

УДК 678.04

О.В. Карманова, д-р техн. наук, зав. кафедрой ГОСПиТБ;  
А.А. Голякевич, асп.  
(ФГБОУ ВО «ВГУИТ», г. Воронеж, Российская Федерация);  
Ж.С. Шашок, д-р техн. наук, проф.;  
А.В. Лешкевич, канд. техн. наук, ассист. (БГТУ, г. Минск)

## **ПОВЫШЕНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ СШИВАЮЩИХ СИСТЕМ ДЛЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ КАУЧУКОВ**

В производстве резиновых изделий и шин на основе ненасыщенных каучуков применяется серно-ускорительная вулканизирующая группа. В процессе сшивания цепей каучука происходит формирование трёхмерной пространственной структуры с образованием преимущественно моно-, ди- и полисульфидных связей. Тип поперечных связей и их распределение в среде эластомера оказывают влияние на упруго-прочностные свойства вулканизатов, а также их теплостойкость. В состав вулканизирующей группы помимо серы и ускорителя входят активаторы вулканизации, которые являются центрами образования предшественников сшивания и оказывают влияние на количество, тип поперечных связей, кинетику вулканизации [1].

В качестве активаторов вулканизации применяют оксиды металлов (в основном оксид цинка) и жирные кислоты, а также соли жирных кислот. Широкое применение оксида цинка в качестве активатора сшивания эластомеров обусловлено его доступностью, высокой чувствительностью к локализации реакций вулканизирующих агентов, способствующей хемосорбции на его поверхности, что приводит к формированию прочной сетчатой структуры [2].

Однако гидрофильный характер оксида цинка способствует плохому диспергированию в гидрофобной полимерной матрице, а склонность к агломерации приводит к увеличению его доли в рецептурах смесей – до 5 масс. ч. на 100 масс. ч. Кроме того, оксид цинка обычно применяется в форме микрочастиц и только малая их часть непосредственно участвует в процессе образования сшитой структуры, а большая часть остаётся не прореагировавшей и служит дорогостоящим наполнителем.

Одним из путей решения этой проблемы является получение премиксов на основе оксида цинка, применение которых будет способствовать увеличению скорости сшивания и уменьшению побочных реакций серы, приводящих к модификации цепей каучука [3], а также позволит снизить содержание токсичного оксида цинка в резинах [4-5].

Целью работы являлось изучение вулканизационной активности сшивающих систем при использовании нового комплексного активатора серной вулканизации с пониженным содержанием оксида цинка.

В качестве объектов исследования использовали модельные резиновые смеси на основе синтетического полиизопрена, полученные с применением активаторов вулканизации ©Вулкатив-С1 и ©Вулкатив-С2 (производитель ООО «Совтех», г. Воронеж).

Данные продукты представляют собой комплекс оксида цинка, стеариновой кислоты и модификатора и отличаются соотношением компонентов. В качестве эталона использовали резиновую смесь с оксидом цинка и стеариновой кислотой (таблица 1).

Резиновые смеси изготавливали на вальцах ЛБ-320-160/160 с фрикцией 1:1,14. Вулканизаты получены при 145 °С в течение 40 минут.

**Таблица 1 – Рецептуры модельных резиновых смесей**

№	Наименование ингредиентов	Содержание, мас. ч.	
		эталон	опытная
1	Каучук СКИ-3	100,00	100,00
2	Сера техническая	2,0	2,0
3	Сульфенамид Ц	3,0	3,0
4	Стеариновая кислота	1,5	–
5	Цинковые белила БЦОМ	5,0	–
6	Вулкатив	–	5,0
7	Технический углерод П514	60,0	60,0
8	Воск ЗВ-1	1,5	1,5
Итого:		173,00	171,5

Вулканизационные свойства определяли на реометре MDR-2000 по ГОСТ 12535-84, концентрацию поперечных связей вулканизатов – методом равновесного набухания в толуоле.

Результаты испытаний приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Свойства резиновых смесей и вулканизатов**

Наименование показателей	Эталон	Опытные	
		Вулкатив-С1	Вулкатив-С2
Минимальный крутящий момент, дН·м	2,5	2,6	2,7
Максимальный крутящий момент, дН·м	23,4	22,5	22,7
Время начала вулканизации, мин	3,1	3,0	2,9
Время оптимума вулканизации, мин	7,5	6,2	5,8
Скорость вулканизации, дН·м/мин	22,7	31,2	34,5
Концентрация поперечных связей, $\times 10^{20}$ , см <sup>-3</sup>	7,8	8,5	8,2

При изготовлении резиновых смесей отмечено, что распределение опытных активаторов в каучуке происходит значительно быстрее по сравнению с оксидом цинка.

Анализ вулканизационных характеристик резиновых смесей показал, что значения минимального крутящего момента у эталона и опытных образцов находятся на одном уровне. Максимальных крутящий момент у эталона выше, чем у опытных образцов. Установлено, что при использовании опытных активаторов сокращается время достижения оптимума вулканизации и увеличивается общая скорость процесса. При этом отмечается повышение плотности поперечных связей у опытных образцов по сравнению с эталоном.

Таким образом, использование комплексных активаторов вулканизации ©Вулкатив-С1 и ©Вулкатив-С2 позволяет заменить в рецептурах резин цинковые белила БЦОМ при исключении стеариновой кислоты и повысить активность вулканизирующей группы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Шершневу, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 / В. А. Шершневу // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31–37.
2. Zinc-Based Curing Activators: New Trends for Reducing Zinc Content in Rubber Vulcanization Process / S. Mostoni, P. Milana, B. D. Credico, M. D’Arienzo and R. Scotti // Catalysts. 2019. – No 9. – 664.
3. Создание активизирующих систем для эффективной вулканизации эластомеров / О. В. Карманова, Л. В. Попова, О. В. Пойменова, Ю. К. Гусев // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. –2014. –№ 3 (61). – С. 126–129.
4. Nitrogen-doped graphene as an alternative to ecotoxic zinc oxide in rubbers / Y. Glebova, N. Severin, J. P. Rabe, V. Shershnev // Journal of Applied Polymer Science. – 2018. – Vol. 135. – No 17. – P. 46116.
5. On the In Vitro and In Vivo Hazard Assessment of a Novel Nanomaterial to Reduce the Use of Zinc Oxide in the Rubber Vulcanization Process / C. Bragato, S. Mostoni, C. D’Abramo, M. Gualtieri, F. R. Pomilla, R. Scotti, P. Mantecca // Toxics. – 2022. – No 10. – 781.