

УДК 678.046

**А. В. Лешкевич¹, Ж. С. Шашок¹, Е. П. Усс¹, О. А. Кротова¹,
О. В. Карманова², А. А. Голякевич²**

¹Белорусский государственный технологический университет

²Воронежский государственный университет инженерных технологий

ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИН С НОВЫМ АКТИВАТОРОМ ВУЛКАНИЗАЦИИ

Установлено влияние различных активаторов вулканизации на технические свойства вулканизатов на основе различных каучуков общего назначения. В качестве объектов исследования выступали эластомерные композиции на основе натурального и бутадиен-стирольного каучуков, содержащие новые комплексные активаторы вулканизации с пониженной дозировкой оксида цинка. В работе использовались комплексные активаторы вулканизации в виде сплава стеариновой кислоты, бентонита и оксида цинка в различных соотношениях минеральных составляющих, полученных при температурах 70, 90 и 110°C. Показано, что частичная замена оксида цинка на новые компоненты с минимальной дозировкой бентонита в их составе практически не оказывает влияние на основные физико-механические показатели резин. В то же время вулканизаты характеризуются повышенными эластическими характеристиками, о чем свидетельствуют более высокие значения относительного удлинения при разрыве в случае резин на основе бутадиен-стирольного каучука. При исследовании влияния новых добавок в составе резин на основе натурального каучука выявлено снижение условной прочности при растяжении вулканизатов как до, так и после теплового старения по сравнению с композицией, содержащей оксид цинка. Установлено, что введение комплексных активаторов вулканизации, полученных при температуре 110°C, в эластомерные композиции на основе исследуемых каучуков позволяет получать резины, не уступающие по термоокислительной стойкости вулканизатам с оксидом цинка. В то же время было определено, что частичная замена оксида цинка на бентонит приводит к некоторому уменьшению плотности поперечного сшивания вулканизатов, за исключением компонентов, полученных при 110°C.

Ключевые слова: бентонит, оксид цинка, условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, стойкость к тепловому старению, плотность поперечного сшивания.

Для цитирования: Лешкевич А. В., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Карманова О. В., Голякевич А. А. Технические свойства резин с новым активатором вулканизации // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2025. № 1 (289). С. 18–26.

DOI: 10.52065/2520-2669-2025-289-3.

**A. V. Leshkevich¹, Zh. S. Shashok¹, E. P. Uss¹, O. A. Krotova¹,
O. V. Karmanova², A. A. Golyakevich²**

¹Belarusian State Technological University

²Voronezh State University of Engineering Technologies

TECHNICAL PROPERTIES OF RUBBERS WITH A NEW VULCANIZATION ACTIVATOR

The influence of various vulcanization activators on the technical properties of vulcanizates based on various general purpose rubbers has been established. The objects of study were elastomeric compositions based on natural rubber and styrene-butadiene rubber, containing new complex vulcanization activators with a reduced dosage of zinc oxide. The work used complex vulcanization activators in the form of an alloy of stearic acid, bentonite and zinc oxide in various ratios of mineral components, obtained at temperatures of 70, 90 and 110°C. It has been shown that partial replacement of zinc oxide with new components with a minimum dosage of bentonite in their composition has virtually no effect on the basic physical and mechanical properties of rubber. At the same time, vulcanizates are characterized by increased elastic characteristics, as evidenced by higher values of elongation at break in the case of rubbers based on styrene-butadiene rubber. When studying the effect of new additives in rubber compositions based on natural rubber, a decrease in the relative tensile strength of vulcanizates was revealed both before and after thermal aging compared to a composition containing zinc oxide. It has been established that the introduction of complex vulcanization activators, obtained at a temperature of 110°C, into elastomeric compositions based on the rubbers under study makes it possible to obtain rubbers that are not inferior in thermal-oxidative resistance to vulcanizates with zinc oxide. At the same time, it was determined that partial replacement of zinc oxide with bentonite leads to a slight decrease in the cross-linking density of vulcanizates, with the exception of components obtained at 110°C.

Keywords: bentonite, zinc oxide, tensile strength, elongation at break, heat aging resistance, cross-linking density.

For citation: Leshkevich A. V., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Karmanova O. V., Golyakevich A. A. Technical properties of rubbers with a new vulcanization activator. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2025, no. 1 (289), pp. 18–26 (In Russian). DOI: 10.52065/2520-2669-2025-289-3.

Введение. Вулканизация является заключительным технологическим процессом при производстве резиновых изделий. До вулканизации в смеси преобладают пластические свойства, которые первоначально необходимы для осуществления таких технологических процессов, как изготовление резиновых смесей, а также разнообразных процессов формования. После того, как пластичной эластомерной композиции предана необходимая форма изделия, она подвергается вулканизации.

Вулканизирующая группа в составе резиновых смесей обеспечивает формирование трехмерной структуры эластомерного композита на заключительной стадии его переработки в изделие – в процессе вулканизации. В случае использования серы в качестве вулканизирующего агента для повышения эффективности ее действия в состав смесей вводят органические ускорители, первичный и вторичный активаторы [1]. Компоненты серной вулканизирующей группы, выполняя свои целевые функции, в то же время относятся к дорогим, дефицитным и в ряде случаев экологически небезопасным продуктам [2–4]. Активаторы вулканизации являются одними из важных компонентов вулканизирующих групп, без которых в большинстве случаев нельзя получить технически ценные вулканизационные структуры [5].

В настоящее время комбинация оксида цинка и стеариновой кислоты представляется наиболее успешной системой активаторов вулканизации эластомерных композиций. Однако из-за негативного влияния оксида цинка на окружающую среду приоритетным направлением считается уменьшение или полное исключение его в резиновых смесях [1]. Таким образом, разработка рецептур эластомерных композиций с использованием новых активаторов вулканизации, содержащих пониженную дозировку оксида цинка, является актуальной задачей.

Основная часть. Цель работы – исследование влияния новых активаторов вулканизации на упругопрочностные свойства резин.

В качестве объектов исследования использовались ненаполненные эластомерные композиции на основе натурального каучука (НК) и бутадиенстирольного каучука марки СКС-30АРК, содержащие различные по составу и свойствам активаторы вулканизации в виде сплава стеариновой кислоты, бентонита и оксида цинка. Стоит отметить, что содержание стеариновой кислоты во всех

добавках было постоянным, а соотношение бентонита и оксида цинка варьировалось в зависимости от температуры получения и составляло:

- 80 : 20; 60 : 40; 40 : 60 и 20 : 80 при $T = 70^{\circ}\text{C}$;
- 70 : 30; 50 : 50 и 30 : 70 при $T = 90^{\circ}\text{C}$;
- 80 : 20; 60 : 40; 40 : 60 и 20 : 80 при $T = 110^{\circ}\text{C}$.

Физико-механические характеристики резин оценивались в соответствии с ГОСТ 270–75 [6]. Стойкость образцов к термическому старению в воздушной среде устанавливали по изменению относительного удлинения при разрыве и условной прочности при растяжении резин по ГОСТ 9.024–74 [7]. Определение параметров пространственной сетки резин осуществляли с использованием метода равновесного набухания (растворитель – толуол) по уравнению Флори – Ренера [8].

Вулканизация резиновых смесей на основе ненасыщенных каучуков серой и ускорителями без активаторов не дает возможности получать резины с ценными техническими свойствами. Применение активаторов вместе с ускорителями позволяет оказывать влияние не только на сам технологический процесс вулканизации, но и на структуру резины. Помимо значительного повышения скорости сшивания в главном периоде с сохранением или увеличением индукционного периода наблюдается рост плотности поперечного сшивания вулканизата, снижение сульфидности поперечных связей, что оказывает влияние на упругопрочностные свойства вулканизатов и способствует увеличению стойкости резин к воздействию повышенных температур [9]. В табл. 1 приведены основные упругопрочностные показатели исследуемых резин.

Из табл. 1 видно, что применение всех исследуемых компонентов в составе резин на основе НК приводит к снижению условной прочности при растяжении вулканизатов. Выявлено, что для резины с оксидом цинка показатель условной прочности при растяжении составляет 16,1 МПа, а для вулканизатов с комплексными активаторами данный показатель находится в пределах 1,7–15,6 МПа. Наименьшими показателями условной прочности при растяжении характеризуются резины, содержащие в своем составе добавки с максимальным содержанием бентонита. Так, значения данного показателя для композиций, содержащих бентонит : $\text{ZnO} = 80 : 20$ (70°C), бентонит : $\text{ZnO} = 70 : 30$ (90°C) и бентонит : $\text{ZnO} = 80 : 20$ (110°C), составляют 1,7; 5,0 и 7,9 МПа соответственно.

Таблица 1
Относительное удлинение при разрыве (ϵ_p)
и условная прочность при растяжении (f_p)
исследуемых резин

Активатор вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	Упругопрочностные свойства резин на основе			
		НК		СКС-30АРК	
		ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа
Оксид цинка	—	790	16,1	300	0,9
$T = 70^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	830	1,7	480	1,1
	60 : 40	770	5,7	450	1,1
	40 : 60	790	14,3	340	1,1
	20 : 80	800	15,2	370	1,1
$T = 90^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	70 : 30	780	5,0	390	1,0
	50 : 50	820	13,1	380	1,1
	30 : 70	730	14,7	320	1,1
$T = 110^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	820	7,9	430	1,1
	60 : 40	860	11,7	440	1,2
	40 : 60	770	14,3	410	1,2
	20 : 80	740	15,6	370	1,2

Определено, что с увеличением содержания оксида цинка в составе комплексных активаторов вулканизации повышается условная прочность при растяжении. В данном случае для резин, содержащих бентонит : ZnO = 50 : 50 и бентонит : ZnO = 30 : 70 (90°C), значения указанного показателя составляют 13,1 и 14,7 МПа соответственно. Использование в резиновых смесях исследуемых цинкосодержащих компонентов, полученных при максимальной температуре, в наименьшей степени оказывает влияние на прочностные свойства резин. Показатель относительного удлинения при разрыве для всех исследуемых резин на основе НК находится в пределах 730–860%.

Применение всех исследуемых комплексных активаторов вулканизации в резиновых смесях на основе СКС-30АРК приводит к некоторому увеличению показателя условной прочности при растяжении резин. Для резины с оксидом цинка показатель f_p имеет значение 0,9 МПа, а для резин с исследуемыми компонентами значение показателя условной прочности при растяжении находится в пределах 1,0–1,2 МПа. На основании полученных данных выявлено, что, как и в случае вулканизатов на основе НК, наибольшие изменения прочностных свойств резин наблюдаются при введении в резиновые смеси исследуемых компонентов, полученных при температуре 110°C . Так, в случае замены оксида цинка на добавку бентонит : ZnO = 20 : 80 показатель условной прочности при растяжении составляет 1,2 МПа. Следует отметить, что для всех исследуемых

резин выявлены большие значения показателя относительного удлинения при разрыве по сравнению с композицией, содержащей оксид цинка в индивидуальном виде. Так, значение данного показателя для резины с ZnO составляет 300%, а для исследуемых вулканизатов ϵ_p находится в пределах 320–480%. Такой характер изменения свойств резин на основе используемых каучуков при введении новых комплексных активаторов вулканизации, возможно, обусловлен различиями структуры полученных вулканизатов, а именно плотностью поперечной сшивки и природой образующихся связей между макромолекулами каучука. Действие оксида цинка как активатора вулканизации объясняется взаимодействием вулканизующих агентов на его поверхности с образованием устойчивых промежуточных веществ, которые затем превращаются в солеобразные соединения ускорителя. Ввиду ограниченной растворимости вулканизующего агента в эластомере или прочной связи продуктов распада вулканизующих агентов с оксидом образование поперечных связей происходит вблизи поверхности оксида металла, т. е. имеет место топохимическая реакция. Образующаяся пространственная структура имеет характер полифункционального узла, что, по-видимому, является необходимым условием для получения сеток с высокими механическими свойствами [10]. В то же время стеараты и олеаты металлов, являясь поверхностно-активными веществами (ПАВ), находятся в среде эластомера в виде мицелл и имеют ионизированную форму [11]. Определено [12], что ПАВ в среде каучука образуют так называемые обратные мицеллы, поскольку полярные группы дифильных молекул концентрируются в ядре мицеллы. Ввиду того, что большинство компонентов вулканизующей системы являются полярными веществами, то, вероятно, в присутствии ПАВ они сольбилизируются в полярном ядре обратных мицелл и более равномерно распределяются в объеме смеси.

Таким образом, установлено, что частичная замена оксида цинка на новые компоненты с минимальной дозировкой бентонита в их составе в случае резин на основе СКС-30АРК практически не оказывает влияние на основные упругопрочностные показатели резин, в то же время вулканизаты характеризуются повышенными эластическими характеристиками, о чем свидетельствуют более высокие значения относительного удлинения при разрыве. Известно [9], что в присутствии оксида цинка увеличивается концентрация поперечных связей при одном и том же количестве связанной серы, а получаемые вулканизаты характеризуются более высокими упругопрочностными показателями. В данном случае некоторое уменьшение дозировки оксида цинка

без значительного ухудшения свойств резин может быть обусловлено более равномерным распределением компонентов вулканизирующей системы в среде эластомера, приводящим к получению более микрооднородного распределения поперечных связей и узлов сетки в объеме вулканизата [13]. В то же время снижение прочностных свойств резин на основе НК с повышением количества бентонита в составе исследуемых компонентов, возможно, обусловлено недостаточным количеством оксида цинка, что может приводить к уменьшению плотности сшивки вулканизационной структуры и оказывать влияние на природу поперечных связей.

Для установления влияния исследуемых компонентов на стойкость вулканизатов к воздействию кислорода воздуха определялось изменение физико-механических показателей исследуемых резин в процессе теплового старения. В табл. 2 приведены показатели упругопрочностных свойств ненаполненных резин на основе натурального каучука после теплового старения.

Таблица 2
Относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) и условная прочность при растяжении (f_p) исследуемых резин на основе НК после теплового старения

Активатор вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	Упругопрочностные свойства резин, полученных при условии			
		72 ч $\times$ 100°C		120 ч $\times$ 100°C	
		ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа
Оксид цинка	—	520	13,5	440	11,8
$T = 70^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	560	1,5	460	1,3
	60 : 40	540	4,6	440	3,9
	40 : 60	550	8,9	460	7,2
	20 : 80	560	12,1	430	10,0
$T = 90^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	70 : 30	540	3,8	470	3,0
	50 : 50	530	11,5	460	9,9
	30 : 70	530	12,3	470	11,2
$T = 110^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	570	7,2	470	6,5
	60 : 40	580	11,3	460	10,5
	40 : 60	580	12,8	460	11,0
	20 : 80	560	14,0	450	12,4

Из представленных данных видно, что при введении исследуемых комплексных активаторов вулканизации, полученных при 70 и 90°C, в эластомерную композицию на основе НК резины после теплового старения характеризуются меньшими значениями показателя условной прочности при растяжении по сравнению с вулканизатами, содержащими оксид цинка. В данном случае резины с традиционным активатором после 72 и 120 ч теплового старения имеют значения f_p ,

равные 13,5 и 11,8 МПа соответственно, а для вулканизатов с исследуемыми компонентами показатель f_p находится в пределах 1,5–12,3 МПа после 72 ч и в пределах 1,3–11,2 МПа после 120 ч теплового старения соответственно. Следует отметить, что наименьшее влияние на прочность при растяжении оказывает введение в эластомерную матрицу компонентов бентонит : ZnO, полученных при температуре 110°C. Максимальные значения показателя условной прочности при растяжении выявлены для резины, содержащей исследуемую добавку в соотношении 20 : 80, и составили 14,0 и 12,4 МПа после 72 и 120 ч теплового старения соответственно. Установлено, что значения показателя относительного удлинения при разрыве для всех исследуемых резин на основе НК находятся в пределах 520–580% после 72 ч и в пределах 430–470% после 120 ч.

Изменение свойств вулканизатов на основе НК в процессе теплового старения, вероятно, обусловлено различиями в структуре резин, а именно плотностью поперечных связей в резине и их природой. Использование в составе резиновой смеси на основе высоконепредельного каучука цинкосодержащих комплексных активаторов вулканизации, возможно, приводит к получению вулканизатов с меньшей плотностью сшивки, что может обуславливать получение резин с более высокими эластическими свойствами.

В табл. 3 приведены показатели прочностных свойств ненаполненных резин на основе бутадиен-стирольного каучука после теплового старения.

Таблица 3
Относительное удлинение при разрыве (ϵ_p) и условная прочность при растяжении (f_p) исследуемых резин на основе СКС-30АРК после теплового старения

Активатор вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	Упругопрочностные свойства резин, полученных при условии			
		72 ч $\times$ 100°C		120 ч $\times$ 100°C	
		ϵ_p , %	f_p , МПа	ϵ_p , %	f_p , МПа
Оксид цинка	—	230	1,0	200	1,1
$T = 70^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	340	1,2	320	1,3
	60 : 40	340	1,2	310	1,4
	40 : 60	350	1,3	330	1,4
	20 : 80	370	1,2	320	1,3
$T = 90^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	70 : 30	290	1,1	260	1,2
	50 : 50	290	1,2	270	1,4
	30 : 70	300	1,2	270	1,3
$T = 110^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	380	1,3	350	1,5
	60 : 40	380	1,4	340	1,6
	40 : 60	360	1,5	330	1,6
	20 : 80	370	1,4	350	1,5

Сравнительный анализ результатов исследований резин после теплового старения на основе СКС-30АРК показал, что эластомерные композиции, содержащие все исследуемые активаторы вулканизации, характеризуются более высокими упругопрочностными свойствами по сравнению с резиной, содержащей оксид цинка. Так, для вулканизатов с традиционным активатором значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве после 72 и 120 ч теплового старения составляют 1,0 МПа, 230% и 1,1 МПа, 200% соответственно, а для резин с новыми добавками – 1,1–1,5 МПа и 290–380% (после 72 ч теплового старения) и 1,2–1,6 МПа, 260–350% (после 120 ч теплового старения). В то же время максимальные значения условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве установлены для резины с комплексными активаторами, полученными при 110°C.

Такой характер изменения свойств резин при воздействии повышенной температуры обусловлен различиями пространственной структуры вулканизатов, образовавшихся в результате применения комбинации активаторов вулканизации.

На основании полученных данных определены изменения основных упругопрочностных показателей резин на основе НК при тепловом старении (табл. 4).

Таблица 4

Изменение относительного удлинения при разрыве (S_e) и условной прочности при растяжении (S_σ) исследуемых резин на основе НК с исследуемыми активаторами вулканизации после теплового старения

Активатор вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	Изменения показателей упругопрочностных свойств резин, полученных при условии			
		72 ч × 100°C		120 ч × 100°C	
		S_e , %	S_σ , %	S_e , %	S_σ , %
Оксид цинка	–	–34,2	–16,1	–44,3	–26,7
$T = 70^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	–32,5	–11,8	–44,6	–23,5
	60 : 40	–29,9	–19,3	–42,9	–31,6
	40 : 60	–30,4	–37,8	–41,8	–49,7
	20 : 80	–30,0	–20,4	–46,3	–34,2
$T = 90^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	70 : 30	–30,8	–24,0	–39,7	–40,0
	50 : 50	–35,4	–12,2	–43,9	–24,4
	30 : 70	–27,4	–16,3	–35,6	–23,8
$T = 110^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	–30,5	–8,9	–42,7	–17,7
	60 : 40	–32,6	–3,4	–46,5	–10,3
	40 : 60	–24,7	–10,5	–40,3	–23,1
	20 : 80	–24,3	–10,3	–39,2	–20,5

Из представленных данных видно, что введение компонентов, полученных при температуре 110°C, в эластомерные композиции на основе НК позволяет получать резины, не уступающие по

термоокислительной стойкости резинам с оксидом цинка. Так, изменения относительного удлинения при разрыве резин с традиционным активатором составляют –34,2 и –44,3% после 72 и 120 ч теплового старения соответственно, а для резин, содержащих бентонит : ZnO (110°C), минимальные значения этого показателя равны –24,3 и –39,2% после 72 и 120 ч теплового старения соответственно. Аналогичные изменения показателей выявлены и для условной прочности при растяжении резин. Значения S_σ для резины с оксидом цинка составляют –16,1 и –26,7% после 72 и 120 ч теплового старения соответственно. В то же время для резин, содержащих бентонит : ZnO (110°C), минимальные значения S_σ составляют –3,4 и –10,3% после 72 и 120 ч теплового старения соответственно.

В табл. 5 приведены изменения основных показателей упругопрочностных свойств резин на основе СКС-30АРК после теплового старения.

Таблица 5

Изменение относительного удлинения при разрыве (S_e) и условной прочности при растяжении (S_σ) исследуемых резин на основе СКС-30АРК с исследуемыми активаторами вулканизации после теплового старения

Активатор вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	Изменения показателей упругопрочностных свойств резин, полученных при условии			
		72 ч × 100°C		120 ч × 100°C	
		S_e , %	S_σ , %	S_e , %	S_σ , %
Оксид цинка	–	–23,3	11,1	–33,3	22,2
$T = 70^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	–29,2	9,1	–33,3	18,2
	60 : 40	–24,4	9,1	–31,1	27,3
	40 : 60	2,9	18,2	–2,9	27,3
	20 : 80	0,0	9,1	–13,5	18,2
$T = 90^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	70 : 30	–25,6	10,0	–33,3	20,0
	50 : 50	–23,7	9,1	–28,9	27,3
	30 : 70	–6,3	9,1	–15,6	18,2
$T = 110^\circ\text{C}$					
Бентонит : ZnO	80 : 20	–11,6	18,2	–18,6	36,4
	60 : 40	–13,6	16,7	–22,7	33,3
	40 : 60	–12,2	25,0	–19,5	33,3
	20 : 80	0,0	16,7	–5,4	25,0

Анализ полученных данных для эластомерных композиций на основе СКС-30АРК показал, что, как и в случае вулканизатов НК, применение исследуемых компонентов, полученных при температуре 110°C, позволяет получать резины, не уступающие по термоокислительной стойкости вулканизатам с промышленным активатором. Так, для резины с оксидом цинка изменения относительного удлинения при разрыве составляют –23,3 и –33,3% после 72 и 120 ч теплового старения соответственно, а для резин с исследуемыми

добавками наибольшие значения S_e наблюдаются для резин, содержащих бентонит : ZnO = 60 : 40, и составляют –13,6 и –22,7% после 72 и 120 ч теплового старения.

При действии на эластомеры повышенной температуры происходит сшивание и деструкция макромолекул, деполимеризация, изменение степени насыщенности, выделение летучих продуктов, а на воздухе – также окисление, образование карбонильных и других кислородсодержащих групп. Характер и скорость этих процессов зависят от типа каучука, состава резиновой смеси, температуры. Воздействие температуры и кислорода воздуха приводит к распаду полисульфидных связей, при этом данный процесс про-

исходит несоизмеримо быстрее окислительного распада макромолекул каучука. Термический распад полисульфидных связей сопровождается снижением степени их сульфидности и выделением серы, которая может в дальнейшем участвовать в образовании новых связей [14]. Введение активатора вулканизации оказывает непосредственное влияние на процессы изменения сульфидности связи и плотности пространственной сетки резин как на стадии вулканизации, так и при термическом старении.

В табл. 6 представлены результаты исследований показателя плотности поперечного сшивания вулканизатов на основе НК и СКС-30АРК до и после теплового старения.

Таблица 6

Показатели пространственной сетки исследуемых резин

Активатор вулканизации	Соотношение компонентов в сплаве, %	Условия старения	Показатели пространственной сетки вулканизатов на основе					
			НК			СКС-30АРК		
			M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ³	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³	M_c , кг/моль	$n \cdot 10^{-19}$, см ³	$\nu \cdot 10^5$, моль/см ³
Оксид цинка	—	До старения	16 032	3,4	5,7	10 981	5,1	8,4
		72 ч × 100°C	13 719	4,0	6,6	9474	5,9	9,8
		120 ч × 100°C	10 797	4,0	6,7	9246	5,9	9,9
T = 70°C								
Бентонит : ZnO	80 : 20	До старения	22 145	2,4	4,0	16 207	3,4	5,7
		72 ч × 100°C	21 098	2,6	3,9	14 012	4,0	6,6
		120 ч × 100°C	18 867	2,8	4,7	13 706	4,2	6,9
	60 : 40	До старения	21 117	2,6	4,4	15 607	3,5	5,9
		72 ч × 100°C	21 567	2,5	4,3	10 560	5,3	8,7
		120 ч × 100°C	21 296	2,5	4,3	10 380	5,4	8,9
	40 : 60	До старения	18 936	2,8	4,7	14 843	3,7	6,2
		72 ч × 100°C	19 003	2,7	4,6	9813	5,7	9,4
		120 ч × 100°C	18 867	2,7	4,7	9658	5,8	9,6
	20 : 80	До старения	18 756	2,9	4,9	13 104	4,2	7,0
		72 ч × 100°C	18 966	2,8	4,7	9711	5,7	9,5
		120 ч × 100°C	18 867	2,8	4,8	9367	5,9	9,8
T = 90°C								
Бентонит : ZnO	70 : 30	До старения	16 674	3,2	5,4	15 432	3,6	5,9
		72 ч × 100°C	17 582	3,0	5,1	10 796	5,2	8,7
		120 ч × 100°C	17 203	3,0	5,2	10 398	5,4	8,9
	50 : 50	До старения	16 456	3,2	5,4	14 987	3,8	6,4
		72 ч × 100°C	17 368	3,0	5,1	10 022	5,6	9,3
		120 ч × 100°C	16 924	3,1	5,3	9802	5,7	9,5
	30 : 70	До старения	16 122	3,3	5,5	13 003	4,2	7,1
		72 ч × 100°C	17 183	3,0	5,2	9678	5,8	9,6
		120 ч × 100°C	16 826	3,1	5,3	9300	5,9	9,9
T = 110°C								
Бентонит : ZnO	80 : 20	До старения	17 013	2,9	5,2	12 900	4,8	8,0
		72 ч × 100°C	16 197	3,3	5,1	11 452	5,0	8,9
		120 ч × 100°C	15 302	3,4	5,8	10 457	5,4	9,2
	60 : 40	До старения	16 511	3,3	5,4	12 548	4,8	8,2
		72 ч × 100°C	16 743	3,2	5,3	10 004	5,5	9,1
		120 ч × 100°C	15 438	3,4	5,8	9613	5,9	9,7
	40 : 60	До старения	16 234	3,4	5,6	10 883	5,1	8,4
		72 ч × 100°C	16 426	3,2	5,4	9311	6,0	9,8
		120 ч × 100°C	14 781	3,6	6,1	9211	6,0	9,9
	20 : 80	До старения	15 997	3,4	5,7	10 789	5,1	8,5
		72 ч × 100°C	16 129	3,3	5,5	9195	6,0	9,9
		120 ч × 100°C	14 345	3,7	6,2	8973	6,1	10,0

Примечание. M_c – средняя молекулярная масса отрезка молекулярной цепи, заключенного между двумя поперечными связями, кг/моль; n – количество поперечных связей в 1 см³ вулканизата, см³; ν – плотность поперечного сшивания, моль/см³.

Из приведенных данных видно, что для резины на основе НК с оксидом цинка с увеличением времени теплового старения наблюдается рост показателя плотности поперечного сшивания. Так, значение ν для резины до старения составляло $5,7 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, а после теплового старения в течение 72 и 120 ч – $6,6 \cdot 10^{-5}$ и $6,7 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ соответственно. Увеличение плотности поперечного сшивания вулканизатов может быть связано с перегруппировкой поперечных связей, а именно уменьшением их сульфидности в процессе воздействия повышенной температуры, что приводит к снижению прочностных и эластических свойств резин. Полученные данные коррелируют с результатами по определению стойкости резин к термоокислительному старению.

Для резин, содержащих новые комплексные активаторы вулканизации, выявлен несколько иной характер изменения структуры вулканизатов с течением времени теплового старения. В данном случае наблюдается некоторое уменьшение плотности сшивки вулканизатов после 72 ч теплового старения, а затем с увеличением времени воздействия повышенной температуры отмечается рост показателя плотности вулканизационной структуры. Так, для резины, содержащей бентонит : ZnO = 80 : 20 (70°C), показатель ν до старения был равен $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, а после 72 и 120 ч теплового старения составил $3,9 \cdot 10^{-5}$ и $4,7 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ соответственно. Такие изменения свойств резин могут быть обусловлены наличием в составе исследуемых компонентов ненасыщенных жирных кислот, которые, возможно, оказывают влияние на термоокислительные процессы, протекающие в объеме вулканизатов при действии повышенной температуры. Следует отметить, что все вулканизаты с исследуемыми добавками характеризуются более низкой плотностью поперечного сшивания по сравнению с резиной, содержащей оксид цинка в индивидуальном виде, что, вероятно, обусловлено уменьшением концентрационного и каталитического воздействия оксида цинка на образование поперечных связей [12, 15, 16]. При этом наиболее высокие показатели плотности структуры имеет вулканизат, содержащий исследуемый компонент бентонит : ZnO = 20 : 80 (110°C) ($5,7 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ до старения и $5,5 \cdot 10^{-5}$, $6,2 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ после 72 и 120 ч теплового старения соответственно). Сложный композиционный состав новых исследуемых активаторов вулканизации, вероятно, оказывает влияние как на формирование поперечных связей в процессе вулканизации, так и на изменение структуры вулканизатов при воздействии повышенной температуры. В то же время высокая стойкость резин, содержащих исследуемые компоненты, полученные при 110°C, к термоокислительному старению может быть обуслов-

лена наличием в структуре вулканизатов более термостойких связей, а именно поперечных связей меньшей сульфидности.

Установлено, что для вулканизатов на основе СКС-30АРК в процессе теплового старения происходит увеличение плотности поперечного сшивания всех исследуемых вулканизатов. Наименьшие значения плотности сшивки имеют эластомерные композиции, содержащие исследуемые компоненты, полученные при температурах 70 и 90°C. Так, при введении в резиновые смеси на основе бутадиен-стирольного каучука добавки бентонит : ZnO = 80 : 20 (70 и 90°C) значения ν для резин до теплового старения составили $5,7 \cdot 10^{-5}$ и $5,9 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ соответственно, а для вулканизата с оксидом цинка – $8,4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³.

Аналогичные зависимости выявлены и для резин после теплового старения. В то же время следует отметить, что резины с исследуемыми компонентами бентонит : ZnO, полученными при повышенной температуре 110°C, имеют незначительные различия по показателю плотности сшивки по сравнению с вулканизатом, содержащим оксид цинка в индивидуальном виде. Значение показателя ν для резины с традиционным активатором после 72 ч теплового старения составляет $9,8 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, а для резин с указанными компонентами значение показателя плотности сшивки находится в пределах от $8,9 \cdot 10^{-5}$ до $9,9 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. Такой же характер изменения структуры вулканизационной сетки выявлен и после 120 ч теплового старения.

Заключение. Таким образом, установлено, что введение исследуемых компонентов, полученных при температуре 110°C, в эластомерные композиции на основе НК и СКС-30АРК позволяет получать резины, не уступающие по термоокислительной стойкости резинам с оксидом цинка. Определено, что частичная замена оксида цинка на бентонит приводит к некоторому уменьшению плотности поперечного сшивания вулканизатов, за исключением компонентов, полученных при 110°C. При этом с увеличением содержания бентонита в составе новых компонентов плотность поперечного сшивания уменьшается в большей степени. Характер изменения свойств пространственной сетки вулканизатов при использовании в составе эластомерных композиций новых комплексных активаторов вулканизации, вероятно, обусловлен их влиянием на реакции полисульфидных подвесок, образовавшихся при взаимодействии сульфидирующего комплекса с каучуком и формирующих поперечные связи [12, 15].

Работа проводилась в рамках выполнения совместного проекта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере для молодых ученых «БРФФИ – ФСРП М-2022» Т22РПМ-005.

Список литературы

1. Соловьева О. Ю. Снижение содержания цинка в резиновых смесях // Высокие технологии в строительном комплексе. 2020. № 1. С. 41–45.
2. Wu S., Xiao C. Carbon nanodots as an eco-friendly activator of sulphur vulcanization in diene-rubber composites // *Polymer Composites*. 2022. Vol. 43, no. 11. P. 8181–8191.
3. Pogodaev A. K. Modeling elastomer properties in presence of a composite vulcanization activator // *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*. 2018. Vol. 53, no. 5. P. 807–815.
4. Соловьева О. Ю. Замена белил цинковых в резиновой смеси на основе НК на «оболочковый» активатор // Резиновая промышленность. Сырье. Материалы. Технологии: доклады XXVI науч.-практ. конф., Москва, 24–28 мая 2021 г. М., 2021. С. 170–173.
5. Шершнева В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Ч. 1 // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 31–37.
6. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении: ГОСТ 270–75. М.: Стандартиформ, 1975. 29 с.
7. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению: ГОСТ 9.024–74. М.: Стандартиформ, 1974. 12 с.
8. Аверко-Антонович И. Ю., Бикмуллин Р. Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
9. Корнев А. Е., Буканов А. М., Шевердяев О. Н. Технология эластомерных материалов. М.: Истерик, 2009. 504 с.
10. Шершнева В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Ч. 2 // Каучук и резина. 2012. № 2. С. 39–42.
11. Роджерс Б. Каучук и резина. Наука и технология. М.: Интеллект, 2011. 768 с.
12. Донцов А. А. Процессы структурирования эластомеров. М.: Химия, 1978. 288 с.
13. Мухутдинов А. А. Экологические аспекты модификации ингредиентов и технологии производства шин. Казань: ФЭН, 1999. 400 с.
14. Шутин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: Воронеж. гос. тех. акад., 2003. 871 с.
15. Шутин Ю. Ф. Физикохимия полимеров: монография. Воронеж: Воронеж. обл. типография, 2012. 838 с.
16. Карманова О. В., Калмыков В. В. Особенности формирования структуры вулканизатов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 8, № 2. С. 112–116.

References

1. Solov'yeva O. Yu. Reducing zinc content in rubber compounds. *Vysokiye tekhnologii v stroitel'nom komplekse* [High technologies in the construction complex], 2020, no. 1, pp. 41–45 (In Russian).
2. Wu S., Xiao C. Carbon nanodots as an eco-friendly activator of sulphur vulcanization in diene-rubber composites. *Polymer Composites*, 2022, vol. 43, no. 11, pp. 8181–8191.
3. Pogodaev A. K. Modeling elastomer properties in presence of a composite vulcanization activator. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, 2018, vol. 53, no. 5, pp. 807–815.
4. Solov'yeva O. Yu. Replacing zinc white in a rubber compound based on NC with a “shell” activator. *Rezinovaya promyshlennost'. Syr'ye. Materialy. Tekhnologii: doklady XXVI nauchno-prakticheskoy konferentsii* [Rubber industry. Raw materials. Materials. Technologies: reports of XXVI scientific and practical conference]. Moscow, 2021, pp. 170–173 (In Russian).
5. Shershnev V. A. Development of ideas about the role of activators of sulfur vulcanization of hydrocarbon elastomers. Part 1. *Kauchuk i rezina* [Rubber and Rubber], 2012, no. 1, pp. 31–37 (In Russian).
6. GOST 270–75. Rubber. Method for determining tensile elastic strength properties. Moscow, Standartinform Publ., 1975. 29 p. (In Russian).
7. GOST 9.024–74. Rubbers. Test methods for resistance to thermal aging. Moscow, Standartinform Publ., 1974. 12 p. (In Russian).
8. Averko-Antonovich I. Yu., Bikmullin R. T. *Metody issledovaniya struktury i svoystv polimerov* [Methods for studying the structure and properties of polymers]. Kazan, KGTU Publ., 2002. 604 p. (In Russian).
9. Kornev A. E., Bukanov A. M., Sheverdyayev O. N. *Tekhnologiya elastomernykh materialov* [Elastomeric materials technology]. Moscow, Isterik Publ., 2009. 504 p. (In Russian).
10. Shershnev V. A. Development of ideas about the role of activators of sulfur vulcanization of hydrocarbon elastomers. Part 2. *Kauchuk i rezina* [Rubber and Rubber], 2012, no. 2, pp. 39–42 (In Russian).
11. Rodzhers B. *Kauchuk i rezina. Nauka i tekhnologiya* [Rubber and rubber. Science and technology]. Moscow, Intellekt Publ., 2011. 768 p. (In Russian).

12. Dontsov A. A. *Protsessy strukturirovaniya elastomerov* [Elastomer structuring processes]. Moscow, Khimiya Publ., 1978. 288 p. (In Russian).
13. Mukhutdinov A. A. *Ekologicheskiye aspekty modifikatsii ingredientov i tekhnologii proizvodstva shin* [Environmental aspects of ingredient modification and tire production technology]. Kazan, FEN Publ., 1999. 400 p. (In Russian).
14. Shutilin Yu. F. *Spravochnoye posobiye po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [A reference guide to the properties and applications of elastomers]. Voronezh, Voronezh. gos. tekhn. akad. Publ., 2003. 871 p. (In Russian).
15. Shutilin Yu. F. *Fizikokhimiya polimerov: monografiya* [Physicochemistry of polymers: monograph]. Voronezh, Voronezh. obl. tipografiya Publ., 2012. 838 p. (In Russian).
16. Karmanova O. V., Kalmykov V. V. Features of the formation of the structure of vulcanizates. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed matter and interphase boundaries], 2016, vol. 8, no. 2, pp. 112–116 (In Russian).

Информация об авторах

Лешкевич Анастасия Владимировна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: nastyonke@mail.ru

Шашок Жанна Станиславовна – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Карманова Ольга Викторовна – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности. Воронежский государственный университет инженерных технологий (пр-т Революции, 19, 394036, г. Воронеж, Российская Федерация). E-mail: karolga@mail.ru

Голякевич Александр Александрович – аспирант кафедры технологии органических соединений, переработки полимеров и техносферной безопасности. Воронежский государственный университет инженерных технологий (пр-т Революции, 19, 394036, г. Воронеж, Российская Федерация). E-mail: sasha4292@yandex.ru

Information about the authors

Leshkevich Anastasiya Vladimirovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastyonke@mail.ru

Shashok Zhanna Stanislavovna – DSc (Engineering), Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Krotova Olga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Associate Professor, Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Karmanova Olga Viktorovna – DSc (Engineering), Professor, Head of the Department of Organic Compounds Technology, Polymer Processing and Technological Safety. Voronezh State University of Engineering Technologies (19 Revolutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: karolga@mail.ru

Golyakevich Aleksandr Aleksandrovich – PhD student, the Department of Organic Compounds Technology, Polymer Processing and Technological Safety. Voronezh State University of Engineering Technologies (19 Revolutsii Ave., 394036, Voronezh, Russian Federation). E-mail: sasha4292@yandex.ru

Поступила 11.11.2024