

## Моделирование оптимального состава резиновой смеси с использованием промышленных отходов

М.Б. Абилев<sup>1,\*</sup>, А.М. Жилкашинова<sup>1</sup>,  
С.К. Кабдрахманова<sup>1</sup>, А.В. Троеглазова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>2</sup>Сибирский государственный университет геосистем и технологий, Новосибирск, Россия

\*E-mail: [m.abilev@mail.ru](mailto:m.abilev@mail.ru)

Из-за сложного состава резиновой смеси оптимизация рецептуры ее приготовления является сложным процессом. Эксперименты, необходимые для определения оптимального состава, представляют собой многоступенчатый процесс, требующий временных и материальных затрат. Целью данной статьи является использование метода математического моделирования для определения оптимального состава резиновой смеси с добавлением промышленных отходов. В качестве промышленных отходов использованы сера Тенгизского месторождения и шлаки металлургического производства. Уравнение Протодьяконова применялось для вывода обобщенного уравнения и проверки его адекватности. Выведенные уравнения были использованы для приготовления резиновой смеси. Проведен процесс вулканизации смеси с добавкой отходов и без нее. Изучена кинетика вулканизации оптимизированной смеси. Оптимизированный композит обеспечивает более высокий уровень минимального и максимального крутящего момента, сокращение времени инициирования и оптимальное время вулканизации по сравнению со смесью без добавки. Испытания на растяжение показали, что состав резиновой смеси, подобранный методом математического моделирования, не уступает стандартной рецептуре. Расчетная модель для определения оптимального состава резиновой смеси может быть использована для исследовательских и прикладных целей в различных отраслях промышленности, связанных с резиной.

**Ключевые слова:** резиновая смесь; оптимизация состава; математическое моделирование; промышленные отходы; растяжение; вулканизация.

## Өндірістік қалдықтары қосылған резеңке қоспасының оңтайлы құрамын модельдеу

М.Б. Абилев<sup>1,\*</sup>, А.М. Жилкашинова<sup>1</sup>,  
С.К. Кабдрахманова<sup>1</sup>, А.В. Троеглазова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Сәрсен Аманжолова атындағы Шығыс-Қазақстан университеті, Өскемен, Қазақстан

<sup>2</sup>Сібір мемлекеттік геожүйелер мен технологиялар университеті, Новосібір, Ресей

\*E-mail: [m.abilev@mail.ru](mailto:m.abilev@mail.ru)

Резеңке қоспасының күрделі құрамына байланысты оны дайындауға арналған формуланы оңтайландыру күрделі процесс болып табылады. Оңтайлы композицияны анықтау үшін қажет эксперименттер уақыт пен ақшаны талап ететін көп сатылы процесс болып табылады. Осы мақаланың мақсаты - өндірістік қалдықтар қосылған резеңке қосылыстың оңтайлы құрамын анықтау үшін математикалық модельдеу әдісін қолдану. Өндірістік қалдықтар ретінде Теңіз кен орнының күкірті және металлургиялық өндіріс шлактары пайдаланылды. Протодьяконов теңдеуі жалпыланған теңдеуді шығару және оның сәйкестігін тексеру үшін пайдаланылды. Резеңке қоспасын дайындау үшін теңдеулер қолданылды. Қалдықтармен және қалдықтарсыз қоспаның вулканизациялау процесі жүргізілді. Оңтайландырылған қоспаның вулканизациясының кинетикасы зерттелді. Оңтайландырылған композит қоспасыз үлгімен салыстырғанда айналу моментінің минималды және максималды деңгейлерін, инициация уақыты қысқаруын және қалпына келудің оптималды уақыттарын қамтамасыз етеді. Созылу сынақтары математикалық модельдеу әдісімен таңдалған резеңке қосылыстың құрамы стандартты құрамынан кем түспейтіндігін көрсетті. Резеңке қосылысының оңтайлы құрамын анықтауға арналған есептеу моделі каучукке байланысты әр түрлі салаларда ғылыми-зерттеу және қолданбалы мақсаттарда қолданыла алады.

**Түйін сөздер:** резеңке қоспасы; құрамды оңтайландыру; математикалық модельдеу; өндірістік қалдықтар; созылу; вулканизация.

## Modeling the optimal rubber composition using industrial waste

M.B. Abilev<sup>1,\*</sup>, A.M. Zhilkashinova<sup>1</sup>,  
S.K. Kabdrakhmanova<sup>1</sup>, A.V. Troyeglazova<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Sarsen Amanzholov East Kazakhstan University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan

<sup>2</sup>Siberian State University of Geosystems and Technologies, Novosibirsk, Russia

\*E-mail: [m.abilev@mail.ru](mailto:m.abilev@mail.ru)

Due to the complex composition of the rubber compound, the optimization of the formulation for its preparation is a complex process. The experiments required to determine the optimal composition are a multi-step process that requires time and money. The purpose of this article is to use the method of mathematical modeling to determine the optimal composition of a rubber compound with the addition of industrial waste. Sulfur of the Tengiz deposit and metallurgical production slags were used as industrial waste. The Protodyakonov equation was used to derive the generalized equation and check its adequacy. The escaped equations were used to prepare the rubber compound. The process of vulcanization of the mixture with and without the addition of waste was carried out. The kinetics of vulcanization of the optimized mixture has been studied. The optimized composite provides higher minimum and maximum torque levels, shorter initiation times and optimal cure times compared to a blend without additive. Tensile tests have shown that the composition of the rubber compound, selected by the method of mathematical modeling, is not inferior to the standard formulation. The computational model for determining the optimal composition of the rubber compound can be used for research and applied purposes in various industries related to rubber.

**Key words:** rubber composite; optimization of the composition; mathematical modeling; industrial waste; tensile test; vulcanization.



## Моделирование оптимального состава резиновой смеси с использованием промышленных отходов

М.Б. Абилев<sup>1,\*</sup>, А.М. Жилкашинова<sup>1</sup>, С.К. Кабдрахманова<sup>1</sup>, А.В. Троеглазова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Восточно-Казахстанский университет имени Сарсена Аманжолова, Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>2</sup>Сибирский государственный университет геосистем и технологий, Новосибирск, Россия

\*E-mail: [m.abilev@mail.ru](mailto:m.abilev@mail.ru)

### 1. Введение

В настоящее время резиновая промышленность является одной из наиболее важных отраслей промышленности. Уникальные свойства резины обуславливают ее широкое применение в качестве конструкционного материала в машиностроении, сельском хозяйстве, транспортной промышленности, авиации и т.д. Резина сочетает в себе свойства твердых тел (упругость, стабильность формы), жидкостей (аморфность, высокая деформируемость при малом объемном сжатии) и газов (повышение упругости вулканизационных сеток с ростом температуры, энтропийная природа упругости). При этом каждое из этих свойств в значительной степени зависит от химического состава резины [1-5].

Рецептура приготовления резиновых смесей различается в зависимости от целей использования смеси, условиями эксплуатации и техническими требованиями к изделию. Основными ингредиентами резиновых смесей являются природные и синтетические каучуки – одни из основных продуктов переработки нефти [6-8]. В основном, резиновая технология базируется на использовании синтетических каучуков, среди которых наиболее широко применяется синтетический изопреновый каучук (СКИ-3). Химический состав изопрена приблизительно идентичен натуральному каучуку, однако по ряду показателей он не достигает должного уровня [7,9]. В связи с этим при построении рецептур резиновых смесей оказывается необходимым использование ряда модификаторов различного назначения. Разработка и применение новых, более эффективных добавок является важным направлением повышения качества и долговечности резиновых изделий.

Помимо каучука основным ингредиентом резиновой смеси являются вулканизирующие вещества, принимающие участие в образовании пространственной структуры вулканизата. Сейчас в этих целях широко применяется сера [10-12]. Сера также является одним из продуктов переработки нефти и очистки природного газа. Однако, по сравнению с каучуком, сера широко не применяется и, в основном, скапливается в виде отходов. Большое количество серосодержащих отходов является причиной серьезных экологических проблем для нефтедобывающих стран, одной из которых является Республика Казахстан. Поэтому развитие технологий в отраслях промышленности, в которых сера применяется как продукт переработки нефти и вторичное сырье, является одной из актуальных задач.

Для повышения скорости вулканизации, снижения температуры процесса и получения резины с удовлетворительными свойствами к старению, выцветанию, стабильности, целесообразно введение в реакционную систему органических ускорителей. В этой области широкое распространение получили дитиокарбаматы, ксантогенаты, тиурамы, тиазольные ускорители, ускорители типа альдегидаминов и ускорители основного характера [13, 14].

Химизм действия ускорителей, относящихся к группам дитиокарбаматов и ксантогенатов обусловлен наличием в их составе группы дитиокислоты. Механизм действия этих ускорителей изучен недостаточно и по предварительным данным носит каталитический характер [13]. Наиболее распространенным классом ускорителей являются тиазолы, поскольку их применение приводит к получению резины с благоприятными физико-механическими свойствами [14].

Для вулканизации СКИ-3 в качестве ускорителя процесса целесообразно одновременно применять альтакс и сульфенамид [14]. При этом наблюдается обратная зависимость между содержанием серы и содержанием ускорителя. Однако введение в реакцию смесь избыточного количества сульфенамида приводит к образованию густой пространственной сетки, препятствующей правильной ориентации макромолекул и, как следствие, к уменьшению относительного удлинения и предела прочности при растяжении с 250 до 20-25 кгс/см<sup>2</sup> несмотря на увеличение модуля эластичности [14].

Для получения резины с улучшенными физико-механическими свойствами в состав реакционной смеси вводят активаторы (оксиды металлов и органические основания), что приводит к повышению предела прочности при растяжении и увеличению модуля эластичности. Активирующее действие таких добавок зависит преимущественно от типа каучука.

В качестве наполнителей для улучшения технических характеристик резиновой смеси используют технический углерод, тонкоизмельченный скрытокристаллический графит, терморасширенный графит, продукт детонированного синтеза углеводородов, продукты синтеза фуллеренов, дисперсные продукты биохимической переработки природных углей [15-18]. Установлено значительное влияние природы и условий получения наполнителей на морфологические, химические, энергетические и, как следствие, адсорбционные параметры поверхности наполнителя. Способность наполнителей образовывать в углеводородной среде каучука цепочечных структур придает резине новые технически ценные свойства, в том числе термоокислительную и усталостную выносливость, повышенную адгезию резин к текстильному и металлическому корду и т.д. [19-24].

Благодаря сложному составу резиновой смеси, оптимизация рецептуры ее приготовления представляет собой сложный процесс. Эксперименты, необходимые для определения оптимального состава, составляют многостадийный процесс, требующий временных и материальных затрат.

Однако в последнее время для приготовления сложных смесей в промышленности все чаще применяют метод математического моделирования. Применение метода математического моделирования позволяет сокращать время, затрачиваемое на подбор оптимального состава резиновой смеси, прогнозировать определенные свойства готовой продукции методом симулирования [25-30]. В настоящее время метод математического моделирования играет одну из важных ролей в оптимизации технологического процесса в любой отрасли промышленности.

Целью данной работы является применение метода математического моделирования для определения оптимального состава резиновой смеси с использованием промышленных отходов.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1 Характеристика материалов

Синтетический цис-изопреновый каучук [C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>]<sub>n</sub> (поли-2-метил-1,4-бутадиен) марки СКИ-3 с содержанием цис-1,4 звеньев не менее 96% и молекулярной массой от 100 тыс до 1 млн г/моль был приобретен в компании ТОО «Kaz belt center» (г. Усть-Каменогорск) (Рисунок 1).

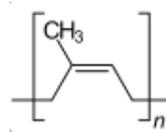


Рисунок 1 – Поли-2-метил-1,4-бутадиен

Альтакс (2,2-дибензтизолдисульфид) массовая доля основного компонента не менее 93,5% (ЗАО «Русхиммедь»).

ДФГ (1,3-дифенилгуанидин), массовая доля основного компонента не менее 97,0 % (ПАО «Химпром»).

Стеариновая кислота, чда, массовая доля основного компонента не менее 99,0 % (ПАО «Химприбор»).

Технический углерод марки П-324 (ОАО «Ярославский технический углерод») предварительно кондиционировали в сушильном шкафу СНОЛ-3,5.3,5.3,5/3,5-И5М (ООО «НПФ ТерМИКС», Россия) при температуре (105±5) °С в течение 2 ч для этого технический углерод помещали в открытый сосуд соответствующих размеров так, чтобы толщина слоя не превышала 10 мм. Технический углерод после кондиционирования хранили в закрытом влагонепроницаемом сосуде.

Для определения содержания меди и железа в вулканизируемых образцах продуктов полимеризации, применяли следующие реактивы: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (хч, пл. 1,92 г/мл, ТОО «Казфосфат»), HNO<sub>3</sub> (хч, пл. 1,56 г/мл, ТОО «КазАзот»), 10 % раствор аммиака (чда, ТОО «КазАзот»), 25 % раствор сульфосалициловой кислоты (чда) (ОАО «Борисовский завод медицинских препаратов»).

### 2.2 Промышленные отходы

В качестве наполнителя был использован шлаковый материал свинцово-цинкового производства в количестве 10 масс.ч. Шлаковый материал представляет собой кристаллы мелкой фракции черного цвета. Отбор проб был произведен точечным методом. Точечные пробы шлаков были отобраны методом «конверта по диагонали». Из точек контролируемого «элементарного» участка образцы шлаков массой до 0,5 кг были отобраны послойно из глубины 20 см, с помощью трубчатого пробоотборника. Образцы шлаковых материалов упаковывали в полиэтиленовые мешочки. Из точечных проб были подготовлены объединенные пробы.

В качестве вулканизирующего агента при вулканизации изопренового каучука СКИ-3 применяли серу, полученную

при переработке нефтегазового сырья Тенгизского происхождения. Пробы тенгизской серы отбирали в серных блоках ТОО «Тенгизшевройл». По своим физико-химическим показателям тенгизская сера соответствует качеству технической серы и представлена в основном в наиболее активной S2-форме и смеси S3, S4, S5, S6 и S8 – молекулярных форм. Образцы тенгизской серы измельчали в шаровой мельнице PULVERISETTE 6 (Германия), высушивали при температуре  $(105 \pm 5)^\circ\text{C}$  до постоянной массы в низкотемпературной лабораторной электропечи SNOL 58/350 (Литва).

### 2.3 Аналитический контроль исходных материалов

Элементный состав шлака определяли на рентгенофлуоресцентном спектрометре CPB-1M (Техноаналит, Казахстан) и масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой ICP-MS Agilent 7500 cx (Agilent technologies, США). Полученные результаты приведены в таблице 1.

Органические вещества в составе элементарной и тенгизской серы, как основного вулканизирующего агента каучука марки СКИ-3 исследовали с помощью ИК-спектроскопии. Массовую долю общей серы определяли методом сжигания навески в токе кислорода, для определения массовой доли свободной серы был использован сульфитный метод перевода экстрагированной гексаном серы в тиосульфат.

**Таблица 1** – Элементный состав шлаковых материалов цветной металлургии после обработки дистиллированной водой

Элементы	Содержание, %
Mg	0,597±0,002
Al	2,259±0,001
Pb	0,905±0,002
P	0,463±0,012
S	0,967±0,003
K	0,964±0,017
Ca	9,071±0,002
Mn	0,276±0,001
Ba	2,752±0,023
Cu	0,939±0,002
In	0,152±0,011
As	0,174±0,001
Rb	0,013±0,002
Sr	0,043±0,001
Zr	0,015±0,001
Si	15,874±0,001
Zn	19,487±0,013
Fe	45,050±0,001

### 2.4 Изготовление резиновой смеси

Изготовление резиновой смеси проводили на лабораторном микросмесителе типа Брабендер с подогревом при температуре роторов и стенок камеры от 25 до 200°C, предназначенного для приготовления резиновых смесей в лабораторных условиях.

Температуру в смесителе не менее 5 мин перед смешением. Частота вращения ротора в незагруженном смесителе – 60 об/мин.

Смесь готовят в соответствии с таблицей 2.

**Таблица 2** – Приготовление резиновой смеси

Операции смешения	Начало операции с момента подачи каучука на вальцы, мин	Продолжительность операции, мм
Разогрев каучука СКИ-3, пропуск два раза между валками провисающей шкуркой, затем вальцевание	0	1
Введение стеарина	1	1
Подрезка смеси на валке по два раза с каждой стороны	—	—
Введение альтакса	3	2
Подрезка смеси на валке по два раза с каждой стороны	—	—
Введение дифенилгуанидина	5	2
Подрезка смеси на валке по два раза с каждой стороны	—	—
Введение углерода технического П-324	6	3
Подрезка смеси на валке по три раза с каждой стороны	—	—
Введение серы тенгизской	8	3
Подрезка смеси на валке по два раза с каждой стороны	—	—
Срезка смеси и сдвиг валков до зазора 0,3-0,4 мм (по свинцу). Пропуск смеси при этом зазоре рулоном шесть раз	9	4
Листование смеси до толщины 1,0-1,2 мм	10	4
Снятие смеси по истечении 20-й минуты	—	—

*Примечание: Смесь не подрезают, если в запасе имеются ингредиенты, не вошедшие в каучук.*

Выгруженную из микросмесителя смесь немедленно пропускают дважды на стандартных вальцах при заданной температуре и зазоре 0,5 мм при одинаковой скорости вращения валков. Затем увеличивают зазор до 3 мм и пропускают смесь дважды для снятия тепла. Полученную смесь взвешивают. Ее масса отличалась от общей массы всех материалов более чем на  $\pm 0,5\%$ .

Алгоритм работ по получению резиновых смесей:

1. приготовление стандартной (ненаполненной) резиновой смеси СКИ-3 II группы с прямой заменой серы молотой по ГОСТ 127.4 на опытный образец серы (продукт отходов «сера тенгизская») и определение свойств вулканизата;

2. приготовление наполненной резиновой смеси на основе стандартного рецепта с частичной заменой технического углерода на опытный образец наполнителя (шлак металлургического производства) и определение свойств вулканизата;

3. приготовление серийной резиновой смеси ИРП 1365 на основе СКИ-3 с заменой марки серы и частичной заменой технического углерода П-803 на опытный образец наполнителя.

Приготовление резиновых производилось на лабораторных вальцах типа ПД 320 160/160.

Режим приготовления: температура поверхности валков вальцов перед смешением – 71 °С, режим смешения – 10 мин, листование – 3 мин.

#### 2.5 Определение массовой доли золы

Чистый тигель высотой (43±2,0) мм нагревали в муфельной печи при температуре (550±2) °С в течение 30 мин, затем охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивали на аналитических весах (АО «Умега», Литва) с точностью до 0,1 мг. Пробу исследуемой резиновой смеси массой 1,0000 г помещали в тигель, установленный в отверстие теплоизоляционной пластины. Осторожно нагревали тигель на горелке в вытяжном шкафу, следя за тем, чтобы смесь не загоралась.

После обугливания смеси постепенно увеличивали, нагрев горелкой до полного удаления летучих веществ и получения сухого углеродного остатка. Тигель с содержимым помещали в муфельную печь, нагретую до температуры (550±2) °С, оставляя дверцу печи приоткрытой, что обеспечивает приток воздуха, необходимого для окисления углерода.

Продолжали нагревание до полного окисления углерода и получения светлой золы. Вынимали тигель с содержимым из муфельной печи, охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивали. Снова нагревали тигель с содержимым в течение 30 мин в муфельной печи, нагретой до температуры (950±2) °С, охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивали.

#### 2.6 Определение массовой доли меди и железа

В охлажденную чашку, содержащую золу исследуемой резиновой смеси, наливали 20 см<sup>3</sup> 3 н. раствора серной кислоты и нагревали до полного растворения осадка, затем содержимое чашки переносили в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, смывая порциями по 5 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. В раствор, находящийся в стакане, добавляли 2 см<sup>3</sup> концентрированной азотной кислоты и нагревали его до кипения.

По охлаждению в стакан помещали кусочек бумаги конго красный и прибавляли концентрированный аммиак по каплям при перемешивании до изменения окраски бумаги из синей в красную.

После этого прибавляли еще 1 см<sup>3</sup> аммиака и давали раствору кипеть в течение 1-2 мин. После охлаждения осадок отфильтровывали через бумажный фильтр «синяя лента», собирая фильтрат в делительную воронку вместимостью 250 см<sup>3</sup>.

Осадок промывали пять-шесть раз раствором аммиака с массовой долей 1% порциями по 5 см<sup>3</sup>, затем в фильтрат добавляли раствор аммиака с массовой долей 1%, доводя общий объем в делительной воронке до 100 см<sup>3</sup>.

Фильтр с осадком гидроокиси железа помещали в стакан вместимостью 250 см<sup>3</sup>, в котором проводили осаждение аммиаком, и приливали 50 см<sup>3</sup> 3 н. раствора серной кислоты. Содержимое стакана нагревали до полного растворения осадка. Горячий раствор отфильтровывали в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, промывая фильтр холодной водой. Когда температура содержимого колбы достигала температуры окружающей среды, его объем доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали.

Аликвотную часть сернокислого раствора (10 см<sup>3</sup>) переносили пипеткой в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup>, бросали в нее кусочек бумаги конго красный, добавляли из бюретки медленно небольшими порциями, а к концу по каплям, раствор аммиака с массовой долей 10% до синесиреновой окраски бумажки, затем наливали 5 см<sup>3</sup> раствора сульфосалициловой кислоты с массовой долей 25% и 10 см<sup>3</sup> раствора аммиака с массовой долей 10%.

В смесь доливали воды, до метки, перемешивали и через 5 мин проводили анализ на спектрофотометре СФ-2000 (Спектр, Россия) при длине волны 440 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя жидкости 50 мм. В качестве сравнения использовали дистиллированную воду.

#### 2.7 Определение потери массы при сушке

Чашку с пробой резиновой смеси помещали в сушильный шкаф и сушили в течение 2 ч при температуре (105±2) °С. Затем чашку с пробой охлаждали в эксикаторе до температуры окружающей среды и взвешивали.

#### 2.8 Испытание резиновой смеси на растяжение

С целью оценки активности и целесообразности замены стандартных ингредиентов на новые модификации вулканизирующих веществ и наполнителей в лабораторных условиях были приготовлены ненаполненная и наполненная резиновые смеси на основе СКИ-3. При этом, прототипом сравнения служила ненаполненная резиновая смесь, содержащая идентичный количественный и качественный состав аналогичный наполненной смеси, но без специальных добавок, а именно не содержала углерод П-324, а тенгизская сера заменена на обычную стандартную техническую серу.

Испытание резин на растяжение осуществляли на универсальной машине для испытаний WDW-5E (Electronic Universal Testing Machine WDW-5E (China, Ltd. TIME-Shijin Group)). Метод предполагает оценивание следующих показателей: прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве, напряжение при заданном удлинении. Прибор обеспечил измерение силы при заданных удлинениях и в момент разрыва с погрешностью измерения силы при прямом ходе не более  $\pm 1\%$  от измеряемой силы, начиная с 0,2 от наибольшего предельного значения каждого диапазона измерения; ход активного захвата – не менее 1000 мм; скорость движения активного захвата –  $(500 \pm 50)$  и  $(1000 \pm 50)$  мм/мин; измерение расстояния между метками и захватами при растяжении образца устройством с ценой деления шкалы не более 1 мм.

Образцы перед испытанием кондиционировали в течении 10 часов при комнатной температуре в темном месте. Испытания проводили при комнатной температуре и скорости движения активного захвата от 450 до 700 мм/мин. Резиновый образец закрепляли в захватах машины по установочным меткам так, чтобы ось образца совпадала с направлением растяжения, далее проверяли нулевые установки прибора, измеряющих силу и удлинение, и приводили в действие механизм растяжения.

В ходе непрерывного растяжения образца, фиксировали силу, соответствующую заданным удлинениям, а в момент разрыва образца фиксировали силу и расстояние между метками для образцов лопаток, при этом, при разрыве образца за пределами узкой части результаты испытаний не учитывали.

Упруго-прочностные свойства исследуемых образцов оценивали согласно ГОСТ 270-75.

При определении значения прочности при растяжении после старения образцы подвешивали за нерабочие участки на нитях и помещали в термостат, нагретый до температуры старения 80 °С в течении 72 ч.

### 2.9 Исследование процесса вулканизации

Для оценки свойств резины определяли вулканизационные параметры на основании реологических кривых, полученных на реометре Монсато 100 (Monsanto, Германия) по ГОСТ 12535-84 при температурах  $120 \pm 1$  °С и  $140 \pm 1$  °С сразу по окончании изготовления резиновых смесей и через 1 месяц. Определение вулканизуемости образцов проводили из каждой партии резиновых смесей наполненной и ненаполненной, различающихся значениями термообработки, по окончании испытания строили кривую кинетики вулканизации. Из реограмм по стандартной методике рассчитывали  $M_1$  – минимальный крутящий момент при сдвиговой деформации, вызываемой колебаниями ротора с определенной частотой и амплитудой при заданной температуре образца резиновой

смеси. Образцы для испытания из листов резиновой смеси представляли овальную форму, что позволяло эффективно заполнить испытательную камеру. При работе реометра на диаграмме автоматически регистрируется кривая кинетики вулканизации, при уменьшение крутящего момента после достижения максимального значения испытания заканчивали. Далее минимальный крутящий момент определяли по вулканизационной кривой по наименьшему значению крутящего момента. Оптимальное время вулканизации  $t$ , мин определяли по шкале времени от начала записи вулканизационной кривой до момента времени, соответствующего значению крутящего момента  $M_L + 0,9\Delta M$ , где  $\Delta M$  – разность максимального и минимального крутящих моментов.

## 3. Математическое моделирование

### 3.1 Изучаемые факторы

Моделирование и оптимизацию параметров процесса получения резины с заданными физико-механическими свойствами осуществляли методом вероятностно-детерминированного многофакторного планирования эксперимента. В качестве переменных параметров принимали содержание тенгизской серы (заменитель товарной серы), стеариновой кислоты, П-324 и исследуемого наполнителя (металлургический шлак). Параметрами отклика были нормируемые показатели качества резины: массовая доля золы, меди, железа, стеариновой кислоты, потеря массы при сушке.

Для характеристики поведения процесса получения готовой продукции были выведены математические модели, на основании которых выявляли наиболее благоприятные условия получения резины, удовлетворяющей необходимым физико-механическим свойствам. Модель экспериментально подтверждали путем проведения процесса в условиях повторяемости. Уровни изучаемых факторов представлены в таблице 3.

### 3.2 Матрица шестифакторного планирования эксперимента

Для расчета математической модели оптимального состава резиновой смеси проводили эксперименты по выявлению зависимостей нормируемых характеристик от варьируемых параметров. Эксперименты проводили с использованием резиновых смесей различного состава в соответствии с таблицей 4.

### 3.3 Полиномиальные модели

Результаты определения нормируемых характеристик при различных составах резиновой смеси были использованы при построении математической модели оптимального состава. Для выбора значимых факторов использовали факторные планы с возможностью построения модели с разложением по ортогональным полиномам (1).

$$y = a_0 + a_1 \cdot \sum_{i=1}^n x_i + a_2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i^2 + \dots + a_j \cdot \sum_{i=1}^n x_i^j \quad (1)$$

где  $y$  – числовое значение параметра отклика сигнала, %;

$n$  – число уровней варьируемых факторов;

$x$  – значения выбранных факторов заданного уровня;

$a_j$  – численные коэффициенты.

Вид регрессионной функции (1) определяли по форме графической зависимости. Численные коэффициенты функции регрессии оценивали методом наименьших квадратов и методом Крамера.

### 3.4 Проверка значимости исследуемых зависимостей

Для установления значимости или незначимости частных зависимостей применяли коэффициент нелинейной множественной корреляции ( $R$ ) и его значимость ( $t_R$ ), рассчитываемые по формулам (2) и (3) соответственно:

$$R = \sqrt{1 - \frac{(N-1) \cdot \sum (Y_3 - Y_T)^2}{(N-K-1) \cdot \sum (Y_3 - Y_{cp})^2}} \quad (2)$$

Таблица 3 – Уровни изучаемых факторов

№	Фактор	Уровень					
		1	2	3	4	5	6
1	содержание каучука СКИ-3, масс.ч. (%)	100 (61,5)	100 (71,7)	100 (79,1)	100 (84,4)	100 (90,1)	100 (88,1)
	содержание тенгизской серы, масс.ч. (%)	0,5 (0,4)	1 (0,7)	1,5 (1,2)	2 (1,7)	3 (2,7)	4 (3,5)
3	содержание альтакс, масс.ч. (%)	1 (0,6)	1,5 (1,1)	2 (1,6)	2,5 (2,1)	3 (2,7)	3,5 (3,1)
	содержание ДФГ, масс.ч. (%)	1 (0,6)	1,5 (1,1)	2 (1,6)	2,5 (2,1)	3 (2,7)	3,5 (3,1)
5	содержание углерода технического П-324, масс.ч. (%)	60 (36,9)	35 (25,1)	20 (15,8)	10 (8,4)	0 (0)	0 (0)
	содержание стеариновой кислоты, масс.ч. (%)	0 (0)	0,5 (0,3)	1 (0,7)	1,5 (1,3)	2 (1,8)	2,5 (2,2)

$$t_R = \frac{R\sqrt{N-K-1}}{1-R^2} > 2 \quad (3)$$

где,  $N$  – число описываемых точек (уровней);

$K$  – число действующих факторов;

$Y_3$  – экспериментально полученные результаты;

$Y_T$  – теоретически рассчитанные результаты.

Таблица 4 – План-матрица шестифакторного планирования эксперимента по оптимизации состава резины

№	Значения факторов					
	1	2	3	4	5	6
1	1	1	1	1	1	1
2	2	2	2	2	2	2
3	3	3	3	3	3	3
4	4	4	4	4	4	4
5	5	5	5	5	5	5
6	6	6	6	6	6	6
7	1	2	3	4	5	6
8	2	3	4	5	6	1
9	3	4	5	6	1	2
10	4	5	6	1	2	3
11	5	6	1	2	3	4
12	6	1	2	3	4	5
13	1	3	4	5	6	2
14	2	4	5	6	1	3
15	3	5	6	1	2	4
16	4	6	1	2	3	5
17	5	1	2	3	4	6
18	6	2	3	4	5	1
19	1	4	5	6	2	3
20	2	5	6	1	3	4
21	3	6	1	2	4	5
22	4	1	2	3	5	6
23	5	2	3	4	6	1
24	6	3	4	5	1	2
25	1	5	6	2	3	4
26	2	6	1	3	4	5
27	3	1	2	4	5	6
28	4	2	3	5	6	1
29	5	3	4	6	1	2
30	6	4	5	1	2	3
31	1	6	2	3	4	5
32	2	1	3	4	5	6
33	3	2	4	5	6	1
34	4	3	5	6	1	2
35	5	4	6	1	2	3
36	6	5	1	2	3	4

Если рассчитанное значение коэффициента значимости превышает критическое значение, равное двум, это свидетельствует о значимости выбранной математической модели и, как следствие, значимости влияния данного фактора на данный параметр отклика сигнала.

Для вывода обобщенного уравнения и проверки его адекватности применяли уравнение Протодьяконова (4).

$$Y_{II} = \frac{\prod_{i=1}^n Y_i}{Y_{cp}^{n-1}} \quad (4)$$

где,  $Y_{II}$  – обобщенная функция;

$Y_i$  – частная функция;

$\prod_{i=1}^n$  – произведение всех частных функций;  
 $Y_{cp}$  – общее среднее всех учитываемых значений обобщенной функции в степени, на единицу меньшей числа частных функций.

#### 4. Результаты и обсуждение

##### 4.1 Исходные данные

Содержание каучука СКИ-3, серы, альтакс, ДФГ, технического углерода и стеариновой кислоты были выбраны как основные параметры, влияющие на технологические характеристики резиновой смеси. Данные, необходимые для построения математической модели и полученные путем измерения соответствующего параметра, представлены в таблице 5. Закономерности изменения исследуемых параметров в зависимости от состава смеси определяли на основании полученных данных.

Таблица 5 – Экспериментальные значения частных функций, %

Фактор	Уровни						Среднее
	1	2	3	4	5	6	
Массовая доля золы							
1	0,52	0,33	0,44	0,85	0,92	0,78	0,64
2	0,40	0,38	0,55	0,85	0,55	1,10	0,64
3	0,62	0,55	0,55	0,70	0,62	0,80	0,64
4	0,62	0,65	0,55	0,62	0,62	0,78	0,64
5	0,39	0,67	0,76	0,64	0,55	0,83	0,64
6	0,42	0,57	0,70	0,80	0,70	0,65	0,64
Массовая доля меди							
1	4,77·10 <sup>-3</sup>	3,03·10 <sup>-4</sup>	3,33·10 <sup>-4</sup>	1,18·10 <sup>-4</sup>	5,52·10 <sup>-4</sup>	2,90·10 <sup>-3</sup>	1,50·10 <sup>-3</sup>
2	1,69·10 <sup>-4</sup>	1,98·10 <sup>-4</sup>	1,58·10 <sup>-4</sup>	2,00·10 <sup>-4</sup>	1,55·10 <sup>-4</sup>	1,69·10 <sup>-4</sup>	1,50·10 <sup>-3</sup>
3	1,82·10 <sup>-4</sup>	1,82·10 <sup>-3</sup>	1,70·10 <sup>-3</sup>	1,72·10 <sup>-3</sup>	1,85·10 <sup>-3</sup>	1,70·10 <sup>-3</sup>	1,50·10 <sup>-3</sup>
4	2,35·10 <sup>-4</sup>	1,82·10 <sup>-3</sup>	1,68·10 <sup>-3</sup>	1,59·10 <sup>-3</sup>	1,65·10 <sup>-3</sup>	2,00·10 <sup>-3</sup>	1,50·10 <sup>-3</sup>
5	1,50·10 <sup>-3</sup>	2,03·10 <sup>-3</sup>	1,68·10 <sup>-3</sup>	1,67·10 <sup>-3</sup>	1,50·10 <sup>-3</sup>	5,83·10 <sup>-4</sup>	1,50·10 <sup>-3</sup>
6	5,00·10 <sup>-4</sup>	1,72·10 <sup>-3</sup>	1,88·10 <sup>-3</sup>	1,68·10 <sup>-3</sup>	1,67·10 <sup>-3</sup>	1,52·10 <sup>-3</sup>	1,50·10 <sup>-3</sup>
Массовая доля железа							
1	0,0143	0,0267	0,0517	0,0203	0,0057	0,0234	0,0237
2	0,0267	0,0267	0,0362	0,0292	0,0108	0,0126	0,0230
3	0,0199	0,0352	0,0380	0,0245	0,0145	0,0100	0,0237
4	0,0227	0,0305	0,0511	0,0193	0,0114	0,0072	0,0237
5	0,0095	0,0310	0,0455	0,0394	0,0065	0,0102	0,0237
6	0,0167	0,0197	0,0473	0,0270	0,0249	0,0065	0,0237
Потери массы при сушке							
1	0,45	0,80	1,39	1,02	0,83	1,25	0,96
2	0,75	0,87	0,83	0,83	1,18	1,27	0,96
3	0,59	0,52	0,95	1,24	0,92	1,51	0,96
4	0,93	0,58	0,69	1,02	1,27	1,25	0,96
5	0,58	0,80	0,71	1,02	1,02	1,60	0,96
6	0,94	0,67	0,67	1,09	1,02	1,35	0,96

## 4.2 Расчет коэффициентов

Расчет коэффициентов полиномиальных моделей проводили методом наименьших квадратов для каждого из шести рассматриваемых факторов и для каждого из четырех параметра отклика (таблица 6).

## 4.3 Проверка адекватности математических моделей

Результаты матричной проверки значимости влияния шести исследуемых факторов на рассматриваемые параметры отклика сигнала (массовая доля золы, меди, железа и потеря массы при сушке) представлены в таблице 7.

Таблица 6 – Расчетные значения частных функций для определения (%)

Функция	Уровень						среднее
	1	2	3	4	5	6	
Массовая доля золы							
$Y_1 = 7,68 - 0,21x_1 + 1,47 \cdot 10^{-3}x_1^2$	0,50	0,38	0,49	0,67	0,95	0,84	0,64
$Y_2 = 0,35 + 0,09x_2 + 0,02x_2^2$	0,41	0,47	0,54	0,61	0,80	1,02	0,64
$Y_3 = 0,77 - 0,23x_3 + 0,07x_3^2$	0,61	0,57	0,58	0,61	0,68	0,79	0,64
$Y_4 = 0,87 - 0,30x_4 + 0,08x_4^2$	0,65	0,59	0,58	0,60	0,66	0,76	0,64
$Y_5 = 0,67 + 5,96 \cdot 10^{-3}x_5 - 1,78 \cdot 10^{-4}x_5^2$	0,39	0,66	0,72	0,72	0,67	0,67	0,64
$Y_6 = 0,41 + 0,44x_6 - 0,14x_6^2$	0,41	0,59	0,71	0,76	0,73	0,64	0,64
Массовая доля меди							
$Y_1 = 0,09 - 2,32 \cdot 10^{-3}x_1 + 1,47 \cdot 10^{-5}x_1^2$	$4,58 \cdot 10^{-3}$	$8,43 \cdot 10^{-4}$	$4,08 \cdot 10^{-5}$	$4,54 \cdot 10^{-4}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_2 = 1,25 \cdot 10^{-3} + 9,02 \cdot 10^{-4}x_2 - 2,88 \cdot 10^{-4}x_2^2$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,86 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-3}$	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$1,37 \cdot 10^{-3}$	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_3 = -1,95 \cdot 10^{-3} + 2,99 \cdot 10^{-3}x_3 - 5,66 \cdot 10^{-4}x_3^2$	$4,73 \cdot 10^{-4}$	$1,26 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$1,98 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,57 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_4 = -1,23 \cdot 10^{-3} + 2,20 \cdot 10^{-3}x_4 - 3,83 \cdot 10^{-4}x_4^2$	$5,87 \cdot 10^{-4}$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-3}$	$1,87 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-3}$	$1,76 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_5 = 1,07 \cdot 10^{-3} + 5,30 \cdot 10^{-5}x_5 - 7,62 \cdot 10^{-7}x_5^2$	$1,50 \cdot 10^{-3}$	$1,99 \cdot 10^{-3}$	$1,82 \cdot 10^{-3}$	$1,52 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
$Y_6 = 7,06 \cdot 10^{-4} + 1,62 \cdot 10^{-3}x_6 - 5,40 \cdot 10^{-4}x_6^2$	$7,06 \cdot 10^{-4}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,92 \cdot 10^{-3}$	$1,79 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля железа							
$Y_1 = -0,76 + 0,02x_1 - 1,40 \cdot 10^{-4}x_1^2$	0,012	0,037	0,038	0,028	0,010	0,017	0,024
$Y_2 = 0,03 + 3,95 \cdot 10^{-3}x_2 - 2,14 \cdot 10^{-3}x_2^2$	0,029	0,029	0,028	0,027	0,020	0,009	0,024
$Y_3 = -0,01 + 0,04x_3 - 0,01x_3^2$	0,024	0,031	0,033	0,029	0,020	0,006	0,024
$Y_4 = -0,01 + 0,05x_4 - 0,01x_4^2$	0,025	0,033	0,034	0,030	0,019	0,001	0,024
$Y_5 = 0,01 + 2,15 \cdot 10^{-3}x_5 + 3,72 \cdot 10^{-5}x_5^2$	0,007	0,042	0,040	0,030	0,012	0,012	0,024
$Y_6 = 0,01 + 0,04x_6 - 0,02x_6^2$	0,014	0,029	0,035	0,034	0,024	0,006	0,024
Потеря массы при сушке							
$Y_1 = -12,53 + 0,34x_1 - 2,1 \cdot 10^{-3}x_1^2$	0,39	1,00	1,16	1,14	0,98	1,05	0,96
$Y_2 = 0,74 + 0,04x_2 + 0,02x_2^2$	0,76	0,80	0,86	0,92	1,09	1,30	0,96
$Y_3 = 0,25 + 0,27x_3 + 0,02x_3^2$	0,53	0,69	0,86	1,03	1,21	1,41	0,96
$Y_4 = 1,12 - 0,48x_4 + 0,16x_4^2$	0,80	0,76	0,79	0,91	1,10	1,37	0,96
$Y_5 = 1,28 - 0,027x_5 + 2,64 \cdot 10^{-4}x_5^2$	0,61	0,66	0,85	1,04	1,28	1,28	0,96
$Y_6 = 0,86 - 0,28x_6 + 0,19x_6^2$	0,86	0,77	0,78	0,88	1,08	1,37	0,96

Таблица 7 – Коэффициент корреляции R и его значимость  $t_R$  для частных функций параметров отклика

Номер фактора	Зола		Медь		Железо		Потеря массы при сушке	
	R	$t_R$	R	$t_R$	R	$t_R$	R	$t_R$
1	0,9031	4,21	0,8147	2,81	0,7434	2,22	0,7931	2,60
2	0,7659	2,39	0,9417	5,60	0,7493	2,26	0,9380	5,41
3	0,7976	2,64	0,8395	3,09	0,8574	3,33	0,8276	2,95
4	0,8311	2,99	0,7515	2,28	0,7169	2,06	0,8028	2,69
5	0,7182	2,06	0,7115	2,03	0,8741	3,60	0,7701	2,41
6	0,9698	7,95	0,8649	3,45	0,7901	2,58	0,8471	3,19

По превышению значения  $t_R$  критической величины можно сделать вывод о значимости влияния каждого из рассмотренных факторов на все параметры отклика при изготовлении резины.

Рассчитанные на основании уравнения Протодьяконова коэффициент корреляции и его значимость для каждого из рассматриваемых параметров отклика сигнала представлены в таблице 8.

**Таблица 8** – Коэффициент корреляции R и его значимость  $t_R$  для частных функций параметров отклика

Параметр отклика	R	$t_R$	Вывод
Массовая доля золы	0,4193	2,49	значимо
Массовая доля меди	0,5410	3,46	значимо
Массовая доля железа	0,8108	7,46	значимо
Потеря массы при сушке	0,4262	2,54	значимо

Тот факт, что значения  $t_R$  оказались выше критической величины (2,00) свидетельствует об адекватности выведенного обобщенного уравнения. Это позволяет использовать выведенные для разных параметров отклика многофакторные математические модели с целью установления оптимальных значений варьируемых факторов. На основании полученных результатов установлено 4 оптимальных состава смеси для изготовления резины для каждого определяемого параметра (таблица 9).

#### 4.4 Пример применения математической модели

Качество получаемой резины должно удовлетворять следующим требованиям:

- массовая доля золы – не более 0,5 %;
- массовая доля меди – не более  $1 \cdot 10^{-4}$  %;
- массовая доля железа – не более 0,004 %;
- потеря массы при сушке – 0,5 %.

Допустим, для получения резины нас устраивает следующий состав переменных компонентов:

- СКИ-3 – 100 масс.ч.;
- альтакс – 1,0 масс. ч.;
- ДФГ – 1,5 масс.ч.;

— П-324 – 60 масс.ч.;

— стеариновая кислота – 0,5 масс.ч.

Поскольку в качестве вулканизатора используется не техническая сера, а сера, полученная при переработке нефтегазового сырья Тенгизского месторождения, то целесообразно рассчитать ее оптимальное количество при постоянных содержаниях остальных компонентов (СКИ-3, альтакс, ДФГ, П-324, стеариновой кислоты). Для каждого фактора при указанных значениях переменных X рассчитывают значения функций Y для всех определяемых параметров (содержании золы, меди, железа и потеря массы при сушке). Расчеты на примере параметра (содержание золы) отражены на схемах (5-9).

$$Y_1 = 7,68 - 0,21x_1 + 1,47 \cdot 10^{-3} x_1^2 = 1,6756 \quad (5)$$

$$Y_3 = 0,77 - 0,23x_3 + 0,07x_3^2 = 0,6051 \quad (6)$$

$$Y_4 = 0,87 - 0,30x_4 + 0,08x_4^2 = 0,5934 \quad (7)$$

$$Y_5 = 0,67 + 5,96 \cdot 10^{-3} x_5 - 1,78 \cdot 10^{-4} x_5^2 = 0,3904 \quad (8)$$

$$Y_6 = 0,41 + 0,44x_6 - 0,14x_6^2 = 0,5911 \quad (9)$$

С учетом допустимых содержаний золы, меди, железа и потери массы при сушке выводят обобщенное уравнение Протодьяконова (4) с одной неизвестной величиной – X2 – содержание тенгизской серы. Обобщенная формула примет вид (10).

$$0,5 = \frac{1,6756 \cdot Y_2 \cdot 0,6051 \cdot 0,5934 \cdot 0,3904 \cdot 0,5911}{0,64^5} \quad (10)$$

$$Y_2 \cdot 0,1388 = 0,0537$$

$$Y_2 = 0,39$$

Подставив рассчитанное значение 0,39 в регрессионное уравнение для второго фактора (тенгизская сера) при определении содержания золы, получим выражение (11).

$$0,39 = 0,35 + 0,09x_2 + 0,02x_2^2 \quad (11)$$

**Таблица 9** – Оптимальные составы резиновой смеси

Параметр отклика	Содержание компонентов в смеси (факторы)					
	СКИ-3	Тенгизская сера	Альтакс	ДФГ	П-324	Стеариновая кислота
Массовая доля золы, %	100	1,0	1,5	2,0	60	0,5
Массовая доля меди, %	100	4,0	1,0	1,0	60	2,5
Массовая доля железа, %	100	4,0	3,0	3,0	60	2,5
Потеря массы при сушке, %	100	0,5	1,5	1,5	60	0,5

Решая квадратное уравнение, находим оптимальное содержание тенгизской серы в смеси для приготовления резины. Полученные результаты представлены в таблице 10.

Путем подстановки значений варьируемых факторов в обобщенные уравнения для каждого из четырех параметров отклика находили значения, соответствующие найденному экстремуму.

Таким образом, проведенные расчеты позволили наглядно изучить влияние основных реагентов на химический состав резины и установить оптимальный состав смеси для изготовления резины, отвечающей необходимым физико-химическим свойствам: 100 масс.ч. СКИ-3; 25,0 масс.ч. тенгизской серы; 1,0 масс.ч. альтакса; 1,5 масс.ч. ДФГ; 60 масс.ч. технического углерода П-324; 0,5 масс.ч. стеариновой кислоты.

#### 4.5 Проверка оптимальности предлагаемого состава резиновой смеси

С целью обоснования оптимальности выбранного химического состава резины были проведены ряд исследований по выявлению качественных показателей резиновой смеси.

Основные требования к методам и приборам для механических испытаний резиновой смеси (ГОСТ 269-66) обусловлены спецификой механических свойств этих материалов. Такими специфическими свойствами являются: большие деформации при сравнительно низких напряжениях; времени нагружения и температуры испытания; чувствительность к воздействию различных немеханических факторов, таких как свет, тепло, озон, кислород и др. агрессивных сред.

##### 4.5.1 Испытание резин на растяжение

Результаты исследования прочности показали, что прочность при растяжении у наполненной смеси выше, чем у ненаполненной, в 1,1 раз (таблица 11). Данное соотношение сохраняется и при старении резины в течение 72 часов.

Результаты испытаний показывают, что синтетический каучук СКИ-3 имеет высокие механические показатели наполненной резины, что является критерием регулярности изопренового каучука типа СКИ-3. Введение в рецептуру наполнителей различного происхождения и химического состава позволяет снизить каучуковую составляющую, получить готовое изделие с требуемыми характеристиками. Введение полуактивной марки печного технического углерода П-324 также способствует повышению прочности и износостойкости резины.

Увеличение прочности испытуемой резины связано с тем, что дисперсные добавки, участвуя в процессе вулканизации, способствуют увеличению плотности поперечной сшивки, а также препятствуют проникновению молекул среды в структуру эластомерных композиций.

**Таблица 10** – Результаты решения уравнений

Параметр отклика	Содержание тенгизской серы, масс.ч.
Массовая доля золы	0,3
Массовая доля меди	21
Массовая доля железа	25
Потеря массы при сушке	15

**Таблица 11** – Результаты исследования условной прочности

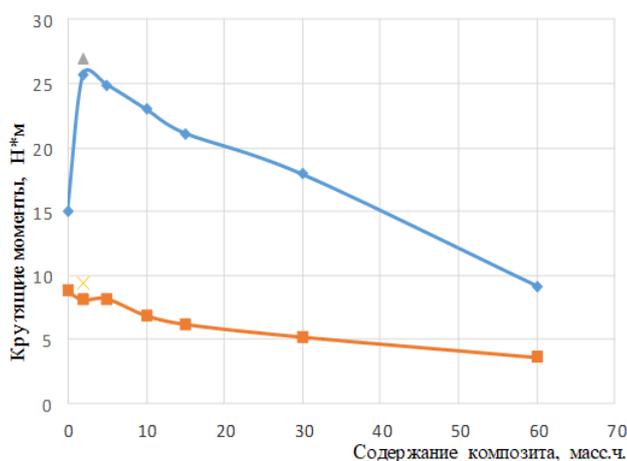
Показатели	Ненаполненная смесь	Наполненная смесь
Растяжение при 23 °С, МПа	28,0±0,01	32,1±0,01
Растяжение после старения в течение 72 ч при 100 °С, МПа	19,8±0,02	21,5±0,01

##### 4.5.2 Исследование кинетики вулканизации

С целью определения функции, которую может выполнять предложенная композиция в ненаполненной и наполненной резиновых смесях, было исследовано влияние специальных добавок (тенгизская сера и углерод П-324) на кинетику вулканизации смеси на основе каучука СКИ-3.

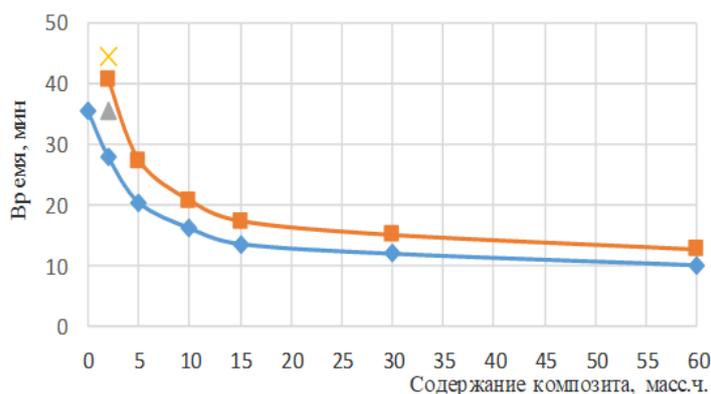
В резиновой смеси с добавкой композиции тенгизской серы и углерода (наполненная смесь) проявляется тенденция к сокращению времени начала вулканизации и скорость вулканизации увеличивается (также и при увеличении температуры) по сравнению с ненаполненной смесью (рисунки 2 и 3). Анализ образцов с месячной выдержкой на открытом воздухе показал небольшие изменения (3-10%) вулканизационных характеристик в сторону их уменьшения по сравнению с образцами, анализируемыми непосредственно после приготовления. Данные кинетики вулканизации анализируемой резиновой смеси (с добавкой композита) доказывают, что данная смесь обеспечивает более высокий уровень минимального и максимального крутящего моментов по сравнению со смесью без добавки, снижение времени начала вулканизации и оптимального времени вулканизации резиновых смесей. Таким образом, исследуемый композит достаточно хорошо совмещается с эластомерами, вступает во взаимодействие с каучуками и ингредиентами вулканизирующей группы, диспергируя ингредиенты и активируя вулканизацию резиновых смесей.

Анализ характера изменения вулканизационных характеристик резиновых смесей с композитом свидетельствует о высокой химической активности этих материалов по отношению к синтетической матрице на основе СКИ-3.



x – минимальный момент смеси с композитом; Δ – максимальный момент смеси с композитом; □ – минимальный крутящий момент смеси без композита, ◇ – максимальный крутящий момент смеси без композита

**Рисунок 2** – Кривая вулканизации резиновой смеси



x – оптимальное время вулканизации смеси с композитом, мин; Δ – время начала вулканизации с композитом, мин; □ – оптимальное время вулканизации без композита, мин; ◇ – время начала вулканизации

**Рисунок 3** – Кинетика вулканизации резиновой смеси с композитом и без него

## 5. Заключение

Проведенные расчеты позволили создать математическую модель оптимального состава резиновой смеси. Данная модель использована для расчета добавки промышленных отходов (тенгизская сера, металлургический шлак) для оптимизации процесса вулканизации.

Модификация резиновых смесей позволяет создавать композиционные материалы, обладающие высокой стабильностью к действию масла и стабильными упруго-прочностными свойствами, а также снизить себестоимость готовой продукции за счет удешевления полимерных

композиций и упрощения технологии изготовления готовой продукции. Рассчитанная модель определения оптимального состава резиновой смеси может быть использована в исследовательских и прикладных целях.

## Благодарности

Данная работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан (№1918/ГФ4 «Способ объемной модификации резины и изготовление резинотехнических деталей малой единичной массы при использовании метода прессования»).

## Литература

- 1 Rolere S., Liengprayoon S., Vaysse L. et al. Investigating natural rubber composition with Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectroscopy: A rapid and non-destructive method to determine both protein and lipid contents simultaneously // *Polymer Testing*. – 2015. – Vol.43. – P.83-93.
- 2 Choi S.-S., Kwon H.-M., Kim Y. et al. Determination of bound rubber composition of filled SBR/BR blend compounds by analysis of the unbound rubber composition and bound rubber content // *Polymer Testing*. – 2017. – Vol.59. – P.414-422.
- 3 Zhuang G.-L., Wey M.-Y., Tseng H.-H. A novel technique using reclaimed tire rubber for gas separation membranes // *Journal of Membrane Science*. – 2016. – Vol.520. – P.314-325.
- 4 Zhao X., Niu K., Xu Y. et al. Morphology and performance of NR/NBR/ENR ternary rubber composites // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – Vol.107. – P.106-112.
- 5 Vélez J.S., Velásquez S., Giraldo D. Mechanical and rheometric properties of gilsonite/carbon black/natural rubber compounds cured using conventional and efficient vulcanization systems // *Polymer Testing*. – 2016. – Vol.56. – P.1-9.
- 6 Lopes D., Ferreira M.J., Russo R. et al. Natural and synthetic rubber/waste – Ethylene-Vinyl Acetate composites for sustainable application in the footwear industry // *Journal of Cleaner Production*. – 2015. – Vol.92. – P.230-236.
- 7 Sisanth K.S., Thomas M.G., Abraham J. et al. *Progress in Rubber Nanocomposites*. - Cambridge: Woodhead Publishing, 2017. – P.1-39.
- 8 George S.C., Rajan R., Aprem A.S. et al. The fabrication and properties of natural rubber-clay nanocomposites // *Polymer Testing*. – Vol.51. – 2016. – P.165-173.
- 9 Sushkevich V.L., Ordonsky V.V., Ivanova I.I. Synthesis of isoprene from formaldehyde and isobutene over phosphate catalysts // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol.441-442. – P.21-29.
- 10 Rabiei S., Shojaei A. Vulcanization kinetics and reversion behavior of natural rubber/styrene-butadiene rubber blend filled with nanodiamond – the role of sulfur curing system // *European Polymer Journal*. – 2016. – Vol.81. – P.98-113.
- 11 Polacco G., Filippi S. Vulcanization accelerators as alternative to elemental sulfur to produce storage stable SBS modified asphalts // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol.58. – P.94-100.
- 12 Griebel J.J., Glass R.S., Char K. et al. Polymerizations with elemental sulfur: A novel route to high sulfur content polymers for sustainability, energy and defense // *Progress in Polymer Science*. – 2016. – Vol.58. – P.90-125.
- 13 Alves L.C., Rubinger M.M.M., Tavares E.C. et al. Syntheses, spectroscopic characterization, crystal structure and natural rubber vulcanization activity of new disulfides derived from sulfonyldithiocarbimates // *Journal of Molecular Structure*. – 2013. – Vol.1048. – P.244-251.
- 14 Aprem A.S., Joseph K., Mathew T. et al. Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber using 1-phenyl-2, 4-dithiobiuret/tertiary butyl benzothiazole sulphenamide // *European Polymer Journal*. – 2003. – Vol.39, Is.7. - P.1451-1460.
- 15 Silva L.M.A., Andrade F.D., Filho E.G.A. et al. NMR investigation of commercial carbon black filled vulcanized natural rubber exposed to petrodiesel/biodiesel mixtures // *Fuel*. – 2016. – Vol.186. – P.50-57.
- 16 Schwartz G.A., Cervený S., Marzocca Á.J. et al. Thermal aging of carbon black filled rubber compounds. I. Experimental evidence for bridging flocculation // *Polymer*. – 2003. – Vol.44, Is.23. – P. 7229-7240.
- 17 Malas A., Das C.K. Influence of modified graphite flakes on the physical, thermo-mechanical and barrier properties of butyl rubber // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol.699. – P.38-46.
- 18 Song J., Ma L., He Y. et al. Modified graphite filled natural rubber composites with good thermal conductivity // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – Vol.23, Is.5. – P.853-859.
- 19 Song K. *Progress in Rubber Nanocomposites*. Chapter 2 – Micro- and nano-fillers used in the rubber industry. A volume in Woodhead Publishing Series in Composites Science and Engineering, 2017. – P.41-80.
- 20 Tchalla S.T., Le Gac P.Y., Maurin R. et al. Polychloroprene behaviour in a marine environment: Role of silica fillers // *Polymer Degradation and Stability*. – 2017. – Vol.139. – P.28-37.
- 21 Wang J., Ji C., Yan Y. et al. Mechanical and ceramifiable properties of silicone rubber filled with different inorganic fillers // *Polymer Degradation and Stability*. – 2015. – Vol.121. – P.149-156.
- 22 Bahl K., Miyoshi T., Jana S.C. Hybrid fillers of lignin and carbon black for lowering of viscoelastic loss in rubber compounds // *Polymer*. – 2014. – Vol.55, Is.16. – P.3825-3835.
- 23 Zhong B., Jia Z., Luo Y. et al. Understanding the effect of filler shape induced immobilized rubber on the interfacial and mechanical strength of rubber composites // *Polymer Testing*. – 2017. – Vol.58. – P.31-39.
- 24 Ondrušová D., Slavomíra D., Pajtašová M. et al. Alternative Filler Based on the Waste from Glass Production and Its Effect on the Rubber Properties // *Procedia Engineering*. – 2017. – Vol.177. – P.462-469.
- 25 Uddin M.S., Ju J. Multiscale modeling of a natural rubber: Bridging a coarse-grained molecular model to the rubber network theory // *Polymer*. – 2016. – Vol.101. – P.34-47.
- 26 Alimardani M., Razzaghi-Kashani M., Ghoreishy M.H.R. Prediction of mechanical and fracture properties of rubber composites

- by microstructural modeling of polymer-filler interfacial effects // *Materials & Design*. – 2017. – Vol.115. – P.348-354.
- 27 Nguyen Q.T., Tinard V., Fond C. The modelling of nonlinear rheological behaviour and Mullins effect in High Damping Rubber // *International Journal of Solids and Structures*. – 2015. – Vol.75-76. – P.235-246.
- 28 Ovalle Rodas C., Zaïri F., Naït-Abdelaziz M. et al. Temperature and filler effects on the relaxed response of filled rubbers: Experimental observations on a carbon-filled SBR and constitutive modeling // *International Journal of Solids and Structures*. – 2015. – Vol.58. – P.309-321.
- 29 Marckmann G., Chagnon G., Le Saux M. et al. Experimental investigation and theoretical modelling of induced anisotropy during stress-softening of rubber // *International Journal of Solids and Structures*. – 2016. – Vol.97-98. – P.554-565.
- 30 Shangguan W.-B., Wang X.-L., Deng J.-X. et al. Experiment and modeling of uniaxial tension fatigue performances for filled natural rubbers // *Materials & Design*. – 2014. – Vol.58. – P.65-73.

## References

- 1 Rolere S, Liengprayoon S, Vaysse L et al (2015) *Polym Test* 43:83-93. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.02.011>
- 2 Choi S-S, Kwon H-M, Kim Y et al (2017) *Polym Test* 59:414-422. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2017.03.003>
- 3 Zhuang G-L, Wey M-Y, Tseng H-H (2016) *J Membr Sci* 520:314-325. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.044>
- 4 Zhao X, Niu K, Xu Y et al (2016) *Compos Part B-Eng* 107:106-112. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.09.073>
- 5 Vélez JS, Velásquez S, Giraldo D (2016) *Polym Test* 56:1-9. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.09.005>
- 6 Lopes D, Ferreira MJ, Russo R et al (2015) *J Clean Prod* 92:230-236. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.063>
- 7 Sisanth KS, Thomas MG, Abraham J et al (2017) *Progress in Rubber Nanocomposites*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK. P.1-39. ISBN: 978-0-08-100409-8
- 8 George SC, Rajan R, Aprem AS et al (2016) *Polym Test* 51:165-173. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.03.010>
- 9 Sushkevich VL, Ordonsky VV, Ivanova II (2012) *Appl Catal A-Gen* 441-442:21-29. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.034>
- 10 Rabiei S, Shojaei A (2016) *Eur Polym J* 81:98-113. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.05.021>
- 11 Polacco G, Filippi S (2014) *Construction and Building Materials* 58:94-100. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.018>
- 12 GriebelJJ, GlassRS, CharKetal(2016)*ProgressinPolymerScience*58:90-125. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.04.003>
- 13 Alves LC, Rubinger MMM, Tavares EC et al (2013) *Journal of Molecular Structure* 1048:244-251. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2013.05.062>
- 14 Aprem AS, Joseph K, Mathew T et al (2003) *Eur Polym J* 39(7):1451-1460. [https://doi.org/10.1016/S0014-3057\(02\)00382-8](https://doi.org/10.1016/S0014-3057(02)00382-8)
- 15 Silva LMA, Andrade FD, Filho EGA et al (2016) *Fuel* 186:50-57. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.060>
- 16 Schwartz GA, Cerveny S, Marzocca AJ et al (2003) *Polymer* 44(23):7229-7240. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2003.09.007>
- 17 Malas A, Das CK (2017) *J Alloys Compd* 699:38-46. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.232>
- 18 Song J, Ma L, He Y et al (2015) *Chin J Chem Eng* 23(5):853-859. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2014.05.022>
- 19 Song K (2017) *Progress in Rubber Nanocomposites*. Woodhead Publishing, Cambridge, UK. P.41-80. ISBN: 978-0-08-100409-8
- 20 TchallaST, LeGacPY, MaurinRetal(2017)*Polym DegradStabil*139:28-37. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.03.011>
- 21 Wang J, Ji C, Yan Y et al (2015) *Polym Degrad Stabil* 121:149-156. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.09.003>
- 22 Bahl K, Miyoshi T, Jana SC (2014) *Polymer* 55(16):3825-3835. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.06.061>
- 23 Zhong B, Jia Z, Luo Y et al (2017) *Polym Test* 58:31-39. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2016.12.010>
- 24 Ondrušová D, Slavomíra D, Pajtášová M et al (2017) *Procedia Eng* 177:462-469. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.246>
- 25 Uddin MS, Ju J (2016) *Polymer* 101:34-47. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.08.037>
- 26 Alimardani M, Razzaghi-Kashani M, Ghoreishy MHR (2017) *Mater Des* 115:348-354. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.061>
- 27 Nguyen QT, Tinard V, Fond C (2015) *Int J Solids Struct* 75-76:235-246. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2015.08.017>
- 28 Ovalle Rodas C, Zaïri F, Naït-Abdelaziz M et al (2015) *Int J Solids Struct* 58:309-321. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2014.11.001>
- 29 Marckmann G, Chagnon G, Le Saux M et al (2016) *Int J Solids Struct* 97-98:554-565. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2016.06.028>
- 30 Shangguan W-B, Wang X-L, Deng J-X et al (2014) *Mater Des* 58:65-73. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.035>