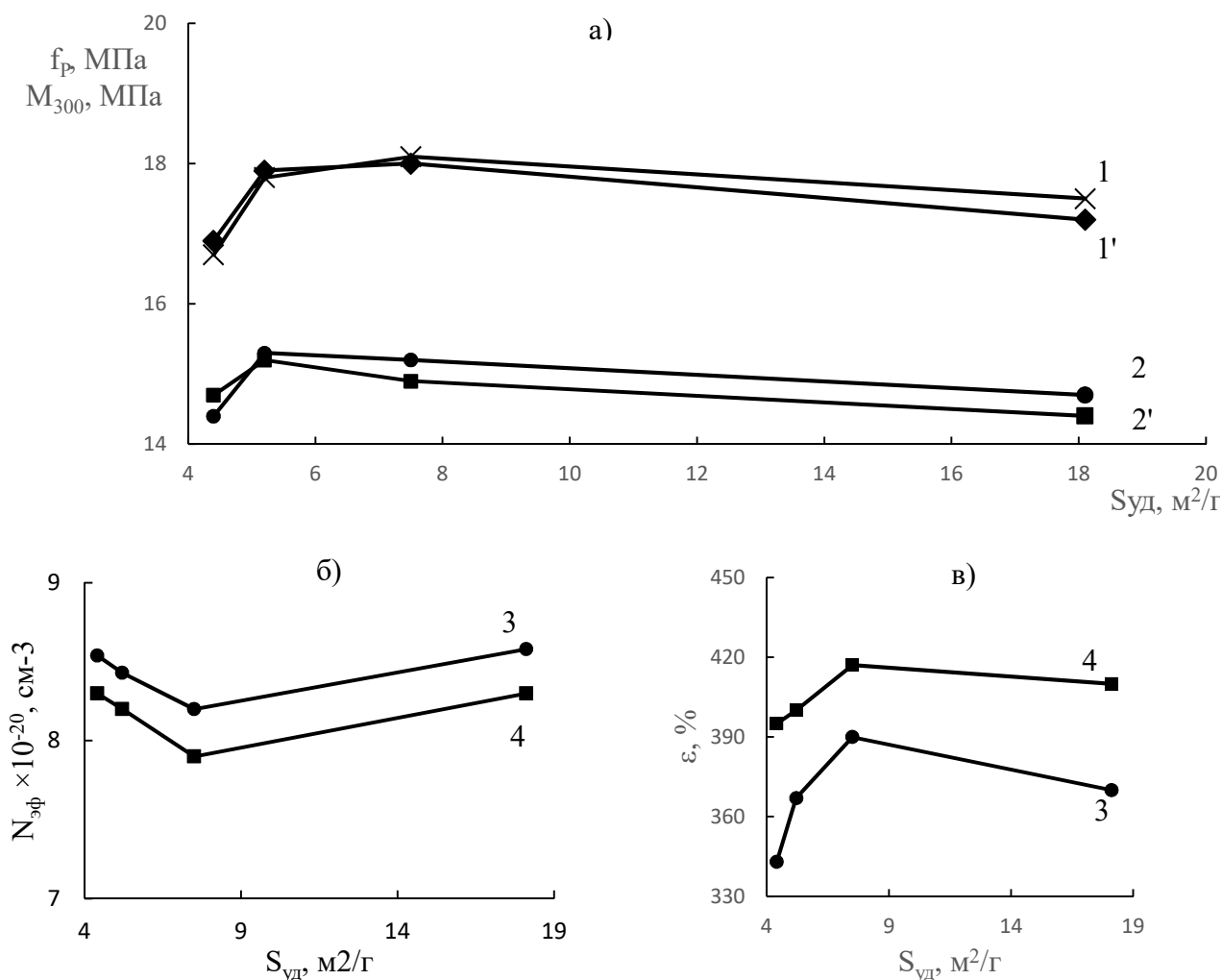


Рисунок 3.7 – Зависимости свойств резин от типа активатора вулканизации: а - условное напряжение при 300% удлинении и условная прочность при растяжении  $f_p$  (1 и 1')  $M_{300}$  (2 и 2'); б - концентрация поперечных связей  $N_{эф}$  (3 и 4); в - относительное удлинение при разрыве  $\epsilon$  (1 и 2); 1, 2, 3-эталон; 1', 2', 4 - опытные

При анализе эластических свойств резин по относительному удлинению отмечены максимальные значения показателя для образцов с  $S_{уд}$  7.5 м<sup>2</sup>/г, характеризующихся более низкой плотностью сшивок. Установлено, что для всех опытных резин значение относительного удлинения при разрыве  $\epsilon$  выше, чем у эталонных. По нашему мнению, это обусловлено тем, что цинковые белила с удельной поверхностью 4,4-7,5 м<sup>2</sup>/г образуют оптимальное количество

центров, необходимых для протекания реакций сшивания макромолекул каучука по гетерогенному механизму. Снижение показателя при увеличении удельной поверхности до  $18,1 \text{ м}^2/\text{г}$  предположительно связано с тем, что, несмотря на увеличение активных центров, взаимодействие ДАВ с участками макромолекул менее вероятно вследствие перехода реакций от гетерогенного к гомогенному типу [10]. Аналогичные зависимости получены для  $f_p$ , но различия между показателями образцов полученных с цинковыми белилами  $4,4$ ,  $5,2 \text{ м}^2/\text{г}$  более значительны. Так, ярко выражено увеличение прочности на  $6,5 \%$  и  $6 \%$  у опытных образцов.

### 3.3 Исследование влияния содержания стеариновой кислоты в составе комплексного активатора вулканизации на свойства резиновых смесей и вулканизатов

При введении компонентов вулканизационной группы в каучук: серы, ускорителей и активаторов вулканизации на стадии резиносмешения, они диспергируются в эластомерной матрице, и при температуре вулканизации в начальный период ( $\tau_s$ ) происходит образование предшественников сшивания.

Наиболее широкое применение в резиновой промышленности в качестве вторичного активатора ускорителей вулканизации получила стеариновая кислота, которая непосредственно участвует в гетерогенных реакциях, протекающих в процессе формирования вулканизационной структуры резины [6]. Стеариновая кислота обладает поверхностно-активными свойствами и выполняет роль сокатализатора в межфазных реакциях. Образованные в результате взаимодействия  $\text{ZnO}$  и стеариновой кислоты мицеллы стеарата цинка хорошо растворяются и диспергируются в каучуковой матрице в отличие от полярного и нерастворимого оксида цинка.

Стеариновая кислота как вторичный активатор вулканизации выполняет роль диспергатора, благодаря своим поверхностно-активным свойствам, поэтому её влияние на формирование ДАВ и последующую вулканизационную

структуру заключается в обеспечении кинетической устойчивости (ДАВ) и его активной формы - ассоциатов полярных подвесков [10].

Как известно [145], ускорители вулканизации плохо растворимы в полимерной матрице, но при их сорбции на поверхности активатора вулканизации образуются активные комплексы, которые в дальнейшем сольбилизируют в полярном ядре мицеллы мыл. Образование таких коллоидных систем невозможно без жирных кислот с поверхностно активными свойствами и поэтому ДАВ приобретают устойчивость и способность к диспергированию в объёме полимера, способствуя росту скорости реакций образования подвесок на полимерной цепи и дальнейшему процессу формирования вулканизационной сетки.

Стеариновая кислота и ее соли, помимо непосредственного участия в процессе вулканизации, значительно влияют на технологические свойства резин. От её содержания в рецептуре зависят как реологические свойства смеси, влияющие на способы ведения технологического процесса, так и на качество диспергирования различных типов наполнителей, и других компонентов в полимерной матрице. Одним из недостатков стеариновой кислоты может являться её выпотевание на поверхности резиновых смесей при хранении и вулканизатов - при эксплуатации. Поэтому создание комплексов  $ZnO$  и стеариновой кислоты в виде премиксов (наполнителя и активатора вулканизации) позволит обеспечить снижение этого негативного фактора [148]. Основной вопрос при этом - подбор её дозировки в АВ-к, т.к. известно, что содержание жирных кислот в наполненных резиновых смесях влияет не только на характер взаимодействия наполнитель-каучук, но и на вулканизационные свойства резиновых смесей, упруго-прочностные показатели получаемых резин.

Исходя из предложенного ранее подхода создания АВ-к путём получения на первой стадии органоминерального комплекса из стеариновой кислоты и минерального наполнителя, изучено влияние содержания стеариновой кислоты, входящей в состав АВ-к по отношению к минеральному наполнителю – бентониту [141, 142]. Дозировка и соотношение выбраны из расчёта на 100%

масс. активатора, учитывая, что содержание ZnO оставался постоянным 30% масс. Стеариновую кислоту и бентонит вводили в следующих соотношениях: 15:55; 18:52; 21:49; 24:46; 27:43; 30:40 масс. Всем образцам были присвоены шифры, в которых цифра соответствовала содержанию стеариновой кислоты в резиновой смеси: Оп-0,75, Оп-0,9, Оп-1,05, Оп-1,2, Оп-1,35, Оп-1,5, «эталон-2»-образец резиновой смеси на основе ZnO и стеариновой кислоты- 2 масс. ч.

Принято считать, что значения  $M_{\max}$  и модулей при растяжении связаны с плотностью вулканизационной сетки, поэтому при дальнейших исследованиях и обсуждении физико-механических показателей этом факту уделено дополнительное внимание.

Анализ данных (табл. 3.8, рис. 3.8 б) показал снижение значений показателя  $\tau_s$ , характеризующего начальный период вулканизации у всех опытных образцов. Это объясняется участием стеариновой кислоты в образовании ДАВ в индукционном периоде – протекающими коллоидно-химическими процессами с её участием [147].

Таблица – 3.8 Вулканизационные характеристики резиновых смесей с АВ-к с различным содержанием стеариновой кислоты и бентонита.

| Параметры                   | Эталонн | Образцы с опытным активатором вулканизации<br>Соотношение «стеариновая кислота: бентонит» |        |         |        |         |        |
|-----------------------------|---------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------|--------|---------|--------|
|                             |         | 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 |
| $M_{\min}$ , дН·м           | 11,5    | 12,0                                                                                      | 12,2   | 11,6    | 11,2   | 11,6    | 9,3    |
| $M_{\max}$ , дН·м           | 54,5    | 47,5                                                                                      | 49,0   | 47,0    | 45,5   | 46,0    | 44,9   |
| $M_{90}$ , дН·м             | 50,20   | 43,95                                                                                     | 45,32  | 43,46   | 42,07  | 42,56   | 41,34  |
| $\tau_s$ , мин              | 2,33    | 1,75                                                                                      | 1,63   | 1,75    | 1,65   | 1,37    | 1,32   |
| $\tau_{90}$ , мин           | 4,70    | 3,38                                                                                      | 3,63   | 3,45    | 3,38   | 3,35    | 3,75   |
| $\nu_c$ , мин <sup>-1</sup> | 42,20   | 66,45                                                                                     | 56,98  | 63,49   | 72,46  | 67,80   | 57,14  |
| $k_0$                       | 0,398   | 0,174                                                                                     | 0,368  | 0,566   | 0,749  | 0,985   | 0,696  |
| $k_1$                       | 0,570   | 0,651                                                                                     | 0,752  | 0,818   | 0,887  | 1,410   | 1,590  |
| $k_2$                       | 0,853   | 0,764                                                                                     | 0,772  | 0,785   | 0,796  | 0,919   | 0,778  |
| $k_3$                       | 286     | 358                                                                                       | 377    | 369     | 362    | 388     | 321    |

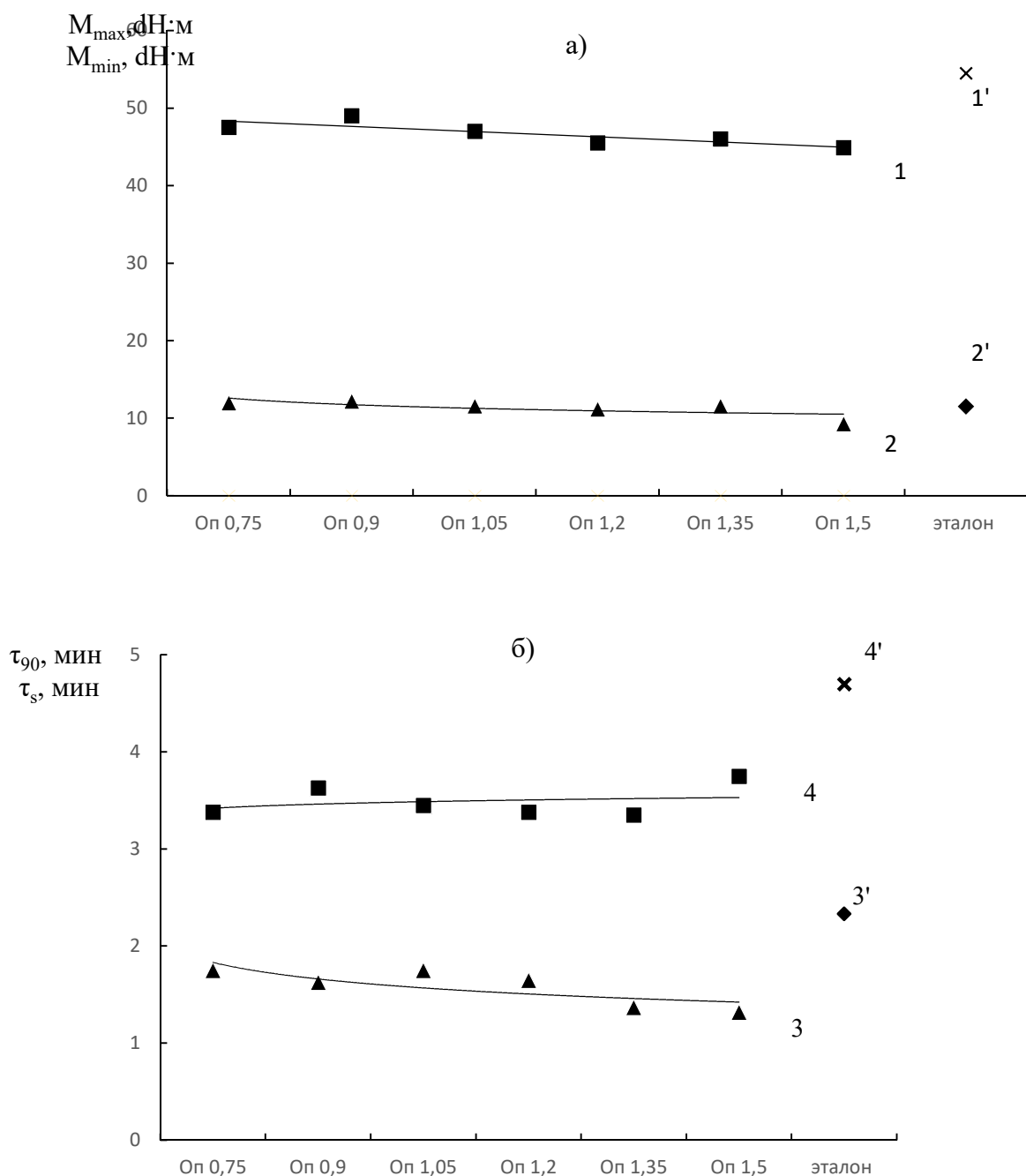


Рисунок 3.8 –Зависимости вулканизационных свойств резин от содержания бентонит: стеариновая кислота в активаторе вулканизации а) максимальный и минимальный крутящий моменты  $M_{\max}$  (1 и 1') и  $M_{\min}$  (2 и 2'); б)– время начала и время оптимума вулканизации  $\tau_s$  (3 и 3') и  $\tau_{90}$  (4 и 4'); 1', 2', 3', 4' – эталон; 1, 2, 3, 4 – опытные.

Время достижения оптимума вулканизации опытных образцов составило в среднем 3,5 минут, что на  $\approx 25\%$  ниже, чем у эталона.

Скорость вулканизации опытных образцов выше чем у эталона, особенно у образцов Оп-1,2 и Оп-1,35, при этом при увеличении содержания стеариновой кислоты до 1,5 % масс. в резиновой смеси наблюдалось снижение показателя  $v_c$  с 68-72 до 57 мин<sup>-1</sup>.

По полученным результатам имитационного моделирования вулканизационных характеристик установлено, что скорость образования ДАВ опытных образцов Оп-0,9 и Оп-1,05, оценено по значению константы  $k_0$ , близка к таковому эталонного образца. С увеличением доли стеариновой кислоты в опытных АВ-к значение  $k_0$  возрастало, но для образца Оп-1,5 данный показатель снижен. Данные значения коэффициента  $k_1$  для опытных образцов, соответствующие образованию полисульфидных подвесков, выше эталона, что согласовывается со значениями показателя индукционного периода  $\tau_s$ . Значения коэффициентов ( $k_2$ ,  $k_3$ ) возрастали с увеличением содержания стеариновой кислоты в АВ-к. Полученные результаты подтверждают эффективное влияние АВ-к на образование вулканизационной структуры и улучшение вулканизационных свойств резиновых смесей.

Таблица 3.9 – Физико-механические показатели 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 |
| Физиком-механические показатели                        |           |                                                                                            |        |         |        |         |        |
| M <sub>100</sub> , МПа                                 | 4,70      | 3,41                                                                                       | 5,81   | 7,30    | 7,79   | 7,80    | 7,40   |
| M <sub>200</sub> , МПа                                 | 11,60     | 9,14                                                                                       | 17,25  | 12,6    | 15,09  | 14,9    | 13,7   |
| M <sub>300</sub> , МПа                                 | 14,70     | 9,24                                                                                       | 12,20  | 15,28   | 17,20  | 17,50   | 16,90  |
| f <sub>p</sub> , МПа                                   | 17,10     | 10,25                                                                                      | 20,54  | 19,88   | 22,01  | 22,35   | 21,50  |
| H <sub>A</sub> , 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 <sub>эф</sub> × 10 <sup>-20</sup> , см <sup>-3</sup> | 8,65      | 8,33                                                                                       | 9,57   | 9,53    | 11,2   | 13,92   | 13,06  |

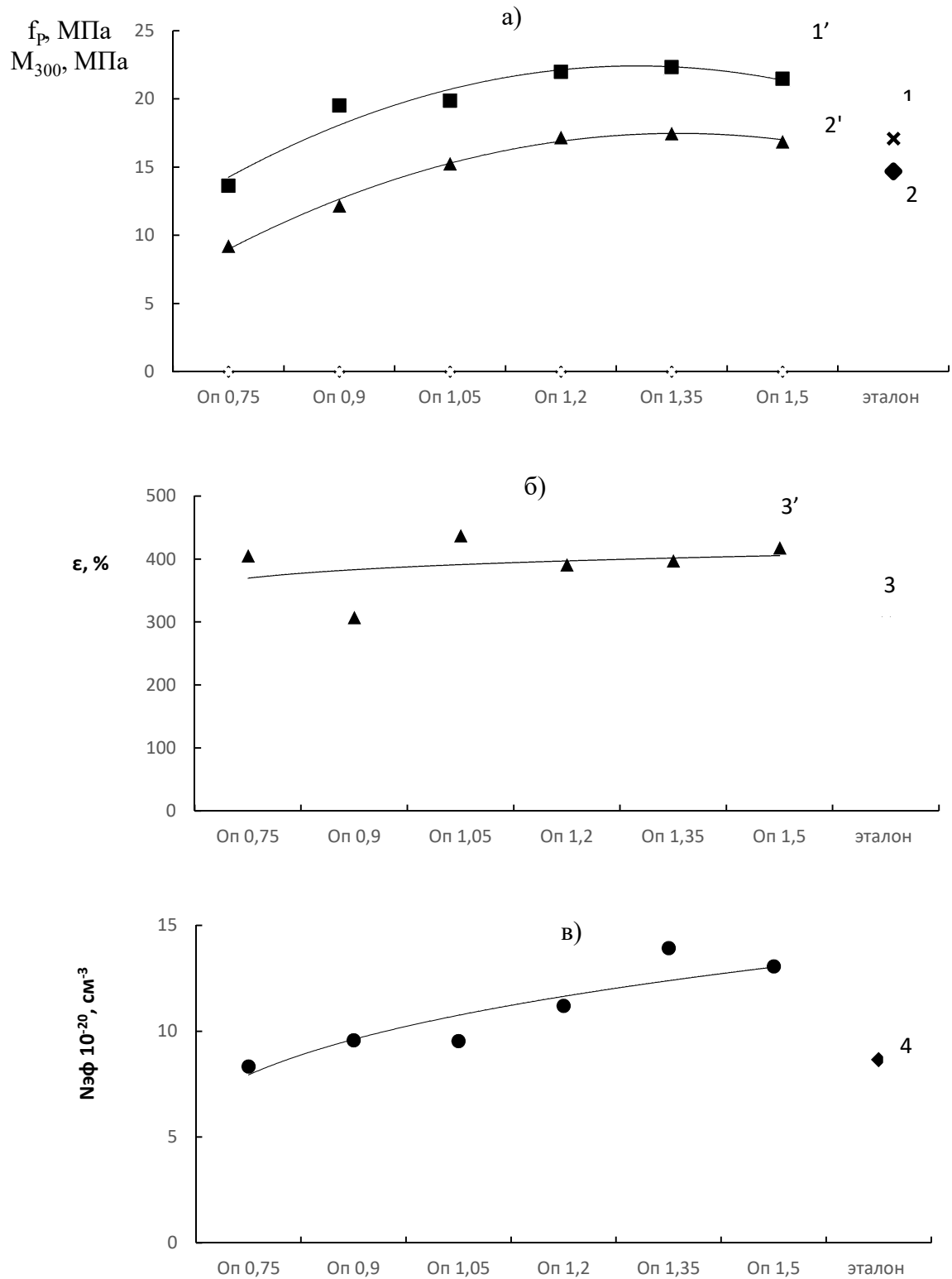


Рисунок 3.9 – Зависимости физико-механических свойств резин от содержания бентонит: стеариновая кислота в активаторе вулканизации: а) условное напряжение при 300% удлинении и условная прочность при растяжении  $f_p$  (1 и 1')  $M_{300}$  (2 и 2'); б) относительное удлинение при разрыве  $\epsilon$  (3 и 3'); в) концентрация поперечных связей  $N_{\epsilon\phi}$  (4 и 4'); 1, 2, 3, 4-эталон; 1', 2', 3', 4' – опытные.

По данным физико-механических испытаний исследуемых резин (табл. 3.9) установлено, что условное напряжение при 100%, 200%, 300% удлинении возрастало по зависимости с максимумом для Оп-1,2. Наибольшее значение при 300% удлинении имели образцы с шифром Оп-1,2 – Оп-1,35. Незначительное снижение отмечалось у Оп-1,5, но тем не менее показатель выше, чем у эталонной. Значения модулей при 100%, 200%, 300% растяжения коррелируют с показателем  $N_{эф}$ , которые изменялись по такой же зависимости. Поэтому можно предположить, что при соотношении компонентов «стеариновая кислота: наполнитель» опытного активатора вулканизации 18-52 и 24-46 масс. %. можно получить вулканизаты с оптимальным набором поли-, ди- и моносulfидных связей (рис. 3.9, в).

В диапазоне указанных соотношений получены максимальные значения условной прочности при растяжении.

Твёрдость у эталонного образца превышала значения опытных образцов. Отмечено, что с увеличением доли стеариновой кислоты в активаторе твёрдость незначительно падает, и в основном зависит от содержания минерального наполнителя. Эластичность возрастала с увеличением содержания стеариновой кислоты. Деформационные свойства, оценённые по относительному и остаточному удлинению, мало зависят от соотношения компонентов.

Таким образом, установлено что содержание 0,75-1,5 масс. ч. стеариновой кислоты в комплексном активаторе вулканизации, в пересчёте на 100 масс. ч. каучука, обеспечивает удовлетворительные свойства резиновых смесей.

#### 3.4 Обоснование состава комплексного активатора вулканизации с использованием математического моделирования .

С целью обоснования влияния соотношения компонентов АВ-к и условий его синтеза, которые оказывают влияние на свойства вулканизатов, требуется применение математического аппарата, т.к. должна быть решена многопараметрическая задача.



Для оптимизации параметров (содержание компонентов, температура синтеза) и установление их влияния на свойства вулканизатов разработана математическая модель «состав-свойство». Варьировали температуру (80-110 °C), содержание ZnO (29-45 масс. %); содержание стеариновой кислоты (20-40 масс. ч.). Оптимизацию состава исходных компонентов проводили с позиций минимизации концентрации оксида цинка в вулканизатах, что является важной задачей с точки зрения экологии, а также на основе заданных условий процесса получения АВ-к и упруго-прочностных показателей, предъявляемых к резиновым изделиям.

В качестве инструмента моделирования процесса использован нейронный подход в сочетании с инструментами регрессионного анализа. При использовании этого подхода решается прямая задача класса «состав-свойство», в которой оптимизации подлежит концентрация веществ в конечном продукте (резине).

Состав обучающих данных включал два основных входных параметра, а именно: массовые доли оксида цинка и стеариновой кислоты. Дополнительными входными параметрами являлись температура и время синтеза АВ-к. Выходными параметрами, подлежащими прогнозированию, являлись условное напряжение при удлинении на 300 % ( $M_{300}$ ), условная прочность при растяжении ( $f_p$ ), относительное удлинение при разрыве ( $\epsilon$ ).

Исходным набором данных являлась выборка из 800 записей результатов экспериментов. Перед началом обучения данные проверяли на наличие выбросов и проводили нормализацию данных. Выбросами считали те данные, в которых выходные параметры отклонялись от среднего значения более чем на 3 среднеквадратических отклонения. Удаление выбросов осуществлялось путем исключения из записей. После указанной операции набор исходных данных содержал 784 записи.

Нормализация данных является стандартной процедурой, отображающей диапазон изменения входных параметров в отрезок  $[0, 1]$ :

$$x_{scaled} = \frac{x - x_{min}}{x - x_{max}}, \quad (3.1)$$

Выходные параметры определялись функциональной зависимостью от входных параметров, с учётом аддитивной случайной компоненты, поскольку в каждом из экспериментов присутствовала случайная составляющая.

Для идентификации распределения случайной компоненты использовались статистические тесты Шапиро-Уилка [92].

Рассмотрение распределений выходных параметров производилось на основании записей, содержащих максимальное количество фиксированных входных параметров, а именно при массовых частях компонентов (в пересчете на 100 масс. ч. каучука): оксида цинка – 1,5 масс. ч., стеариновой кислоты – 1,5 масс. ч. при температуре смешения 85° С. В результате получены зависимости распределения экспериментальных данных по каждому исследуемому свойству (рис. 3.10). В таблице 3.10 представлены характеристики распределения исследуемых свойств.

При статистическом анализе применялся критерий Шапиро-Уилка. Формулируются две гипотезы:  $H_0$  – выборка подчиняется нормальному закону распределения;  $H_1$  – следует отвергнуть нулевую гипотезу. При уровне значимости 0,2 нулевая гипотеза не отвергается.

Тест Шапиро-Уилка для ошибок прогнозирования параметров распределения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве применялся для проверки соответствия нормальному закону распределения. Для условной прочности при разрыве получены результаты: коэффициент аппроксимации - 0,98, р-критерий - 0,45; для относительного удлинения коэффициент аппроксимации - 0,98, а р-критерий - 0,48. Таким образом, гипотеза о нормальном распределении рассматриваемых параметров не отвергается.

Для построения модели, аппроксимирующей зависимость выходных параметров от входных значений, необходимо идентифицировать её характер. Предварительно были построены корреляционные зависимости между

входными и выходными параметрами, которые показали, что все парные корреляции между входными и выходными параметрами имеют малые абсолютные значения (рис. 3.11)

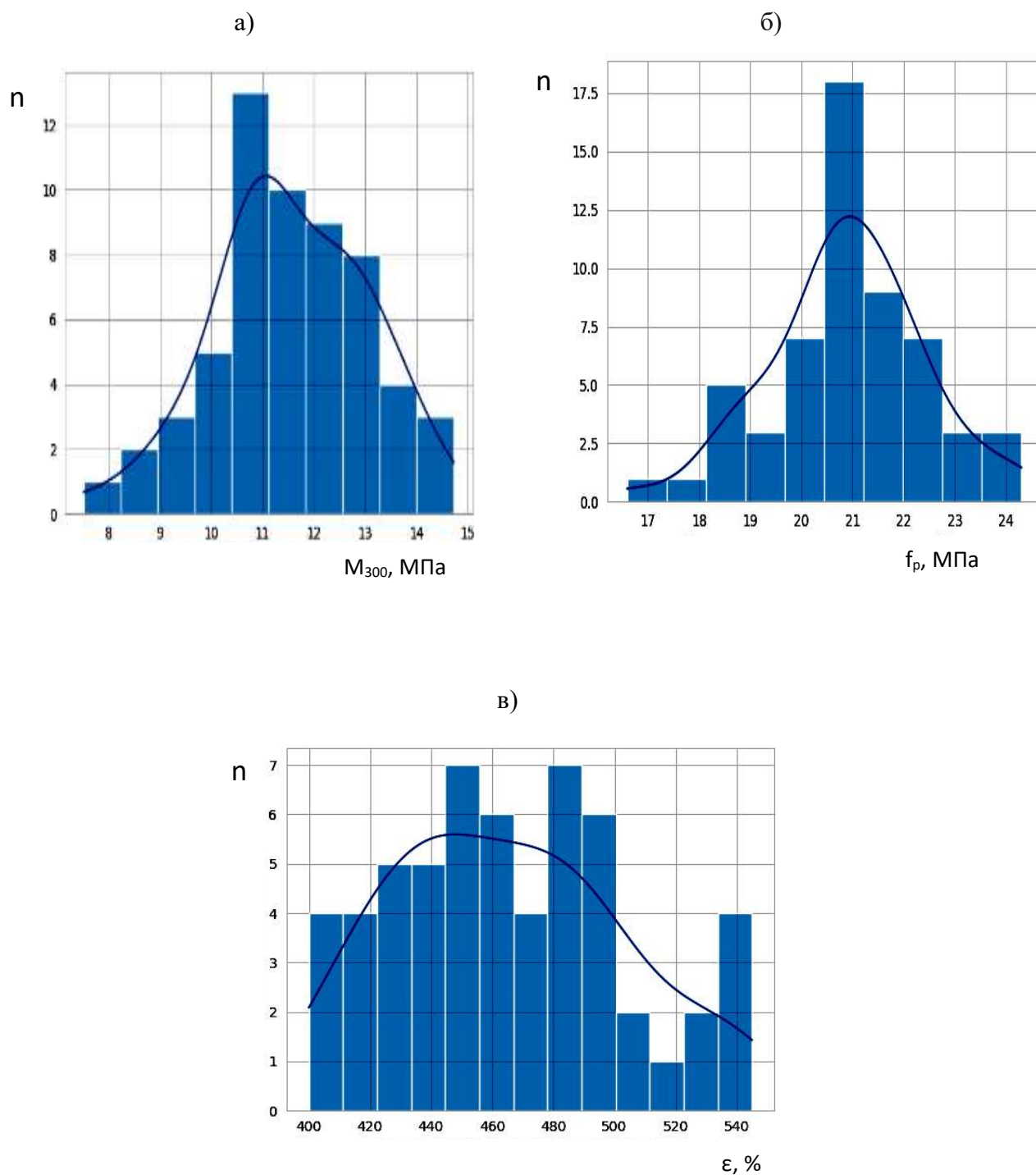


Рис. 3.10 – Характеристика распределение экспериментальных данных; а) условное напряжение при удлинении на 300 %; б) условная прочность при растяжении; в) относительное удлинение при разрыве;  $n$  - количество точек данных

Таблица 3.10 - Характеристики распределения физико-механических показателей резин с комплексным активатором вулканизации

| Характеристики                | Показатели свойств |                   |                |
|-------------------------------|--------------------|-------------------|----------------|
|                               | $M_{300}, \%$      | $f_p, \text{МПа}$ | $\epsilon, \%$ |
| Среднее значение              | 11.51              | 20.89             | 465.15         |
| Среднеквадратичное отклонение | 1.49               | 1.51              | 38.09          |
| Минимальное значение          | 7.50               | 16.59             | 400.0          |
| 25% от выборки                | 10.72              | 20.21             | 435.0          |
| 50% от выборки                | 11.26              | 20.88             | 465.0          |
| 75% от выборки                | 12.51              | 21.84             | 490.0          |
| Максимальное значение         | 14.73              | 24.29             | 545.0          |
| Коэффициент асимметрии        | -0.17              | -0.184            | 0.324          |
| Экссесс                       | -0.0008            | 0.59              | -0.66          |

Таким образом, между входными и выходными параметрами отсутствовала линейная зависимость, и для учёта нелинейности связей необходимо использование модели, основанной на искусственной нейронной сети.

Функционирование нейронной сети осуществляется по принципу трактовки отображения признакового пространства в пространство выходов. Наиболее простой и естественный способ описания нейронной сети заключается в идентификации её слоёв и функций активации отдельных нейронов. Одной из популярных архитектур нейронных сетей является многослойный персептрон, особенностью которого является количество слоёв и нейронов в них, и наличие функций активации отдельных нейронов. Каждый слой допускает трактовку как преобразования выходного сигнала предыдущего слоя в вектор выходных сигналов этого слоя [151]. Поэтому за основу искусственной нейронной сети был выбран многослойный персептрон.

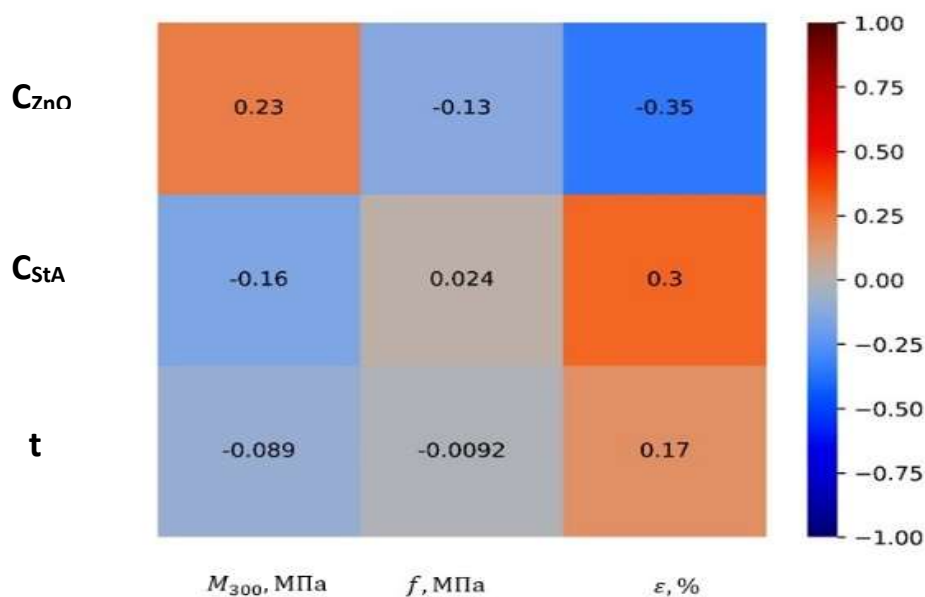


Рис. 3.11 - Матрица попарных корреляций  $C_{\text{ZnO}}$  – концентрация ZnO (масс. %),  $C_{\text{StA}}$  – концентрация стеариновой кислоты,  $t$  – температура,  $^{\circ}\text{C}$

ReLU (Rectified Linear Unit) является функцией активации в многослойном персептроне, которая задаётся соотношением:

$$\text{ReLU}(x) = \max(0, x), \quad (2)$$

Преобразование входного сигнала одного слоя в вектор выхода определяется выражением:

$$X_l^{(1 \times n)} = \text{ReLU}(X_{(l-1)}^{(1 \times n)} W_{(l-1)}^{(n \times m)} + b_{(l-1)}^{(1 \times m)}), \quad (3)$$

где  $X_l^{(1 \times n)}$  - вектор выходных значений слоя номер  $l$ ;  $X_{(l-1)}^{(1 \times n)}$  - вектор выходных значений слоя номер  $l-1$ ;  $W_l^{(n \times m)}$  - матрица весов слоя  $l$ ;  $b_l^{(1 \times m)}$  - вектор смещений слоя  $l$ ; аргументом следующего слоя будет являться вектор  $X_l$ .

Обучение нейронной сети заключалось в оценке элементов матрицы весов  $W$  и вектора смещений  $b$ , значения которых подлежат идентификации в процессе обучения.

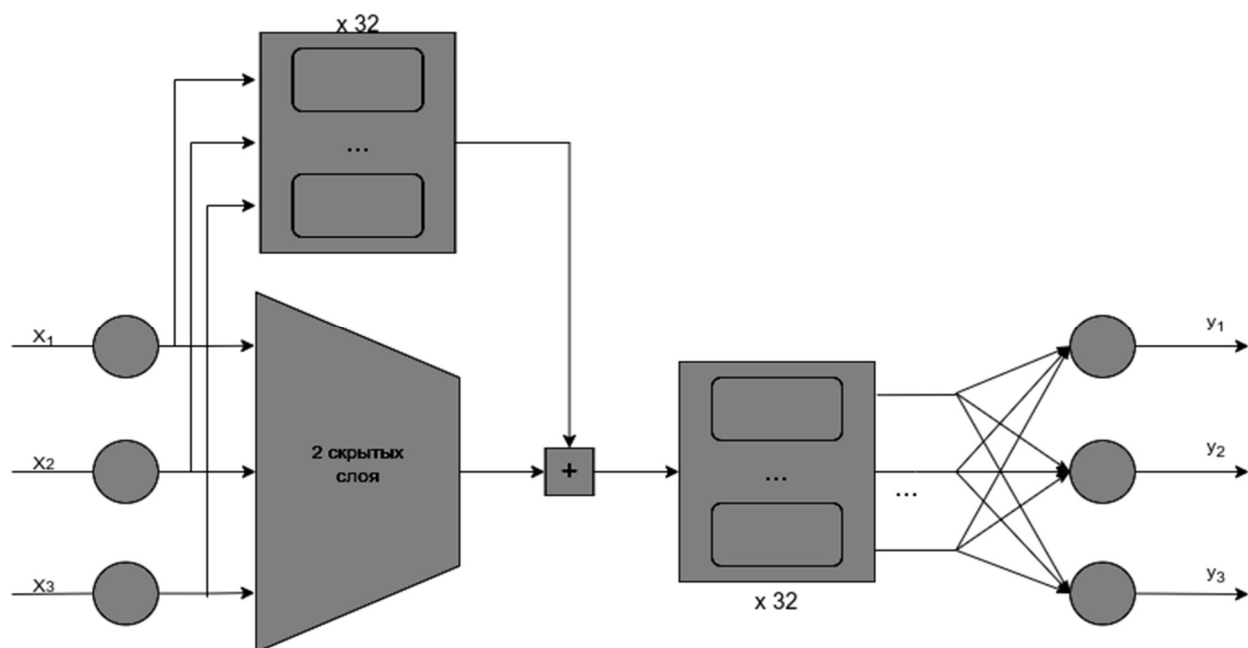


Рис. 3.12 - Архитектура нейронной сети

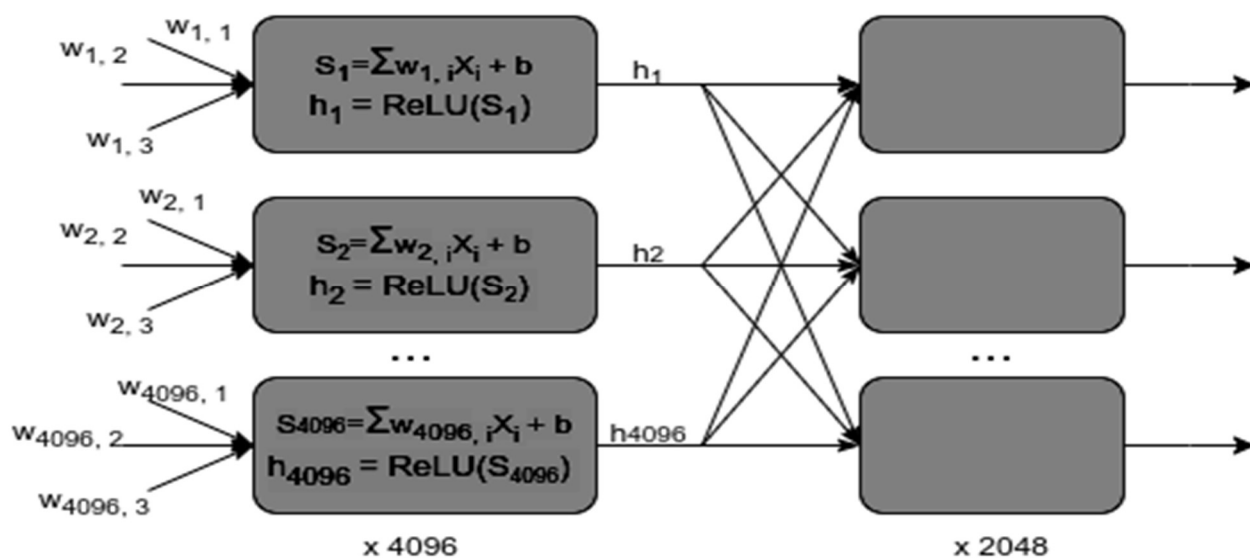


Рис. 3.13 – Блок-схема скрытых слоёв

Для достижения высокой точности аппроксимации использовали изменённую архитектуру многослойного персептрона (рис. 3.12). Отличительной особенностью являлась сеть с трансляцией входных данных на выходной слой персептрона, с блоком скрытых слоёв (рис. 3.13). Указанная сеть имеет следующие особенности: skip connection [151, 152] и большое количество нейронов в слоях.

Известно [91, 92], что при высокой сложности модели, а именно большом количестве обучаемых параметров возрастает «выразительность», заключающаяся в существенной нелинейной зависимости результата моделирования от количества нейронов. Применительно к поставленной задаче эффект выразительности проявлялся следующим образом: при незначительном увеличении количества нейронов в первых экспериментах результаты моделирования ухудшались, однако при значительном увеличении числа нейронов предсказательная сила нейронной сети существенно увеличилась.

Skip-connection помогает решить проблему снижения точности за счет снижения симметрии параметрического пространства модели (уменьшается число локальных экстремумов).

В ходе обучения модели важным гиперпараметром является коэффициент скорости обучения, который является весовым коэффициентом перед градиентом функции ошибки. Данный параметр является константой, но для повышения скорости обучения, его можно представить некоторой функцией. Для наискорейшего достижения минимума целевой функции в области больших абсолютных значений градиента шаг принимается достаточно большим, при достижении области малого абсолютного значения градиента шаг автоматически уменьшается.

Обучение нейронной сети основывается на минимизации среднеквадратических отклонений экспериментальных данных от модельных:

$$Q(X, y, W) = \sum_i L(y_i, f(x_i, W)) \rightarrow \min, \quad (4)$$

$$L(y_i, f(x_i, W)) = (y_i - f(x_i, W))^2, \quad (5)$$

где  $y$  - вектор предсказываемых значений, полученных из базы данных;  $Q$  - оптимизируемая функция;  $f(x, W)$  - функция, которая аппроксимирует зависимость, параметризованной  $w$ ;  $W$  - матрица весов.

Для обучения нейронной сети использовался вариант градиентного спуска Adam [151]:

$$g_t = \nabla(f(w_t)), \quad (3.6)$$

$$m_t = \beta_1 \cdot m_{t-1} + (1 - \beta_1) \cdot g_t, \quad (3.7)$$

$$u_t = \beta_2 \cdot u_{t-1} + (1 - \beta_2) \cdot g_t^2, \quad (3.8)$$

$$\widehat{m}_t = m_t / (1 - \beta_1^t), \quad (3.9)$$

$$\widehat{u}_t = u_t / (1 - \beta_2^t), \quad (3.10)$$

$$w_t = w_{t-1} - \gamma \cdot \widehat{m}_t / \sqrt{(\widehat{u}_t + \epsilon)}, \quad (3.11)$$

где  $g_t$ - градиент функции  $m_t$ - первый момент градиента на шаге  $t$ ;  $u_t$ - второй момент градиента на шаге  $t$ ;  $\beta_1, \beta_2$ - гиперпараметры, контролирующие скорость обновления моментов;  $\widehat{m}_t, \widehat{u}_t$ - усреднённые значения моментов;  $w_{t-1}$ - значение веса модели на шаге  $t-1$ ;  $w_t$ - значение веса модели на шаге  $t$  (после обновления);  $\gamma$ - коэффициент скорости обучения;  $\epsilon$ - малая константа, предотвращающая деление на ноль.

Оценка качества аппроксимации исследуемой модели проводилась на контрольной выборке из 76 записей, которые не участвовали в обучении нейронной сети. Относительная ошибка, используемая для оценки модели, задаётся соотношением:

$$\delta = \frac{1}{n} \sum_i \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \cdot 100\%, \quad (3.12)$$

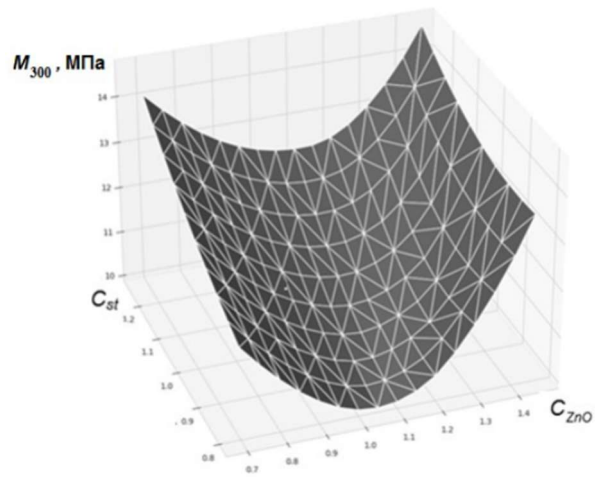
где  $y_i$  - экспериментальное значение свойства;  $\hat{y}$ -прогнозируемое значение свойства;  $n$  - количество точек в выборке.

Полученные значения относительных ошибок составили: для условного напряжения при удлинении на 300% - 13%, для условной прочности при растяжении - 6%, для относительного удлинения при растяжении - 6%.

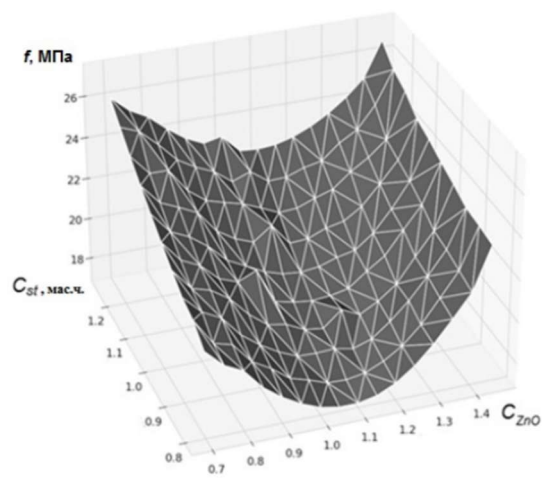
Результатом проведённого моделирования является установление связи между входными параметрами (концентрация оксида цинка, концентрация стеариновой кислоты, температура смешения) и выходными параметрами (условное напряжение при удлинении на 300%, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве) процесса, полученным с использованием аппарата нейронных сетей. Результаты моделирования представлены рис. 3.14.

a)





б)



в)

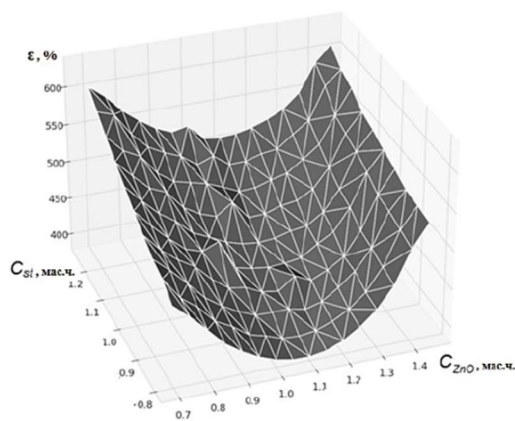
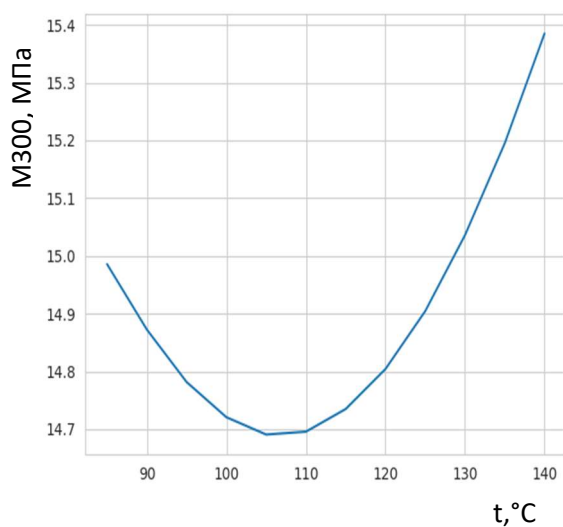


Рис 3.14. – Зависимости показателей свойств резин с АВ-к от концентрации компонента: а) условное напряжение при удлинении на 300% компонентов б) условная прочность при растяжения в) относительное удлинение при разрыве.

Результаты вычислительного эксперимента показали, что максимум целевой функции (условное напряжение при удлинении на 300%, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве) достигается на границе области значений входных параметров. Кроме того, необходимо отметить тот факт, что выходные параметры в исследуемой области изменения входных имеют локальные экстремумы, а именно при наборе значений концентраций стеариновой кислоты, оксида цинка и температуры (1,25 масс. ч, 0,7 масс. ч., 100°C), (0,92 масс. ч., 1,12 масс. ч., 100°C), соответственно. Реализация процесса при этих входных параметрах позволяет получать продукцию с необходимыми для дальнейшей эксплуатации характеристиками. Увеличение температуры при проведении процесса обеспечивает повышение значений исследуемых выходных параметров.

Зависимости условного напряжения при удлинении на 300 % от температуры и концентрации оксида цинка представлена на рис. 3.15.

а)



б)

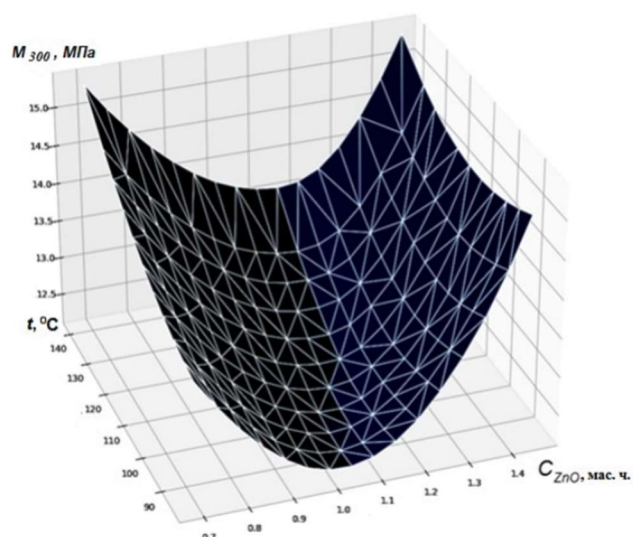


Рис. 3.15 - Зависимости условного напряжения при удлинении на 300% от: а) температуры; б) от температуры и содержания ZnO

Таким образом, получены решения задачи выбора оптимальных параметров получения АВ-к с точки зрения достижения максимальных показателей условного напряжения при удлинении на 300%, условной прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве. В качестве значимых входных параметров в задаче рассмотрены концентрации (масс. %)  $\text{ZnO}$ , стеариновой кислоты, а также температуры процесса синтеза АВ-к.

### 3.5 Промышленная апробация партии комплексного активатора вулканизации и исследование свойств резиновых смесей и резин

С использованием данных, полученных при оптимизации состава АВ-к выпущена опытно-промышленная партия активатора вулканизации в условиях производства ООО «Совтех», г. Воронеж.

Технологический процесс изготовления состоит в подготовке исходного сырья, изготовлении активатора вулканизации в порошкообразной форме, его развеске и хранении. Блок схема представлена на рисунке 3.16.

Бентонит загружали в смеситель, оснащённый внешним обогревом и при непрерывном перемешивании нагревали до температуры 90-100 °С. Затем в смеситель загружали стеариновую кислоту, процесс вели до получения равномерного расплава. После чего в реакционную смесь вводили оксид цинка. Продолжительность каждой стадии определена расчётным путём и отражена в технологическом регламенте.

После завершения синтеза продукт выгружали в поддоны для охлаждения и последующего измельчения. Готовый продукт расфасовывали.

На последней стадии при измельчении можно получать продукт с разным размером фракции. Для изучения свойств резиновых смесей и резин получали АВ-к с разным размером частиц рассевом на ситах (раздел 3.5.1). Для обоснования возможности использования АВ-к при изготовлении резиновых смеси с различными вулканизирующими системами проведены исследования по

влиянию АВ-к на свойства резиновых смесей и резин в присутствии различных ускорителей вулканизации (раздел 3.5.2).

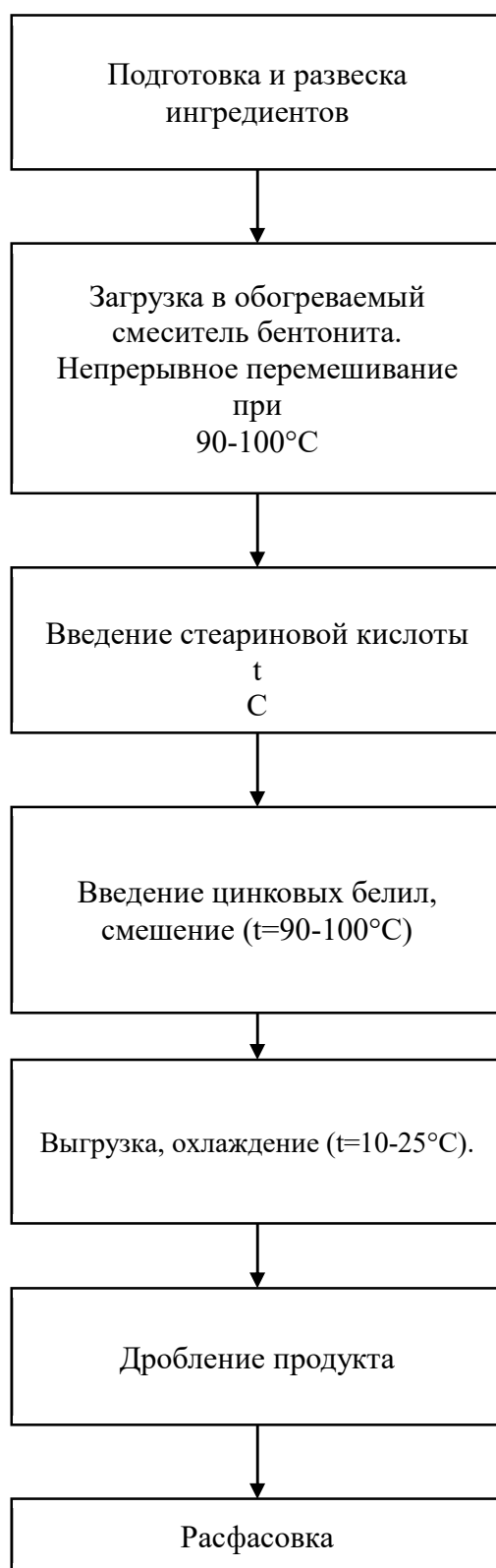


Рисунок – 3.16 Блок-схема процесса синтеза АВ-к

Получен продукт в виде непылящего порошка и определены его свойства: содержание основного вещества в пересчёте на оксид цинка 32,5%, массовая доля золы составил 76%, потеря массы при сушке 1,2%.

Для определения показателя содержания основного вещества в пересчёте на ZnO модифицирована методика, опирающаяся на ГОСТ 202-74 метод А (Приложение Б). В связи с тем, что при омологации новых компонентов резиновых смесей на шинных заводах и предприятиях РТИ, в частности АВ-к, необходима разработка нормативно технической документации: технического регламента, технических условий, паспорта качества, паспорта безопасности, отражающие показатели входного контроля новых материалов. АВ-к предназначен для замены цинковых белил, предприятия требуют проведение входного контроля по показателю содержания ZnO, поэтому потребовалась новая методика определения основного вещества в пересчёте на ZnO. В связи с тем, что при проведении анализа требуется проведение пробоподготовки, а именно приготовление истинного раствора с определяемым веществом в буферном растворе, что невозможно добиться с АВ-к, содержащим бентонит и стеариновую кислот, из-за образования осадка. Предложено изменить пробоподготовку, а именно: проводить озоление пробы, при подготовке раствора к анализу пробу озолённого образца АВ-к интенсивно перемешивать в течение 60 мин. с последующей декантацией. Аликвоту отбирать из декантированного раствора. В формулу введён поправочный коэффициент, полученный на основе большого объёма выборки и составил 1,57. Новая методика заявлена на получение свидетельства об аттестации методики измерений.

### 3.5.1 Исследование влияния размера частиц комплексного активатора вулканизации на свойства резин

В технологии эластомеров предъявляются повышенные требования к выпускной форме компонентов резиновых смесей. Основными из них являются: не пылящая форма компонента, удобность и отсутствие проблем при хранении и

транспортировки, низкая слёживаемость, а также простота развески и дозирования, хорошее диспергирование в каучуке при резиносмешении. Поэтому на сегодняшний день ингредиенты предпочтительно выпускаются не в виде тонкодисперсных порошков, а в форме чешуек, гранул, мастербатчей.

Фракционирование измельчённого опытного продукта осуществляли с использованием сит с размером ячейки от 0,1 до 3 мм. При рассеве на ситах АВ-к получены фракции с размером частиц менее 0,1 мм и до 1 мм (рис. 3). На основе полученных фракций изготавливали модельные резиновые смеси на основе каучука СКИ-3 следующих шифров: 1мм – Р1; 0,5мм – Р0,5; 0,25мм – Р0,25; 0,2мм – Р0,2; 0,1мм – Р0,1; <0,1мм – Р0

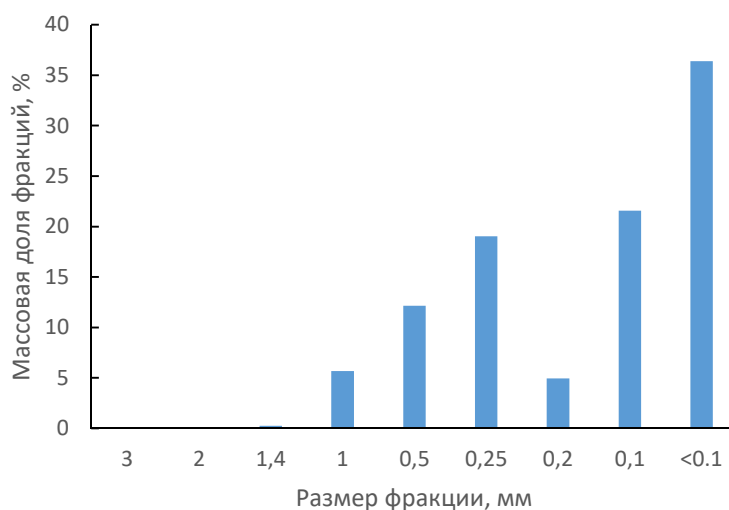


Рисунок 3.17 Гранулометрический состав измельчённого АВ-к

В таблице 3.11 представлены вулканизационные показатели исследуемых резиновых смесей, значения которых незначительно отличались от эталона.

Изменения вязкости резиновых смесей при введении опытных активаторов вулканизации разной дисперсности оценены по  $M_{\min}$ . Полученные значения указывают на то, что размер частиц АВ-к мало влияет на реологическое поведение, но может оказывать влияние на упруго-прочностные показатели резин, активируя реакции присоединения серы к макромолекулам, и являться центром образования действительных агентов вулканизации, что согласуется

рассчитанными константами скоростей реакций вулканизации резиновых смесей (табл. 3.11).

Применение всех опытных активаторов вулканизации обеспечивает снижение показателя  $\tau_{90}$  на 21-27%, данные согласуются со значениями константы  $k_3$ - скорость образования моно- и дисульфидных связей: у всех опытных резиновых смесей этот коэффициент был выше чем у эталона. Таким образом, скорость вулканизации в главном периоде в присутствии АВ-к увеличивается. При этом сокращение времени начала вулканизации не превысило 20%, константа  $k_1$ , характеризующая скорость образования предшественников сшивания у всех опытных образцов был выше чем у эталона. Таким образом все опытные резиновые смеси показали более высокие значения скорости вулканизации. 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 (табл. 3.12), 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. При этом следует отметить, что все опытные образцы имеют высокие значения твёрдости, хотя и немного ниже, чем у эталонов.

Деформационные характеристики опытных вулканизатов, оценённые по удлинению при разрыве, указывают на преимущество опытных АВ-к по сравнению с эталоном, т.к. наблюдали увеличение относительного удлинения и близкие значения остаточного удлинения.

При анализе структурных параметров вулканизационной сетки  $N_{эф}$  установлено, что с уменьшением размера частиц АВ-к плотность поперечных связей возрастает, в тоже время образец АВ-к с размером агломератов частиц 1 мм по всем показателям превосходил эталон.

Таким образом установлено, что размер частиц АВ-к, обеспечивающий наилучший комплекс свойств как продукта, так и резин находился в диапазоне от 0,2 до 0,5 мм.

Таблица 3.11 – Вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе каучука СКИ-3 с активатором вулканизации разной дисперсности

| Показатель                  | Эталон | P1    | P0,5  | P0,25 | P0,2  | P0,1  | P0    |
|-----------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $M_{min}$ , дН·м            | 11,5   | 12,0  | 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  |
| $\tau_{90}$ , мин           | 4,7    | 3,4   | 3,6   | 3,5   | 3,4   | 3,4   | 3,8   |
| $\tau_s$ , мин              | 2,4    | 1,9   | 1,9   | 1,9   | 2,0   | 1,9   | 2,0   |
| $\nu_c$ , мин <sup>-1</sup> | 42,2   | 66,5  | 60,0  | 63,5  | 72,5  | 67,8  | 57,1  |
| $k_1$                       | 0,020  | 0,044 | 0,036 | 0,036 | 0,003 | 0,030 | 0,034 |
| $k_2$                       | 1,000  | 1,000 | 0,94  | 0,957 | 0,971 | 0,934 | 0,94  |
| $k_3$                       | 3,80   | 3,88  | 4,91  | 4,33  | 3,94  | 3,84  | 4,01  |
| $k_4$                       | 270    | 287   | 269   | 252   | 323   | 269   | 284   |

Таблица 3.12 – Физико-механические свойства резин на основе каучука СКИ-3

| Показатель                                  | Эталон | P1   | P0,5 | P0,25 | P0,2 | P0,1  | P0    |
|---------------------------------------------|--------|------|------|-------|------|-------|-------|
| $M_{100}$ , Мпа                             | 4,7    | 3,4  | 7,3  | 5,8   | 7,8  | 4,3   | 2,7   |
| $M_{200}$ , Мпа                             | 11,6   | 9,1  | 14,3 | 12,6  | 15,1 | 10,7  | 8,7   |
| $M_{300}$ , Мпа                             | 9,9    | 9,2  | 16,2 | 15,3  | 16,8 | 15,1  | 14,1  |
| $f_p$ , Мпа                                 | 12,6   | 13,7 | 20,5 | 21,5  | 22,0 | 15,3  | 15,5  |
| НА, усл. ед.                                | 74     | 69   | 71   | 68    | 68   | 65    | 66    |
| E, %                                        | 52     | 50   | 50   | 50    | 50   | 52    | 50    |
| $\epsilon$ , %                              | 183    | 290  | 220  | 313   | 280  | 277   | 330   |
| $\Theta$ , %                                | 1,3    | 4,0  | 5,3  | 5,3   | 4,0  | 5,3   | 4,0   |
| $N_{эф} \times 10^{-20}$ , см <sup>-3</sup> | 8,65   | 9,57 | 8,33 | 9,53  | 9,28 | 13,92 | 13,06 |

3.5.2 Исследование свойств резиновых смесей и вулканизатов, полученных на основе комплексного активатора вулканизации с ускорителями разных типов

Выбор типа ускорителей вулканизации зависит от назначения изделия, технологии изготовления, условий эксплуатации. В зависимости от применяемого ускорителя получают резины с различной структурой вулканизационных сшивок и степенью сшивания, что влияет на упруго-прочностные свойства вулканизатов, и их термостойкость.

При составлении рецептур резиновых смесей необходимо учитывать взаимодействие ускорителя с другими компонентами – серой, активаторами вулканизации, наполнителями. В работах [149-151] рассмотрены взаимодействия комплексных соединений, образованных в реакциях между



оксидами металлов и жирными кислотами, а также с ускорителями вулканизации и серой. Образование промежуточных соединений происходит на стадии резиносмешения за счёт адсорбции компонентов серной вулканизирующей системы на поверхности оксида цинка.

С помощью ИК-спектроскопии Фурье (рис. 3.12) изучены спектральные характеристики АВ-к и проведён сопоставительный анализ: в начальный период времени синтеза (5 минут) и в конце (60 минут) установлено, что в ходе синтеза образуется стеарат цинка -  $1700\text{ см}^{-1}$  и остаётся стеариновая кислота -  $1525\text{ см}^{-1}$  в свободном виде. Присутствие в составе АВ-к стеарата цинка и стеариновой кислоты, обеспечивает адсорбцию компонентов вулканизирующей системы на поверхности частиц  $\text{ZnO}$  в АВ-к с образованием мицелл, которые солюбилизируют полярные группы молекул вулканизирующей системы и способствуют лучшему их диспергированию в каучуке, повышая скорость протекания реакций при вулканизации.

Проведено обоснование возможного применения АВ-к в рецептурах резин с различными ускорителями вулканизации. Изготовлены резиновые смеси, в которых применяли ускорители, относящиеся к разным классам химических соединений - сульфенамиды, тиурамы и тиазолы, а именно: циклогексилбензтиазол сульфенамид (Сульфенамид Ц); тетраметилтиурам дисульфид (Тиурам Д); 2-меркаптобензтиазол (Каптакс).

Резиновым смесям присваивали шифры, где первая буква Э – эталонные смеси без АВ-к (активирующая система  $\text{ZnO}$  и стеариновая кислота); О - опытные смеси, в которых заменяли  $\text{ZnO}$  и стеариновую кислоту на АВ-к, вторая буква соответствовала типу ускорителя, применяемому в рецептуре: С - Сульфенамид Ц; Т – Тиурам Д; К- Каптакс.

Результаты определения вулканизационных характеристик резиновых смесей на основе *цис*-1, 4 изопренового каучука СКИ-3 с комплексным активатором АВ-к и разными ускорителями вулканизации, физико-механические показатели резин и их параметры структуры приведены в таблице 3.13.

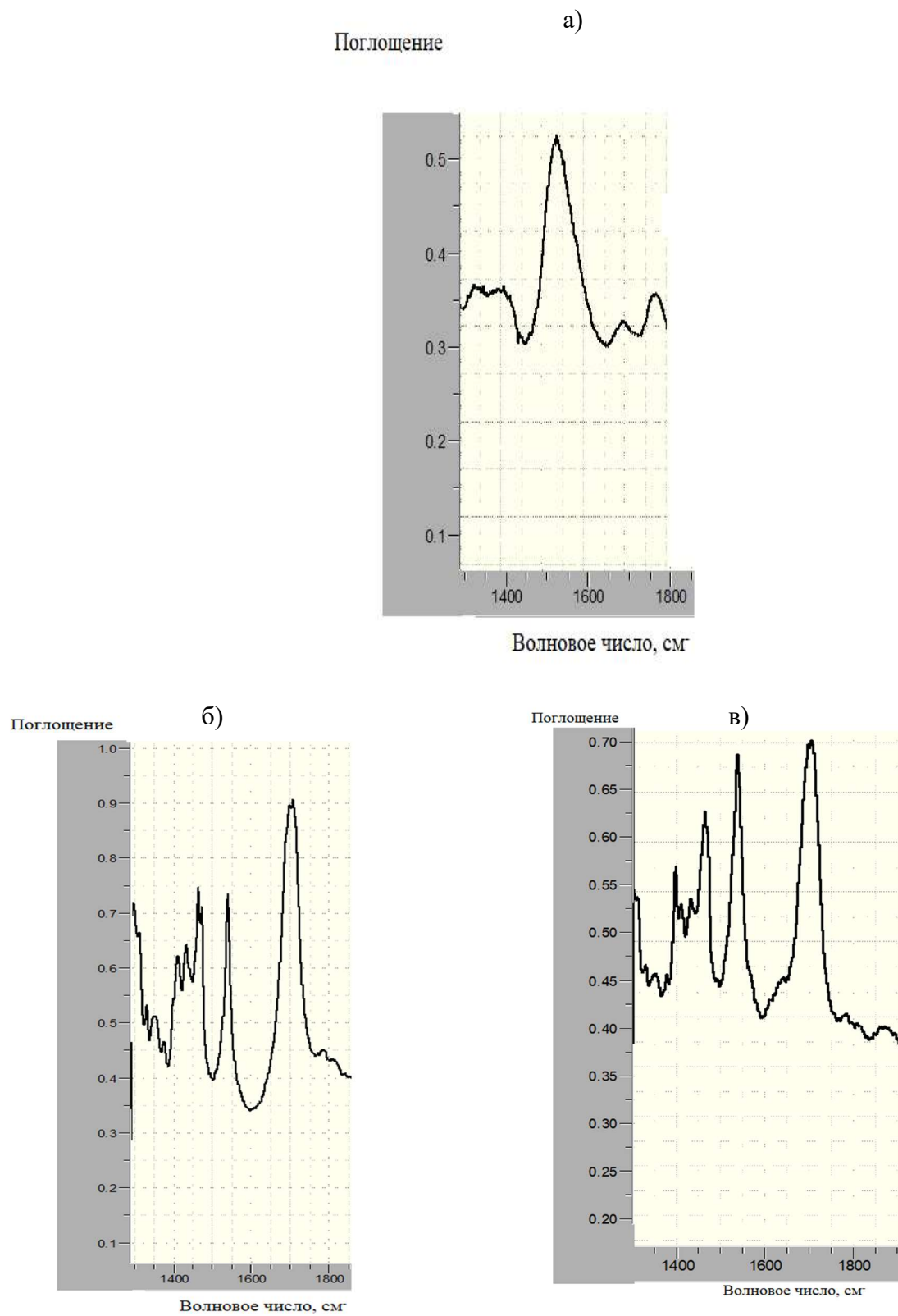


Рис. 3.18 ИК спектры поглощения а) стеариновая кислота; б) АВ-к - 5 мин; в) АВ-к - 60 мин.

Таблица 3.13 – Свойства резиновых и резин на основе каучука СКИ-3 с комплексным активатором АВ-к и разными ускорителями вулканизации

| Наименование показателей                 | Шифры образцов |        |        |        |        |        |
|------------------------------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                                          | ЭС             | ОС     | ЭТ     | ОТ     | ЭК     | ОК     |
| $M_{min}, \text{dH}\cdot\text{м}$        | 11,50          | 11,67  | 16,83  | 15,00  | 17,37  | 20,15  |
| $M_{max}, \text{dH}\cdot\text{м}$        | 54,50          | 47,17  | 40,75  | 32,00  | 39,00  | 38,63  |
| $M_{90}, \text{dH}\cdot\text{м}$         | 50,20          | 43,63  | 38,36  | 30,30  | 19,49  | 36,78  |
| $\tau_{90}, \text{мин}$                  | 4,70           | 3,50   | 14,45  | 2,14   | 15,50  | 9,37   |
| $\tau_s, \text{мин}$                     | 2,38           | 1,93   | 1,29   | 0,47   | 9,11   | 1,02   |
| $\nu_c, \text{мин}^{-1}$                 | 43,1           | 63,69  | 7,59   | 59,88  | 15,65  | 11,98  |
| $M_{300}, \text{МПа}$                    | 15,2           | 14,39  | -      | 8,90   | 6,80   | 6,70   |
| $f_p, \text{МПа}$                        | 17,20          | 22,10  | 14,10  | 18,44  | 13,10  | 14,10  |
| $\epsilon, \%$                           | 310            | 330    | 260    | 320    | 440    | 370    |
| $N_{эф} \times 10^{-20}, \text{см}^{-3}$ | 7,8            | 8,1    | 8,4    | 8,7    | 6,4    | 6,5    |
| $\omega (S_{св.}), \%$                   | 0,1282         | 0,0011 | 0,0639 | 0,0003 | 0,2243 | 0,0030 |

Примечание.  $\omega (S_{св.})$  - массовая доля свободной серы в резине, %

Анализ вулканизационных свойств опытных резиновых смесей показал, что максимальный крутящий момент у всех опытных образцов был ниже по сравнению с эталоном. У резины с Каптаксом показатель сопоставим с эталоном, различие  $<1\%$ , что подтверждается близкими значениями модуля при растяжении на 300%.

Показатель  $\tau_{90}$  у опытных образцов меньше на 35-60%, причём в присутствии Тиурама оптимум вулканизации достигался в 6 раз быстрее. Скорость вулканизации у опытных образцов значительно выше, чем у эталонных. Время начала вулканизации резиновых смесей в присутствии Сульфенамида Ц сокращалось на 23%, а у образцов резины с остальными ускорителями - в несколько раз. Полученные вулканизационные свойства свидетельствуют о высокой активности АВ-к при протекании реакций вулканизации.

Анализ упруго-прочностных свойств резин показал, что применение АВ-к в присутствии различных ускорителей не приводит к значительному снижению показателей. Так модули 300% растяжения опытных образцов были незначительно ниже эталонных. Прочность при растяжении у всех опытных образцов была выше: в присутствии ускорителя Сульфенамида Ц на 28,5%, Каптакса – 30,8%, Тиурама – 7,6%.

Относительное удлинение при разрыве было выше в резинах с Сульфенамидом Ц и Каптаксом, а в присутствии Тиурама Д - ниже на 16%.

Эффективность влияния АВ-к на вулканизацию в присутствии различных ускорителей оценивали по показателю  $N_{эф}$  и содержанию свободной серы в вулканизатах. Установлено, что в присутствии АВ-к степень сшивания была выше на  $\approx 4\%$ , а содержание свободной серы снижалось для образцов: с Каптаксом - в 70 раз; Сульфенамидом Ц - в 100 раз; Тиурамом - в 200 раз. Таким образом, АВ-к, за счёт своих поверхностно активных свойств обеспечивает лучшее диспергирование образованных ДАВ в каучуке, кинетическую устойчивость полярных подвесок ускорителей и поперечных связей. Кроме того, происходит эффективное расходование серы и формирование сетки с более широкими значениями молекулярной массы между узлами сшивок, чем у эталонных. Образованные поперечные связи обеспечивают улучшение релаксационных характеристик и динамических показателей вулканизатов.

Для подтверждения полученных эффектов, исходя из предположения, что выбранный режим вулканизации соответствует продолжительности вулканизации при достижении плато или после него, в то время как оптимум вулканизации меньше, проведены дополнительные исследования физико-механических свойств резин и вулканизатов полученных с сокращением продолжительности времени вулканизации на 30 и 50% соответственно. Установлено, что при сокращении продолжительности вулканизации на 10 % модули и прочность при растяжении несколько увеличиваются. Увеличение относительного удлинения резин в присутствии опытных активаторов вулканизации может указывать на возможность улучшения их динамических и эластических свойств при использовании всех изучаемых ускорителей вулканизации. В то же время следует отметить, что резкое снижение содержания свободной серы может быть обусловлено не только увеличением плотности сшивания, но и увеличением полисульфидности поперечных связей, и внутримолекулярным присоединением серы. Это подтверждается значениями констант  $k_5$  и  $k_6$ , отвечающими за скорость реакции образования полисульфидных связей (лабильных узлов вулканизационной сетки) и скорость

образования внутримолекулярной серы в дополнительно проведённых расчётах кинетических параметров вулканизации на каждой стадии процесса (таб. 3.14).

Таблица 3.14 – Значение кинетических параметров вулканизации резиновых смесей в присутствии различных ускорителей.

| Коэффициент    | Шифры образцов |      |      |      |      |      |
|----------------|----------------|------|------|------|------|------|
|                | ЭС             | ОС   | ЭТ   | ОТ   | ЭК   | ОК   |
| k <sub>1</sub> | 0,898          | 77,8 | 34,5 | 107  | 112  | 74,8 |
| k <sub>2</sub> | 0,744          | 326  | 150  | 77,3 | 12,2 | 22,3 |
| k <sub>3</sub> | 100            | 221  | 303  | 28,5 | 173  | 125  |
| k <sub>4</sub> | 0,295          | 88,9 | 34,8 | 21,1 | 148  | 1,22 |
| k <sub>5</sub> | 0,274          | 64,1 | 57,4 | 179  | 51,8 | 0,22 |
| k <sub>6</sub> | 0,712          | 310  | 74,7 | 145  | 11,9 | 21,6 |

Полученные результаты для Сульфенамида Ц и Каптакса подтверждают данный вывод и могут быть использованы для разработки практических рекомендаций по использованию АВ-к в составе вулканизирующих групп с разными ускорителями вулканизации.

Таким образом установлено, что использование в качестве активатора вулканизации продукта АВ-к возможно с ускорителями различных классов, т.к. упруго-прочностные показатели с ними находились на уровне или 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.

### 3.5.3 Промышленная апробация комплексного активатора вулканизации в рецептурах резин шин и резинотехнических изделий

Опытно-промышленная партия, выпущенная в количестве 300 кг на ООО «Совтех», под брендом Вулкатив С-1-1 (опытный активатор вулканизации), передана для испытаний на предприятия, производящие резинотехнические изделия и автомобильные шины: ООО «РПИ КурскПром», АО «Балаковорезинотехника», ОАО «Белшина».

Активатор вулканизации испытывали в рецептурах протектора (беговой) легковых радиальных шин на основе каучуков (масс. ч.): СКИ-3 - 20, СКД - 60, СКМС 30АРКМ-15, наполнителя технический углерод N220 - 60,0 масс. ч.

Опытный активатор в количестве 5,0 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука вводили, замещая цинковые белила (4 масс. ч.) и стеариновую кислоту (1 масс. ч.).

Анализ данных (табл. 3.15) показал, что применение опытного активатора вулканизации позволяет улучшить технологические свойства резиновых смесей, таких как пластичность и эластическое восстановление. Физико-механические показатели опытных резин были выше, либо оставались на уровне серийных образцов. Так, модуль при растяжении на 300% был сопоставим с эталоном, а удлинение при разрыве и условная прочность при разрыве были выше серийных резин. Стоит отметить, что такие показатели как сопротивление образованию трещин, твёрдость по Шору А и истираемость были ниже, чем у серийных образцов, что, возможно, требует корректировки рецептуры резиновых смесей в сторону увеличения концентрации опытного активатора вулканизации.

Таблица 3.15 – Свойства резин беговой части протектора легковой 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     |
| Сопротивление раздиру, кН/м                                           | 73       | 63      |
| Коэффициент температуростойкости по условной прочности при 100°C      | 0,54     | 0,46    |
| Коэффициент теплового старения по условной прочности (100°C×72ч)      | 0,68     | 0,64    |
| Твёрдость по шору при температуре, ус. ед.                            |          |         |
| 20 °C                                                                 | 59       | 58      |
| 100°C                                                                 | 56       | 55      |
| Эластичность по отскоку при температуре, %                            |          |         |
| 20 °C                                                                 | 23       | 25      |
| 100 °C                                                                | 38       | 42      |
| Теплообразование по Гудричу, °C                                       | 16       | 17      |
| Коэффициент сопротивления многократному сжатию, %                     | 1,41     | 1,66    |
| Усталостная выносливость в условиях заданной деформации $E_0$ 150%, % | 128      | 132     |
| Сопротивление образованию трещин, тыс. циклов.                        | 9,0      | 5,5     |
| Истираемость, м <sup>3</sup> /ТДж                                     | 73       | 89      |
| Ползучесть                                                            | 1,04     | 0,96    |
| Удельный вес, кг/см <sup>3</sup>                                      | 1130     | 1130    |

При использовании опытного активатора вулканизации в протекторной резине грузовой шины, установлено, что время начала вулканизации  $t_s$  было меньше, чем у серийных образцов, но упруго-прочностные показатели и эксплуатационные свойства (табл. 3.17) находились на уровне или выше серийных. Таким образом, опытный активатор вулканизации возможно применять в рецептуре протектора грузовых шин с корректировкой режима вулканизации.

Таблица 3.16 – Промышленная рецептура протекторной резины грузовой шины

| Ингредиенты           | Содержание, масс.ч. |         |
|-----------------------|---------------------|---------|
|                       | Серийный            | Опытный |
| СКИ-3                 | 76,0                | 15,7    |
| СКД-НД                | 10,0                | 14,3    |
| СКС-30 АРКМ-27        | 14,0                | 70,0    |
| Цинковые белила       | 4,0                 | -       |
| Стеариновая кислота   | 2,0                 | -       |
| Активатор АВ-к        | -                   | 4,0     |
| Сульфенамид Ц         | 3,0                 | 3,0     |
| Сера                  | 2,5                 | 2,5     |
| Компоненты по рецепту | ...                 | ...     |
| Итого                 | 243,4               | 241,4   |

Таблица 3.17 – Свойства протекторной резины грузовой шины

| Наименование                                 | Серийный | Опытный |
|----------------------------------------------|----------|---------|
| Вязкость по Муни, МБ1+4 (100 °С), усл. ед.   | 57       | 60      |
| Время подвулканизации, мин                   | >15      | 12,5    |
| Условное напряжение при 300 % удлинении, МПа | 9,8      | 9,8     |
| Условная прочность при растяжении, МПа, н.у. | 17,2     | 17,6    |
| $K f_p$ при 100°Сх24 ч                       | -37%     | -34%    |
| Относительное удлинение при разрыве, %, н.у. | 500      | 510     |
| $K \varepsilon$ 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 <sup>3</sup>  | 66       | 55      |

Опытный активатор испытывали (Приложение А) в протекторе сельскохозяйственной шины, (табл. 3.18, 3.19). Установлено, что время подвулканизации было снижено, а упруго-прочностные свойства на уровне серийных.

Таблица 3.18 – Промышленная рецептура протекторной резины сельскохозяйственной шины

| Ингредиент            | Содержание, масс.ч. |         |
|-----------------------|---------------------|---------|
|                       | Серийный            | Опытный |
| СКМС-30АРКМ-15        | 15,7                | 15,7    |
| СКД                   | 14,3                | 14,3    |
| СКИ-3                 | 70,0                | 70,0    |
| Цинковые белила       | 3,5                 | -       |
| Стеариновая кислота   | 2,0                 | -       |
| Активатор АВ-к        | -                   | 5,5     |
| Сера                  | 1,7                 | 1,7     |
| Сульфенамид ц         | 1,8                 | 1,8     |
| Компоненты по рецепту | ...                 | ...     |
| Итого                 | 212,8               | 212,8   |

Таблица 3.19 – Свойства протекторной резины сельскохозяйственной шины

| Наименование                                  | серийный    | Опытный |
|-----------------------------------------------|-------------|---------|
| Вязкость по Муни                              | 57          | 62      |
| время подвулканизации по Муни, мин            | 35          | 29      |
| Напряжение при удлинении 300%, МПа            | 9,8         |         |
| Прочность при разрыве (н.у.), МПа             | 17,2        | 17,6    |
| - после старения 120°Cx16ч                    | 13,8 (-20%) |         |
| - при 100°Cx24ч                               | 10,9 (-37%) |         |
| Относ. удл. при разрыве, (н.у.),%             | 560         | 650     |
| - после старения 120°Cx16ч                    | 330 (-41%)  |         |
| Сопротивление раздиру, (н.у.) Н/мм            | 75          | 55      |
| - после старения 120°Cx16ч                    | 61 (-20%)   |         |
| Твёрдость Шор А, ед. Шор А (н.у.)             | 65          | 50      |
| Эластичность по отскоку (н.у.)                | 38          | 37      |
| Истирание по Шопперу, (н.у.), мм <sup>3</sup> | 66          |         |
| - после старения 120°Cx16ч, мм <sup>3</sup>   | 94          |         |



Таблица 3.20 – Промышленная рецептура формовых резин

| Ингредиент            | Содержание, масс.ч. |         |
|-----------------------|---------------------|---------|
|                       | Серийный            | Опытный |
| СКМС-30АРКМ-15        | 100,0               | 100,0   |
| Сера                  | 2,0                 | 2,0     |
| Сульфенамид Ц         | 1,5                 | 1,5     |
| Цинковые белила       | 5,0                 | -       |
| Стеарин               | 1,5                 | -       |
| АВ-к                  | -                   | 6,5     |
| Компоненты по рецепту | ...                 | ...     |
| ИТОГО                 | 299,0               | 299,0   |

Таблица 3.21 – Свойства формовых резин

| Наименование показателей                                                                                                                                | Нормы контроля    | Опытный           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|
| Минимальный крутящий момент, дН м                                                                                                                       |                   | 0,77              |
| Максимальный крутящий момент, дН м                                                                                                                      |                   | 6,13              |
| Время начала вулканизации, мин                                                                                                                          |                   | 1,01              |
| Время оптимума вулканизации, мин                                                                                                                        |                   | 2,15              |
| Скорость вулканизации, мин <sup>-1</sup>                                                                                                                |                   | 87,8              |
| 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 <sup>0</sup> Сх72 ч, %                                                   | н/б 50            | 37,4              |
| Температурный предел хрупкости, <sup>0</sup> С                                                                                                          | не выше -35       | -58               |
| Стойкость к термическому старению 110 <sup>0</sup> Сх72 ч:                                                                                              |                   |                   |
| - изменение твердости, ед. Шор А                                                                                                                        | +9/0              | +3                |
| - изменение условной прочности при растяжении, %                                                                                                        | -25               | -9                |
| Стойкость к озонному старению, 50 <sup>0</sup> Сх72 ч с объемной долей озона (5,0±0,5)·10 <sup>-5</sup> % при статической деформации растяжения на 20 % | Отсутствие трещин | Отсутствие трещин |

Испытания опытного активатора вулканизации проводили в серийных рецептурах резиновых смесей для изготовления формовых (Приложение В ) и неформовых резиновых изделий (табл. 3.21-3.23) Установлено, что все полученные показатели свойств опытных резин соответствовали или были выше требований норм контроля, предъявляемых к серийным резиновым смесям и резинам.

Таблица 3.22 – Рецепт промышленной резиновой смеси неформовых РТИ

| Ингредиент                                                                            | Содержание, масс. ч |         |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------|
|                                                                                       | Серийный            | Опытный |
| Каучук Dutral TER 4038 EP                                                             | 100,00              | 100,00  |
| Комплекс ускорителей вулканизации (Дитиоморфолин, Тиурам Д, Сульфенамид М, Этилцимат) | 7,5                 | 7,5     |
| Сера                                                                                  | 1,20                | 1,20    |
| Цинковые белила                                                                       | 1,00                | 1,00    |
| Стеариновая кислота                                                                   | 1,00                | 1,00    |
| АВ-к                                                                                  | -                   | 7,0     |
| Стеарат цинка                                                                         | 1,00                | 1,00    |
| Компоненты по рецепту                                                                 | ...                 | ...     |
| ИТОГО                                                                                 | 383,17              | 376,17  |

Таблица 3.23 – Свойства резины неформовых РТИ

| 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              |
| Относительная остаточная деформация при 25% статической деформации сжатия 100°Сх72 ч:                                                       | н/б 50           | 51,1             |
| Температурный предел хрупкости, °С                                                                                                          | не выше -45      | -58              |
| Стойкость к термическому старению 110°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°Сх72 ч с объемной долей озона (5,0±0,5) ·10 <sup>-5</sup> % при статической деформации растяжения на 20 % | Отсутствие тещин | Отсутствие тещин |

При испытании опытных активаторов вулканизации в рецептуре резин обкладки конвейерных лент установлено, что опытные резины характеризовались высокими упруго-прочностными показателями и соответствовали нормам контроля. Так, прочность при растяжении и удлинение при разрыве были выше нормируемых показателей. Резины с опытным продуктом отличались высоким показателями в ходе испытаний на стойкость к термическому старению и пониженным температурам, а также имели высокую устойчивость к истиранию (табл. 3.25). Резины, полученные в присутствии опытного активатора вулканизации, не уступают серийным и могут быть использованы в обкладке конвейерных лент.

Таблица 3.24 – Рецептура резины обкладки конвейерной ленты

| Ингредиент            | Содержание, масс.ч. |         |
|-----------------------|---------------------|---------|
|                       | Серийный            | Опытный |
| СКИ-3                 | 67,0                | 67,0    |
| СКД-2                 | 33,0                | 33,0    |
| Сера                  | 2,7                 | 2,7     |
| Сульфенамид Ц         | 1,8                 | 1,8     |
| Цинковые белила       | 4,0                 | -       |
| Стеарин               | 1,0                 | -       |
| АВ-к                  | -                   | 5,0     |
| Компоненты по рецепту | ...                 | ...     |
| ИТОГО                 | 229,0               | 229,0   |

Таблица 3.25 – Свойства резины обкладки конвейерной ленты

| 3                                                          | 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 <sup>0</sup> Сх72 ч: |                |       |
| - изменение относительного удлинения, %                    | н/б (-60)      | -33,2 |
| Потери объема при истирании, мм <sup>3</sup>               | н/б 200        | 27,1  |
| Сопротивление истиранию, Дж/мм <sup>3</sup>                | н/м 7,15       | 18,5  |
| Предел хрупкости, °С                                       | не выше (-50)  | -56   |

Таким образом, в ходе промышленных испытаний установлено, что при замене активатора вулканизации БЦОМ и соактиватора - стеариновой кислоты на опытный активатор вулканизации можно получать резины без ухудшения технологических, упруго-прочностных и эксплуатационных свойств. В некоторых случаях для получения требуемых показателей необходимо незначительно корректировать дозировки ингредиентов в рецептурах резин.

## Заключение

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 АВ-к (далее активатор). Установлено влияние катионообменной ёмкости ( $E$ ) 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  $\approx 15\%$ ,  $\epsilon$  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 минерального бентонита - [35-45] % масс.; температура синтеза от

80-100 °С. Выбор параметров в этих диапазонах значений позволил получать продукт в непылящей форме, и обеспечить требуемый уровень технологических и физико-механических показателей резин.

4. Установлено влияние удельной поверхности частиц оксида цинка и содержание стеариновой кислоты в активаторе АВ-к на свойства резиновых смесей и резин: применение цинковых белил с удельной поверхностью частиц 4,4-7,5 м<sup>2</sup>/г при концентрации стеариновой кислоты 30% масс. ч. в активаторе АВ-к на основе бентонита с Е=150 мг экв./100г позволяет АВ-к 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 ≈7%. Проведена оптимизация состава и условий синтеза активатора АВ-к, обеспечивающая лучший комплекс упруго-прочностных свойств, концентрация компонентов в АВ-к составила (масс. ч. 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 сокращений и условных обозначений

АСМ - атомно-силовая микроскопия

ПЭМВР - просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения

ВРПЭМ - высокоразрешающая просвечивающая электронная микроскопия

ТГА – термogrавиметрический анализ

ДМА – динамический механический анализ

ХТС – химико-технологическая система

SBR – бутадиен-стирольный каучук

ZnO - оксид цинка

CdO - оксид кадмия

BeO - оксид бериллия

MgO - оксид магния

CaO - оксид кальция

KBr –бромид калия

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – карбонат натрия (кальцинированная сода)

MBT - Каптакс

TBBS - Сульфенамид Т

TMTD - Тиурам Д

CBS - Сульфенамид Ц

НК - натуральный каучук

РТИ - резинотехнические изделия

Уск - ускоритель

Me - металл



ЖК - жирная кислота

ДАВ - действительный агент вулканизации

ЛБ 320 160/160 – лабораторные вальцы 320 160/160

$M_L$  - максимальный крутящий момент,  $\text{dH} \cdot \text{м}$

$M_H$  - минимальный крутящий момент,  $\text{dH} \cdot \text{м}$

$\tau_s$  - время начала вулканизации, мин

$\tau_{90}$  - оптимальное время вулканизации, мин

$\Delta\tau$  - показатель скорости вулканизации,  $\text{мин}^{-1}$

$M_{300}$  - условное напряжение при 300% удлинения, МПа

$f_p$  - условная прочность при растяжении, МПа

$\varepsilon$  - относительное удлинение при разрыве, %

$\theta$  - остаточное удлинение, %

$H_A$  - твердость резин по Шору А, усл.ед.

$E$  - эластичность по отскоку резин, %

$Q_{РСН}$  - равновесную степень набухания

$M_c$  - молекулярную массу участка цепи каучука между узлами пространственной сетки данного вулканизата,  $\text{моль}^{-1}$

$N_{эф} \times 10^{-20}$  - эффективная концентрация поперечных связей вулканизата

$S_{уд}$  – удельная площадь поверхности  $\text{м}_2/\text{г}$

### Список литературы

1. Шершнева, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 / В. А. Шершнева // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31–37.
2. Шершнева, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 2 / В. А. Шершнева // Каучук и резина. – 2012. – № 2. – С. 39–42.
3. Осошник И.А. Технология пневматических шин: учеб. пособие. [Текст] / И.А. Осошник, О.В. Карманова, Ю.Ф. Шутилин.- Воронеж: ВГТА, 2004.-508 с.
4. Осошник, И.А. Сырье и рецептуростроение в производстве эластомеров [Текст] / И.А. Осошник, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова, Д.Н. Серегин. – Воронеж: ВГТА, 2011. – 331 с.
5. Осошник И.А. Производство резиновых технических изделий : учеб. пособие [Текст] /И.А. Осошник, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова.-Воронеж: ВГТА, 2007.-925 с
6. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнева В.А. Химия эластомеров // М.: Химия. - 1981. - 376С.
7. Кузьминский, А.С. Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров / А.С. Кузьминский, С.М. Кавун, В.П. Кирпичев. – М.: Химия, 1976. – 368 с.
8. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнева. – М.: КолосС, 2007. – 367 с.
9. Каучук и резина. Наука и технология: Монография. / Под ред. Марк Дж., Эрман Б., Эйрича Ф.; пер. с англ.: Научное изд.;– Долгопрудный: Изд. Интеллект, 2011. – 768 с.
10. Донцов А.А. Процессы структурирования эластомеров// М.: «Химия», 1978.–288 с.

11. Morrison N. J., Porter M. Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization //Rubber chemistry and technology. – 1984. – T. 57. – №. 1. – C. 63-85.
12. Hernández M. et al. Role of vulcanizing additives on the segmental dynamics of natural rubber //Macromolecules. – 2012. – T. 45. – №. 2. – C. 1070-1075.
13. Ghosh P. et al. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model //Rubber chemistry and technology. – 2003. – T. 76. – №. 3. – C. 592-693.
14. Ignatz-Hoover F. Review of vulcanization chemistry //Rubber World. – 1999. – T. 220. – №. 5.
15. Coran A. Y. Vulcanization. Part V. The formation of crosslinks in the system: natural rubber-sulfur-MBT-zinc ion //Rubber Chemistry and Technology. – 1964. – T. 37. – №. 3. – C. 679-688.
16. Chapman A. V. The influence of excess zinc stearate on the chemistry of sulfur vulcanization of natural-rubber //phosphorus sulfur and silicon and the related elements. – 1991. – T. 58. – №. 1-4. – C. 565-568.
17. Heideman G. et al. Multifunctional additives as zinc-free curatives for sulfur vulcanization //Rubber chemistry and technology. – 2006. – T. 79. – №. 4. – C. 561-588.
18. Krejsa M. R., Koenig J. L. A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization //Rubber chemistry and technology. – 1993. – T. 66. – №. 3. – C. 376-410.
19. Versloot P. et al. Sulfur vulcanization of simple model olefins, Part V: Double bond isomerization during accelerated sulfur vulcanization as studied by model olefins //Rubber chemistry and technology. – 1997. – T. 70. – №. 1. – C. 106-119.
20. Heideman G. et al. Activators in accelerated sulfur vulcanization //Rubber chemistry and technology. – 2004. – T. 77. – №. 3. – C. 512-541.
21. Coleman M. M., Shelton J. R., Koenig J. L. Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers //Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1974. – T. 13. – №. 3. – C. 154-166.

22. Ghosh P. et al. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model //Rubber chemistry and technology. – 2003. – T. 76. – №. 3. – C. 592-693
23. Ikeda Y. et al. Vulcanization: New focus on a traditional technology by small-angle neutron scattering //Macromolecules. – 2009. – T. 42. – №. 7. – C. 2741-2748.
24. Ikeda Y. et al. Dinuclear bridging bidentate zinc/stearate complex in sulfur cross-linking of rubber //Macromolecules. – 2015. – T. 48. – №. 3. – C. 462-475.
25. Heideman G. et al. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies //Journal of applied polymer science. – 2005. – T. 95. – №. 6. – C. 1388-1404.
26. Mostoni S. et al. Zinc-based curing activators: new trends for reducing zinc content in rubber vulcanization process //Catalysts. – 2019. – T. 9. – №. 8. – C. 664.
27. Morgan B., McGill W. J. Benzothiazole-accelerated sulfur vulcanization. I. 2-Mercaptobenzothiazole as accelerator for 2, 3-dimethyl-2-butene //Journal of applied polymer science. – 2000. – T. 76. – №. 9. – C. 1377-1385.
28. Scotti R. et al. Silica–Polymer Interface and Mechanical Reinforcement in Rubber Nanocomposites //Hybrid Organic-Inorganic Interfaces: Towards Advanced Functional Materials. – 2018. – C. 151-198.
29. Susanna A. et al. Catalytic effect of ZnO anchored silica nanoparticles on rubber vulcanization and cross-link formation //European Polymer Journal. – 2017. – T. 93. – C. 63-74.
30. Heideman G. Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds: mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives. – 2004.
31. Mallakpour S., Madani M. Use of silane coupling agent for surface modification of zinc oxide as inorganic filler and preparation of poly (amide-

imide)/zinc oxide nanocomposite containing phenylalanine moieties //Bulletin of Materials Science. – 2012. – T. 35. – №. 3. – C. 333-339.

32. Sahoo S. et al. Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber //Journal of applied polymer science. – 2007. – T. 105. – №. 4. – C. 2407-2415.

33. Sahoo S., Bhowmick A. K. Influence of ZnO nanoparticles on the cure characteristics and mechanical properties of carboxylated nitrile rubber //Journal of applied polymer science. – 2007. – T. 106. – №. 5. – C. 3077-3083.

34. Lee Y. H. et al. Effect of ZnO particle sizes on thermal aging behavior of natural rubber vulcanizates //Polymer Degradation and Stability. – 2018. – T. 148. – C. 50-55.

35. Panampilly B., Thomas S. Nano ZnO as cure activator and reinforcing filler in natural rubber //Polymer Engineering & Science. – 2013. – T. 53. – №. 6. – C. 1337-1346.

36. Cui J. et al. Zinc oxide with dominant (1 0 0) facets boosts vulcanization activity //European Polymer Journal. – 2019. – T. 113. – C. 148-154

37. Roy K. et al. Sol–gel derived nano zinc oxide for the reduction of zinc oxide level in natural rubber compounds //Journal of sol-gel science and technology. – 2014. – T. 70. – C. 378-384.

38. Roy, K., M. N. Alam, S. Mandal and S. C. Debnath. “Surface modification of sol–gel derived nano zinc oxide (ZnO) and the study of its effect on the properties of styrene–butadiene rubber (SBR) nanocomposites.” Journal of Nanostructure in Chemistry 4 (2014): 133-142.

39. Mishra S., Shimpi N. G., Mali A. D. Investigation of photo-oxidative effect on morphology and degradation of mechanical and physical properties of nano CaCO<sub>3</sub> silicone rubber composites //Polymers for Advanced Technologies. – 2012. – T. 23. – №. 2. – C. 236-246.

40. Thongsang S., Sombatsompop N. Effect of NaOH and Si69 treatments on the properties of fly ash/natural rubber composites //Polymer composites. – 2006. – T. 27. – №. 1. – C. 30-40.

41. Przybyszewska M. et al. Zinc chelates as new activators for sulphur vulcanization of acrylonitrile-butadiene elastomer //Express Polym. Lett. – 2009. – T. 3. – C. 256-266.
42. Nieuwenhuizen P. J. Zinc accelerator complexes.: Versatile homogeneous catalysts in sulfur vulcanization //Applied Catalysis A: General. – 2001. – T. 207. – №. 1-2. – C. 55-68.
43. Przybyszewska M. et al. Surface properties of zinc oxide nanoparticles studied by inverse gas chromatography //Journal of Chromatography A. – 2009. – T. 1216. – №. 27. – C. 5284-5291.
44. Zaborski M., Rucinski J., Bielinski D. M. Surface energy of vulcanizates differing in structure and density of crosslinks //Polimery. – 1991. – T. 36. – №. 3. – C. 109-111.
45. Qin X. et al. Enhancing the performance of rubber with nano ZnO as activators //ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – T. 12. – №. 42. – C. 48007-48015.
46. Heideman G. et al. Effect of zinc complexes as activator for sulfur vulcanization in various rubbers //Rubber Chemistry and Technology. – 2005. – T. 78. – №. 2. – C. 245-257..
47. Moresco S. et al. Development of passenger tire treads: reduction in zinc content and utilization of a bio-based lubricant //Journal of Cleaner Production. – 2016. – T. 117. – C. 199-206.
48. Li Y. et al. Novel architecture of ZnO nanobundles grown on porous silica as high performance vulcanization accelerators that reinforce rubber composites //Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2020. – T. 59. – №. 10. – C. 4493-4503.
49. Трофимова Ф. А. и др. Технология активации бентонитовых глин, их модификация и результаты применения органобентонитов в качестве перспективных термостабилизаторов эластомеров //Новые методы технологической минералогии при оценке руд металлов и промышленных

минералов. Петрозаводск: Геологический институт КНЦ РАН. – 2009. – С. 121-126.

50. Титорский, И.А. Эластомерные нанокомпозиты со слоистыми силикатами. Структура слоистых силикатов, строение и получение нанокомпозитов [Текст] / Титорский, И.А., Покидько, Б.В. // Каучук и резина. 2004. № 5. С. 23-29.

51. Белоусов П. Е., Крупская В. В. Bentonитовые глины России и стран ближнего зарубежья //Георесурсы. – 2019. – Т. 21. – №. 3. – С. 79-90.

52. Ахмаджанов С. А. и др. Минеральные наполнители для композиционных эластомерных материалов //Министерство высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан Министерство инновационного развития Республики Узбекистан Академия наук Республики Узбекистан. – 2019. – С. 86.

53. Карманова О. В. и др. Эластомерные невулканизированные гидроизоляционные материалы строительного назначения //Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2016. – №. 4 (70). – С. 228-232.

54. Охотина Н. А. и др. Влияние органофильных бентонитовых глин на маслобензостойкость термопластичных вулканизатов //Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 10. – С. 90-93.

55. Портнягина В. В. и др. Эластомерные материалы для горнодобывающей техники, эксплуатирующейся в условиях Крайнего Севера. – 2024.

56. Вольфсон С. И. и др. Влияние механохимической активации бентонитовых глин на свойства нанокомпозитов //Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 8. – С. 54-57.

57. Охотина Н. А. и др. Влияние органофицированных бентонитов на свойства протекторных резин //Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – №. 10. – С. 83-85.

58. Гильмутдинов А. Ф., Ибрагимов М. А., Рахматуллина А. П. Физико-механические свойства резин, полученных на основе бутадиен-стирольного каучука с бентонитовыми глинами.
59. Ибрагимов М. А. и др. Влияние слоистых силикатов на механические и термические свойства резин на основе бутадиен-стирольного каучука //Инновации и инвестиции. – 2021. – №. 7. – С. 77-81.
60. Никулина Д. С., Попова Л. В. Активаторы серной вулканизации на основе сопутствующих продуктов физической рафинации подсолнечного масла //Организационный комитет конференции. – 2022. – С. 384.
61. Leshkevich A. V. et al. Technological properties of elastomer compositions with complex vulcanization activator //ТРУДЫ БГТУ. – С. 61.
62. Дриц В.А., Кроссовская А.Г. (1990). Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. М.: Наука, 176 с.
63. Осипов В.И., Соколов В.Н. (2013). Глины и их свойства. Состав, строение и формирование свойств. М.: ГЕОС, 536 с.
64. Sepehri A., Razzaghi-Kashani M., Ghoreishy M. H. R. Vulcanization kinetics of butyl rubber–clay nanocomposites and its dependence on clay microstructure //Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Т. 125. – №. S1. – С. E204-E213.
65. Carli L. N. et al. Characterization of natural rubber nanocomposites filled with organoclay as a substitute for silica obtained by the conventional two-roll mill method //Applied Clay Science. – 2011. – Т. 52. – №. 1-2. – С. 56-61.
66. Liang Y. et al. A new strategy to improve the gas barrier property of isobutylene–isoprene rubber/clay nanocomposites //polymer testing. – 2008. – Т. 27. – №. 3. – С. 270-276.
67. Qureshi M. N., Qammar H. Mill processing and properties of rubber–clay nanocomposites //Materials Science and Engineering: C. – 2010. – Т. 30. – №. 4. – С. 590-596.



68. Liu Q., Zhang Y., Xu H. Properties of vulcanized rubber nanocomposites filled with nanokaolin and precipitated silica //Applied Clay Science. – 2008. – T. 42. – №. 1-2. – C. 232-237.
69. Kader M. A., Nah C. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites //Polymer. – 2004. – T. 45. – №. 7. – C. 2237-2247.
70. Choi D. et al. Vulcanization kinetics of nitrile rubber/layered clay nanocomposites //Journal of Applied Polymer Science. – 2005. – T. 98. – №. 4. – C. 1688-1696.
71. Arroyo M., Lopez-Manchado M. A., Herrero B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds //Polymer. – 2003. – T. 44. – №. 8. – C. 2447-2453.
72. Sapkota J. et al. Influence of nanoclay-carbon black hybrid fillers on cure and properties of natural rubber compounds //Polymer Engineering & Science. – 2013. – T. 53. – №. 3. – C. 615-622.
73. Rooj S. et al. Highly Exfoliated Natural Rubber/Clay Composites by “Propping-Open Procedure”: The Influence of Fatty-Acid Chain Length on Exfoliation //Macromolecular Materials and Engineering. – 2012. – T. 297. – №. 4. – C. 369-383.
74. Das A. et al. A general approach to rubber–montmorillonite nanocomposites: Intercalation of stearic acid //Applied clay science. – 2011. – T. 51. – №. 1-2. – C. 117-125.
75. Heideman G. et al. Zinc loaded clay as activator in sulfur vulcanization: a new route for zinc oxide reduction in rubber compounds //Rubber chemistry and technology. – 2004. – T. 77. – №. 2. – C. 336-355.
76. Varghese S., Karger-Kocsis J., Gatos K. G. Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships //Polymer. – 2003. – T. 44. – №. 14. – C. 3977-3983.
77. Varghese S., Karger-Kocsis J. Melt-compounded natural rubber nanocomposites with pristine and organophilic layered silicates of natural and synthetic origin //Journal of Applied Polymer Science. – 2004. – T. 91. – №. 2. – C. 813-819.

78. Mathew G. et al. Cure kinetics of ethylene acrylate rubber/clay nanocomposites //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2008. – Т. 14. – №. 1. – С. 60-65.
79. Kim M. S., Kim G. H., Chowdhury S. R. Polybutadiene rubber/organoclay nanocomposites: effect of organoclay with various modifier concentrations on the vulcanization behavior and mechanical properties //Polymer Engineering & Science. – 2007. – Т. 47. – №. 3. – С. 308-313.
80. Thomas S., Stephen R. (ed.). Rubber nanocomposites: preparation, properties, and applications. – John Wiley & Sons, 2010.
81. Каблов, В. Ф. Эволюция и революция в рецептуростроении резин в Индустрии 4.0 / В. Ф. Каблов // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии : Доклады XXVI научно-практической конференции, Москва, 24–28 мая 2021 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский центр "Научно-исследовательский институт шинной промышленности", 2021. – С. 11-13.
82. Ахназарова С. А., Кафаров Б. В. Методы оптимизации эксперимента в химической промышленности. М //Высшая школа. – 1978. – С. 319.
83. Preece, D. A., & Cornell, J. A. (1982). Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data. Biometrics, 38(1), 288. doi:10.2307/2530325
84. Якушев, Р. М. Микроструктура и механические свойства самоармирующихся сшитых полиуретанов на основе олигобутадиендиола / Р. М. Якушев, Д. Э. Якушева, С. А. Астафьева // Вестник Пермского федерального исследовательского центра. – 2023. – № 2. – С. 6-16. – DOI 10.7242/2658-705X/2023.2.1.
85. Нуруллаев Э. М., Ермилов А. С., Даровских А. В. Реолого-механические свойства наполненных дисперсными частицами полимерных композиционных материалов //Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника. – 2013. – №. 34. – С. 124-140.

86. Степанович, Ю. А. Оптимизация состава полимерно-битумных вяжущих с использованием методов планирования эксперимента / Ю. А. Степанович, А. О. Шрубок, А. И. Юсевич // Технология органических веществ : Материалы 85-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 01–13 февраля 2021 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. – С. 129-130.
87. Шульга, А. М. Применение современных наноматериалов для управления свойствами композиционных материалов в системах безопасности связи / А. М. Шульга, Т. И. Игуменова, А. А. Войтенко // Охрана, безопасность, связь. – 2021. – № 6-1. – С. 232-236.
88. Бурнаев Е. В. и др. Фундаментальные исследования и разработки в области прикладного искусственного интеллекта // Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления. – 2022. – Т. 508. – №. 1. – С. 19-27.
89. Гусак Ю. В. и др. Малоранговое представление нейронных сетей // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2021. – Т. 61. – №. 5. – С. 800-812.
90. Матвеев С. А. и др. Обзор методов визуализации искусственных нейронных сетей // Журнал вычислительной математики и математической физики. – 2021. – Т. 61. – №. 5. – С. 896-910.
91. Sosnovik I., Oseledets I. Neural networks for topology optimization // Russian Journal of Numerical Analysis and Mathematical Modelling. – 2019. – Т. 34. – №. 4. – С. 215-223.
92. Dvurechensky P., Gasnikov A. Stochastic intermediate gradient method for convex problems with stochastic inexact oracle // Journal of Optimization Theory and Applications. – 2016. – Т. 171. – С. 121-145.
93. Rogozin A. et al. Decentralized Convex Optimization over Time-Varying Graphs // Encyclopedia of Optimization. – Cham : Springer International Publishing, 2023. – С. 1-17.

94. Agrawal A. et al. Exploration of data science techniques to predict fatigue strength of steel from composition and processing parameters //Integrating materials and manufacturing innovation. – 2014. – T. 3. – №. 1. – C. 90-108.
95. Karak S. K., Chatterjee S., Bandopadhyay S. Mathematical modelling of the physical and mechanical properties of nano-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dispersed ferritic alloys using evolutionary algorithm-based neural network //Powder Technology. – 2015. – T. 274. – C. 217-226.
96. Sumpter B. G. et al. A bridge for accelerating materials by design //NPJ Computational Materials. – 2015. – T. 1. – №. 1. – C. 1-11.
97. Pilania G. et al. Machine learning bandgaps of double perovskites //Scientific reports. – 2016. – T. 6. – №. 1. – C. 19375.
98. Jinnouchi R., Asahi R. Predicting catalytic activity of nanoparticles by a DFT-aided machine-learning algorithm //The journal of physical chemistry letters. – 2017. – T. 8. – №. 17. – C. 4279-4283.
99. Madaan N, Shiju NR, Rothenberg G. Predicting the performance of oxidation catalysts using descriptor models. Catalysis Science & Technology. 2016;6(1): 125–33.
100. Zhou T. et al. Prediction of acid dissociation constants of organic compounds using group contribution methods //Chemical Engineering Science. – 2018. – T. 183. – C. 95-105.
101. Aghaji M. Z. et al. Quantitative structure–property relationship models for recognizing metal organic frameworks (MOFs) with high CO<sub>2</sub> working capacity and CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity for methane purification //European Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – T. 2016. – №. 27. – C. 4505-4511..
102. Sharma V. et al. Rational design of all organic polymer dielectrics //Nature communications. – 2014. – T. 5. – №. 1. – C. 4845.
103. Gómez-Bombarelli R. et al. Design of efficient molecular organic light-emitting diodes by a high-throughput virtual screening and experimental approach //Nature materials. – 2016. – T. 15. – №. 10. – C. 1120-1127.

104. Stanev V. et al. Machine learning modeling of superconducting critical temperature //npj Computational Materials. – 2018. – Т. 4. – №. 1. – С. 29.
105. Olivares-Amaya R. et al. Accelerated computational discovery of high-performance materials for organic photovoltaics by means of cheminformatics //Energy & Environmental Science. – 2011. – Т. 4. – №. 12. – С. 4849-4861.
106. Wang Y. et al. Fundamentals, materials, and machine learning of polymer electrolyte membrane fuel cell technology //Energy and AI. – 2020. – Т. 1. – С. 100014.
107. Шумихин А. Г., Бояршинова А. С. Параметрическая идентификация систем управления с обратной связью на основе нейросетевого моделирования процессов их функционирования //Инженерный вестник Дона. – 2017. – Т. 45. – №. 2 (45). – С. 40.
108. Ханов, В. А. Нейросетевое моделирование при оценке состояния материала в технологическом цикле производства резинотехнических изделий (РТИ) авиационного назначения / В. А. Ханов // Самолетостроение России. Проблемы и перспективы : Симпозиум с международным участием, Самара, 02–05 июля 2012 года / Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет). – Самара: Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королёва (национальный исследовательский университет), 2012. – С. 400-402.
109. Yuan Z. et al. Predicting mechanical behaviors of rubber materials with artificial neural networks //International Journal of Mechanical Sciences. – 2023. – Т. 249. – С. 108265.
110. ГОСТ 28177-89. Глины формовочные бентонитовые. Общие технические условия. — Введ. 1990-01-01. — М.: Стандартиформ, 1989. – 23 с.
111. ТУ 39-0147001-105-93. Глины бентонитовые для буровых растворов. Технические условия.
112. ТУ 5761-001-59266087-2005. Диатомит измельчённый
113. ГОСТ 18307-78. Сажа белая. Технические условия. –Введ. 01.01.1979.: М Издательство стандартов, 1978.

114. ГОСТ 6484-96 Кислота стеариновая техническая (стеарин). Технические условия. — Введ. 1997-01-01. — М.: Стандартинформ, 1996. — 12 с.
115. ГОСТ 202-84 Белила цинковые. Технические условия. — Введ. 1985-07-01. — М.: Издательство стандартов, 1984. — 12 с.
116. ТУ 301-10-013-89 Белила цинковые марки А
117. ГОСТ 14925-79 Каучук синтетический цис-изопреновый. Технические условия. — Введ. 1980-01-01. — М.: Издательство стандартов, 1988. — 54 с.
118. ГОСТ 127.1-93 Сера техническая. Технические условия. — Введ. 1997-01-01. — М.: Стандартинформ, 1996. — 54 с.
119. ТУ 2491-295-00204168-2001 Сульфенамид Т
120. ТУ 113-00-05761637-02-95 Сульфенамид Ц
121. ГОСТ 739-74 2-Меркаптобензтиазол. Технические условия. — Введ. 01.01.1976. — М.: Издательство стандартов, 1974. — 11 с.
122. ГОСТ 740-76 Тиурам Д. Технические условия. — Введ. 30.06.1982. — М.: Издательство стандартов, 1976. — 7 с.
123. ГОСТ 7885-86 Углерод технический для производства резины. Технические условия. — Введ. 01.01.1988. — М.: Издательство стандартов, 1986. — 18 с.
124. Резниченко, С.В. Большой справочник резинщика [Текст] / С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. — М.: Техинформ, 2012. — 744 с.
125. Гришин Б.С. Материалы резиновой промышленности (Информационно-аналитическая база данных) в 2-х томах. — Казань: КГТУ, 2010.
126. Шварц А.Г. Применение метода набухания при изучении свойств различных резин // Каучук и резина, 1965. №4. - С. 39-43
127. Патент № 2301818 С1 Российская Федерация, МПК C08L 9/00, C08K 3/22, C08K 5/09. Активатор вулканизации резиновых смесей на основе ненасыщенных каучуков : № 2006108131/04 : заявл. 15.03.2006 :опубл. 27.06.2007 / А. Ф. Пучков, В. Ф. Каблов, С. В. Туренко, Е. В. Талби ; заявитель

Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Волгоградский государственный технический университет (ВолгГТУ).

128. Патент № 2024559 С1 Российская Федерация, МПК С08К 3/00, С08J 11/12, С08К 3/04. Активатор вулканизации резиновых смесей на основе ненасыщенных каучуков : № 5041065/05 : заявл. 05.05.1992 :опубл. 15.12.1994 / Г. Я. Власов, Г. М. Ищенко, В. Н. Зеленова [и др.] ; заявитель Производственное объединение "Нижекамскшина".

129. Патент № 2732569 С1 Российская Федерация, МПК С08К 9/04, С08L 9/00, С09С 1/04. Способ получения активатора вулканизации (варианты) : № 2020112033 : заявл. 24.03.2020 : опубл. 21.09.2020 / С. Б. Врублевский.

130. Патент № 2731902 С1 Российская Федерация, МПК С08К 9/04, С08L 9/00, С09С 1/04. Активатор вулканизации и способ его получения (варианты) : № 2020112031 : заявл. 24.03.2020 : опубл. 09.09.2020 / С. Б. Врублевский.

131. Патент № 2080340 С1 Российская Федерация, МПК С08К 9/02, С09С 3/06. Способ получения активатора вулканизации резиновых смесей : № 93027662/04 : заявл. 12.05.1993 : опубл. 27.05.1997 / Г. И. Агафонов, К. У. Конотопчик, В. Н. Кузьмин [и др.].

132. Авторское свидетельство № 1420012 А1 СССР, МПК С09С 1/28, С08К 9/02, С09С 3/06. Способ получения активатора вулканизации : № 4089164 : заявл. 14.07.1986 : опубл. 30.08.1988 / Н. А. Степанова, Е. Ю. Попова, М. З. Рахман [и др.] ; заявитель Ленинградский Технологический Институт им. Ленсовета, ленинградский филиал научно-исследовательского института резиновой промышленности. – EDN NBAACR.

133. Пат. US8232338B2 США, МПК: С08К 3/22 (2006.01), С08К 5/09 (2006.01), С08L 21/00 (2006.01). Rubber composition having a very low zinc content. / Jean-Claude Marechal, Nathalie Garro; заявитель и патентообладатель Michelin Recherche et Technique S.A. (FR), Compagnie Generale des Etablissements Michelin (FR). – № 12/440,312; заявл. 10.03.2009; опубл. 31.07.2012.

134. Пат. CN102382489В Китай, МПК: C08K 9/02 (2006.01), C08K 3/22 (2006.01). Способ получения низкоцинкового вулканизационного активатора методом активного носителя / [изобретатели: не указаны]; заявитель и патентообладатель Shandong Yanggu Huatai Chemical Co., Ltd (CN). – № 201010299253.4; заявл. 28.09.2010; опубл. 25.04.2013.

135. Пат. US7635729В2 США, МПК: C09C 1/00 (2006.01), C09C 3/06 (2006.01), C01G 9/02 (2006.01). Zinc oxide coated particles, compositions containing the same, and methods for making the same / Narasimharao Dontula, Chenming Chung, Debasis Majumdar; заявитель и патентообладатель Xerox Corporation (US). – № 11/337,042; заявл. 20.01.2006; опубл. 22.12.2009.

136. Пат. US20190055407А1 США, МПК : C09C 1/04 (2006.01), C01G 9/02 (2006.01), H01М 4/62 (2006.01). Method of preparing core-shell zinc oxide particles / заявитель и патентообладатель Lotte Advanced Materials Co., Ltd. (KR). – № 15/703,120; заявл. 12.09.2017; опубл. 21.02.2019.

137. Пат. KR101426104В1 Республика Корея, МПК : C09C 1/02 (2006.01). Vulcanized active ingredient treated calcium carbonate / заявитель и патентообладатель Omya International AG (CH). – № 10-2012-7029798 ; заявл. 20.04.2012 ; опубл. 14.04.2014.

138. Пат. US5840759А США, МПК : C09C 1/42 (2006.01). Treated clay product, methods of making and using and products therefrom / Thomas J. Pinnavaia [и др.]; заявитель и патентообладатель Engelhard Corporation (US). – № 08/584075 ; заявл. 08.01.1996 ; опубл. 24.11.1998.

139. Фатнева, А. Ю. Активаторы вулканизации каучуков со сниженным содержанием оксида цинка : специальность 05.17.06 "Технология и переработка полимеров и композитов" : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Фатнева Анастасия Юрьевна, 2020. – 126 с.

140. Влияние состава композиционного активатора вулканизации на свойства эластомеров / О. В. Карманова, А. Ю. Фатнева, С. Г. Тихомиров, Л. В. Попова // Вестник Воронежского государственного университета инженерных



технологий. – 2019. – Т. 81, № 4(82). – С. 178-183. – DOI 10.20914/2310-1202-2019-4-178-183.

141. Влияние типа минерального носителя в составе композиционного активатора вулканизации на свойства формовых резин / О. В. Карманова, О. В. Пойменова, Л. В. Попова [и др.] // Труды БГТУ. №4. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4(168). – С. 91-95.

142. 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 Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2024;86(4):207-214. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2024-4->

143. Исследование влияния новых активаторов на кинетические параметры процесса вулканизации эластомерных композиций / А. В. Лешкевич, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, Карманова О. В., Голякевич А. А. // Технология органических веществ : Материалы 88-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 29 января – 16 2024 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2024. – С. 25-28.

144. Мухутдинов, А.А. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин / А.А. Мухутдинов, А.А. Нелюбин, Р.С. Ильясов и др. – Казань: Фэн, 1999. – 399 с.

145. Голякевич, А. А. Влияние удельной поверхности оксида цинка на свойства эластомеров, полученных с использованием комплексного активатора вулканизации / А. А. Голякевич, О. В. Карманова, В. Н. Щербаков // Материалы LX отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2021 год : В 3 частях, Воронеж, 08–09 февраля 2022 года / под ред. О.С. Корнеевой; Воронеж. гос. ун-т инж. технол.. Том Часть 1. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2022. – С. 109.

146. Молчанов, В. И. Моделирование кинетики вулканизации полидиенов / В. И. Молчанов, О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. – 2013. – № 1(55). – С. 142-145.

147. Комплексный активатор вулканизации в составе эластомерных композиций / Ж. С. Шашок, А. В. Лешкевич, Е. П. Усс [и др.] // 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.

148. Карманова, О. В. Применение сопутствующих продуктов масложировой промышленности в технологии полимеров / О. В. Карманова, Л. В. Попова, А. А. Чвирова // Инновационные направления интеграции науки, образования и производства : Сборник тезисов докладов участников I Международной научно-практической конференции, Керчь, 14–17 мая 2020 года / Под общей редакцией Е.П. Масюткина. – Керчь: ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет», 2020. – С. 170-171.

149. Гофман, В. Вулканизация и вулканизирующие агенты [Текст] / В. Гофман – Л: Химия, 1968.- 464 с.

150. Технология резины: Рецептуростроение и испытания / под. ред. Дика Дж.С.; пер. с англ. под ред. В.А.Шершнева. – И: Научные основы и техн., 2010. – 620 с.

151. Tahon J. M. F. C. et al. Rubber composition containing pre-hydrophobated silica with zinc salt fatty acid processing aid and tire with tread : pat. 9556331 USA, 2017.

152. Pajarito B. B. et al. Effect of Replacing Carbon Black with Organo-Modified Bentonite and Acid-Activated Zeolite on Vulcanization Characteristics of Natural Rubber Tire Tread. Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2017, Vol. 890, pp. 59-63.

153. 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 [et al.] // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. – 2024. – Vol. 58, No. 6. – P. 1991-1998. – DOI 10.1134/S0040579525601037.

154. Активаторы вулканизации с пониженным содержанием цинка для шинных резин / О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, А. В. Ронжин [и др.] // Проблемы и инновационные решения в химической технологии ПИРХТ-2022 : материалы всероссийской конференции с международным участием, Воронеж, 13–14 октября 2022 года. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2022. – С. 180-182.

155. Влияние дисперсности оксида цинка на свойства резиновых смесей и вулканизатов / О. В. Карманова, А. А. Голякевич, А. С. Казакова [и др.] // Технология органических веществ : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 31 января – 12 2022 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2022. – С. 214-217.

156. Влияние ускорителей вулканизации различных классов на свойства полидиеновых эластомеров в присутствии комплексного активатора вулканизации / А. С. Казакова, А. А. Голякевич, А. Б. Благина, Е. А. Хромина // Общество, образование, наука: современные тренды : Сборник трудов по материалам II Национальной научно-практической конференции, Керчь, 23–24 декабря 2022 года / Редколлегия: Е.П. Масюткин [и др.]. – Керчь: ФГБОУ ВО «Керченский государственный морской технологический университет», 2022. – С. 68-72.

157. Голякевич, А. А. Влияние термомеханических и тепловых процессов на свойства эластомеров / А. А. Голякевич // Наука молодых - будущее России : сборник научных статей 7-й Международной научной конференции

перспективных разработок молодых ученых, Курск, 12–13 декабря 2022 года / Р. Том 5. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2022. – С. 61-64.

158. Голякевич, А. А. О создании рецептур каутонов, вулканизуемых при пониженных температурах / А. А. Голякевич // Наука молодых - будущее России : сборник научных статей 7-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых, Курск, 12–13 декабря 2022 года / Р. Том 5. – Курск: Юго-Западный государственный университет, 2022. – С. 57-60.

159. Голякевич, А. А. Разработка новых комплексных активаторов для вулканизации резин / А. А. Голякевич, А. А. Чвирова, О. В. Карманова // Китайско-российский конкурс инноваций и предпринимательства-2020, Юго-Западный регион : Материалы конференции-конкурса, Воронеж, 15 ноября – 05 2020 года. – Воронеж: Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2021. – С. 114-117.

160. Исследование влияния комплексных активаторов вулканизации на кинетику образования поперечных связей / О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, А. А. Голякевич, А. В. Ронжин // 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.

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

162. Исследование вулканизационной активности систем на основе ускорителей разных классов и комплексного активатора вулканизации / О. В. Карманова, А. С. Казакова, А. А. Голякевич, К. Д. Сафонов // Перспективные полимерные композиционные материалы. Альтернативные технологии. Переработка. Применение. Экология. : Сборник материалов IX Международной конференции, Энгельс, 25–27 октября 2022 года. – Энгельс: Саратовский

государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., 2022. – С. 19-22.

163. 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.

164. Исследование свойств резин, полученных в присутствие 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.

165. Исследование свойств эластомеров, полученных в присутствии комплексного активатора и ускорителей вулканизации разных классов / О. В. Карманова, А. А. Голякевич, А. В. Лешкевич [и др.] // Технология органических веществ : Материалы 88-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 29 января – 16 2024 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2024. – С. 110-112.

166. 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

167. Карманова, О. В. Исследование кинетики вулканизации пористых резин в присутствии комплексных активаторов вулканизации / О. В. Карманова, А. А. Голякевич, А. С. Казакова // Каучук и Резина - 2024: традиции и новации : Материалы докладов XII Всероссийской конференции, Москва, 16 апреля 2024 года. – Москва: ООО "Издательство "Каучук и резина", 2024. – С. 87-88.

168. Карманова, О. В. Особенности формирования вулканизационной структуры в присутствии комплексных активаторов вулканизации / О. В.

Карманова, А. А. Голякевич // Технология органических веществ : Материалы 85-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 01–13 февраля 2021 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. – С. 163-164.

169. Карманова, О. В. Применение новых активаторов вулканизации в производстве резинотехнических изделий / О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, А. А. Голякевич // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии : Доклады XXVI научно-практической конференции, Москва, 24–28 мая 2021 года. – Москва: Общество с ограниченной ответственностью "Научно-исследовательский центр "Научно-исследовательский институт шинной промышленности", 2021. – С. 107-108.

170. Комплексный активатор вулканизации в составе эластомерных композиций / Ж. С. Шашок, А. В. Лешкевич, Е. П. Усс, Карманова О. В., Голякевич А. А. // 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.

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

172. Повышение вулканизационной активности сшивающих систем для ненасыщенных каучуков / О. В. Карманова, А. А. Голякевич, Ж. С. Шашок, А. В. Лешкевич // 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.

173. Применение активаторов вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка в рецептурах РТИ и шин / О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, А. А. Голякевич [и др.] // Каучук и резина - 2021: традиции и новации : Сборник материалов X Всероссийской конференции, Москва, 27–28 апреля 2021 года / ЦВК «Экспоцентр», ФГУП «НТЦ «Химвест». – Москва: ООО "Издательство "Каучук и резина", 2021. – С. 70.

174. Прогнозирование технических свойств резин при использовании комплексных активаторов вулканизации / О. В. Карманова, С. Г. Тихомиров, А. А. Голякевич, Н. А. Михалева // 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.

175. 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.

176. Разработка новых комплексных активаторов вулканизации каучуков / О. В. Карманова, А. В. Ронжин, А. А. Голякевич [и др.] // Нефтегазохимия - 2022 : Материалы V Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 02–04 ноября 2022 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2022. – С. 101-103.

177. Свойства резин в присутствии технологических добавок на основе солей высших карбоновых кислот / О. В. Карманова, А. А. Голякевич, Е. А. Острохишко, Е. А. Хромина // Инженерные технологии. – 2024. – № 2(6). – С. 100-107.

178. Технические свойства резин с новым активатором вулканизации / А. В. Лешкевич, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс [и др.] // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2025. – № 1(289). – С. 18-26. – DOI 10.52065/2520-2669-2025-289-3.

179. Технологические свойства эластомерных композиций с комплексным активатором вулканизации / А. В. Лешкевич, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, Карманова О. В., Голякевич А. А. // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2024. – № 1(277). – С. 61-67. – DOI 10.52065/2520-2669-2024-277-8.

180. Эксплуатационные свойства эластомерных композиций с комплексным активатором вулканизации / А. В. Лешкевич, Ж. С. Шашок, Е. П. Усс, Карманова О. В., Голякевич А. А. // 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.





## АКТ

промышленной апробации комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка

За период 2023-2024 г. на ОАО «Белшина» в промышленных рецептурах сельскохозяйственных шин апробирован комплексный активатор вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка «Вулкатив С-1», изготовленный на ОАО «Совтех» (г. Воронеж), разработанный сотрудниками ФГБОУ ВО «ВГУИТ» д.т.н. Кармановой О. В., д.т.н. Тихомировым С. Г. аспирантом Голякевичем А. А. Испытания резиновых смесей, резин и готовой продукции показали стабильные показатели, соответствующие нормам контроля. Отмечено улучшение технологических и вулканизационных характеристик при использовании опытного активатора вулканизации

## Заключение:

Использование комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка в рецептурах резин позволяет обеспечить высокие показатели вулканизационных характеристик и комплекс упруго-прочностных свойств, обеспечивает сокращение режима смешения на 3% и обеспечивает снижение себестоимости резиновой смеси  $\approx 5\%$ .

Комплексный активатор вулканизации «Вулкатив С-1» внедрен в рецептуру беговой части протектора сельскохозяйственных шин и включен в технологический регламент их производства.

Акт подписали:  
От ФГБОУ ВО ВГУИТ:

 проф. д.т.н. Карманова О. В.

 проф. д.т.н. Тихомиров С. Г.

 аспирант Голякевич А. А.

От ОАО Белшина

Начальник ЦЗЛ

 Люштык А. Ю.



## АКТ

промышленной апробации методики входного контроля комплексного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка

За период 2023-2024 г на ОАО «Белшина» была внедрена методика входного контроля по определению содержания оксида цинка в комплексном активаторе вулканизации серии «Вулкатив», изготовленного ОАО «Совтех» (г. Воронеж) и разработанного сотрудниками ФГБОУ ВО «ВГУИТ» д.т.н. Кармановой О. В., д.т.н. Тихомировым С. Г. аспирант Голякевичем А. А. Комплексный активатор вулканизации отличается пониженным содержанием оксида цинка и может применяется в рецептурах протекторных резиновых смесей шин различного назначения.

## Заключение:

Полученные значения показателей точности, правильности, повторяемости, внутрилабораторной прецизионности результатов анализа содержания оксида цинка в комплексном активаторе вулканизации не отличаются от значений, указанных в методике.

Акт подписали:

От ФГБОУ ВО ВГУИТ:

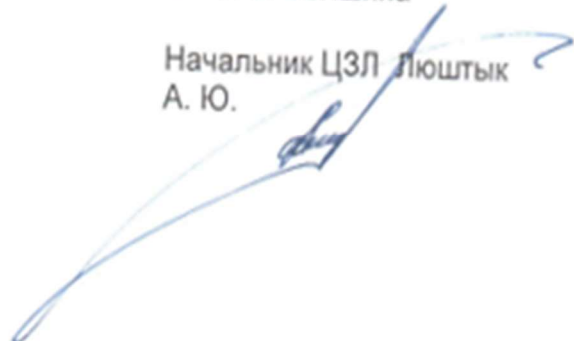
 проф. д.т.н. Карманова О. В.

 проф. д.т.н. Тихомиров С. Г.

 аспирант Голякевич А. А.

От ОАО Белшина

Начальник ЦЗЛ Люштык  
А. Ю.



Утверждаю

Директор  
ООО «РПИ КурскПром»  
Дребезгов С. Н.  
« 13 » \_\_\_\_\_ 2024 г.



## АКТ

промышленной апробации комплексного активатора вулканизации «Вулкатив С-2»

За период с сентября 2023 г. по апрель 2024 г. на ООО «РПИ КурскПром» в промышленных рецептурах резиновых смесей формовых изделий проведены испытания комплексного активатора вулканизации «Вулкатив С-2», разработанного сотрудниками в ФГБОУ ВО «ВГУИТ» (д.т.н. Карманова О. В., д.т.н. Тихомиров С. Г., аспирант Голякевич А. А.).

В ходе испытаний установлено, что показатели резин с комплексным активатором вулканизации «Вулкатив С-2» и готовой продукции соответствуют нормам контроля. Отмечено улучшение вулканизационных характеристик резиновых смесей при использовании комплексного активатора вулканизации «Вулкатив С-2».

Закключение. Использование комплексного активатора вулканизации «Вулкатив С-2» в рецептурах резин позволяет обеспечить требуемый комплекс их пласто-эластических, вулканизационных и упруго-прочностных свойств и может быть рекомендован для включения в технологический регламент производства формовых резиновых изделий.

Акт подписали:

От ФГБОУ ВО ВГУИТ:

От ООО «РПИ КурскПром»

 проф. д.т.н. Карманова О. В.

Главный инженер

 проф. д.т.н. Тихомиров С. Г.

 Володин А.Н.

 аспирант Голякевич А. А.





## С о в т е х

Общество с Ограниченной Ответственностью  
394000, г. Воронеж, пр. Революции 19, к.445. тел (473) 221-81-29,  
тел/факс 221-81-35, 279-82-85 E-mail: [SOVTEH@LIST.RU](mailto:SOVTEH@LIST.RU),  
ИНН 3666027674 КПП 366601001 ОКОНХ 51500 ОКПО 31273447  
Р/с № 40702810013000000500 к/с 30101810600000000681  
в Центральном-Черноземном банке СБ РФ г. Воронежа БИК банка 042007681

УТВЕРЖДАЮ  
директор ООО «Совтех»  
Тихомиров С.Г.  
« 27 » 05 2022 г.

### АКТ

промышленной апробации результатов научно-исследовательской работы

В период с января 2020 г. по май 2022 г. студентами ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий» факультета экологии и химической технологии направления 18.03.01 «Химическая технология» Кооль Е. А. и Сафонов К. Д., аспирантом Голякевичем А. А. под руководством д.т.н., профессора Кармановой О.В. выполнена научно-исследовательская работа по получению лабораторных образцов композиционного активатора вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка. Суть работы заключалась в получении и испытании образцов комплексного активатора вулканизации в рецептурах на основе каучука СКИ-3 и формовой резины при замене оксида цинка и стеариновой кислоты. Установлена, эффективность опытных продуктов при введении 3,5 мас.ч. на 100 мас. ч. каучука, заключающаяся в сокращении времени достижения оптимума вулканизации при обеспечении требований, предъявляемых к физико-механическим показателям. По результатам НИР на предприятии ООО «Совтех» при получении серийных продуктов марки «Вулкатив» в технологическом процессе предусмотрена стадия измельчения готового продукта.

От ФГБОУ ВО «ВГУИТ»  
Д.т.н., проф. Карманова О.В.  
Аспирант Голякевич А. А.  
Студент Кооль Е. А.  
Студент Сафонов К. Д.

От ООО «Совтех»  
Начальник  
лаборатории Горский В.П.

