Вестник ВГУИТ/ Proceedings of VSUET ISSN 2226-910X E-ISSN 2310-1202
DOI: http://doi.org/10.20914/2310-1202-2025-4-219-225 Оригинальная статья/Research article
УДК 678 Open Access Available online at vestnik-vsuet.ru

Вулканизующие системы в рецептуре резин, эксплуатируемых при пониженных температурах

Ольга В. Карманова [1] kaf-tospp@vsuet.ru 0000-0003-2226-6582
Юрий Ф. Шутилин [1] shuf777@mail.ru 0009-0007-0252-726X
Александр А. Голякевич [1] sasha4292@yandex.ru 0000-0003-4206-8874
Екатерина А. Меренкова [1] kaf-tos — pp@vsuet.ru

1 Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия

Аннотация. Работа посвящена изучению свойств резин на основе смеси морозостойкого и маслобензостойкого каучуков, вулканизующая группа которых включала серу, различные ускорители и активаторы вулканизации, в том числе комплексный активатор серной вулканизации, представляющий собой органо-минеральную композицию из оксида цинка, стеариновой кислоты и минерального носителя. Изучены кинетические особенности образования пространственной сетки смеси разнополярных диеновых каучуков при вулканизации серой и ускорителями класса тиазолов и их комбинации с дифенилгуанидином. По результатам оценки температуры стеклования вулканизатов смесей исследуемых каучуков произведены расчеты и определены коэффициенты распределения серы в вулканизатах. Анализ результатов выявил несоответствие между химической активностью каучуков и данными о связывании серы этими каучуками в их комбинациях. Сделано предположение о влиянии на скорость присоединения серы к макромолекулам релаксационных факторов: в условиях вулканизации скорость релаксации цепей исследуемых каучуков согласуется со степенью присоединения серы к каучукам в их смесях и не согласуется с вулканизационной активностью индивидуальных каучуков. Очевидно, более подвижные цепи каучуков успевают большее число раз прореагировать с поверхностью действительного агента вулканизации. Предложено при разработке рецептур на основе разнополярных (несовместимых) каучуков, например, для маслобензостойких изделий, к тому же эксплуатирующихся при пониженных температурах, учитывать характер распределения серы между фазами совмещаемых полимеров, которое также зависит от типа применяемого ускорителя вулканизации. Показана целесообразность применения в рецептурах на основе смесей каучуков комплексного активатора вулканизации, что обеспечивает улучшение комплекса вулканизационных и упруго-прочностных свойств резин.

Ключевые слова: морозостойкость, серная вулканизация, активатор вулканизации, оксид цинка, кинетика вулканизации, прогнозирование свойств

Curing systems for rubbers used at low temperatures

Olga V. Karmanova [1] kaf-tospp@vsuet.ru 0000-0003-2226-6582
Yuri Shutilin [1] shuf777@mail.ru 0009-0007-0252-726X
Alexander A. Golyakevich [1] sasha4292@yandex.ru 0000-0003-4206-8874
Ekaterina A. Merenkova [1] kaf-tos — pp@vsuet.ru

1 Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia

Abstract. This work is devoted to studying the properties of rubbers based on a blend of frost-resistant and oil-resistant rubbers. The vulcanizing group also includes vulcanization activators, including a complex sulfur vulcanization activator, which is an organo-mineral composition of zinc oxide, stearic acid, and a mineral carrier. The kinetic features of the formation of the spatial network of a vulcanizate consisting of a blend of heteropolar diene rubbers vulcanized with sulfur and thiazole accelerators and their combination with diphenylguanidine are studied. Based on the glass transition temperatures of the vulcanizates of the studied rubber blends, calculations were performed and sulfur distribution coefficients in the vulcanizates were determined. Analysis of the results revealed a discrepancy between the chemical activity of the rubbers and the data on sulfur binding by these rubbers in their combinations. A hypothesis is made that relaxation factors influence the rate of sulfur addition to macromolecules. During vulcanization, the chain relaxation rate of the studied rubbers is consistent with the degree of sulfur addition to the rubbers in their blends. However, it is inconsistent with the vulcanization activity of individual rubbers. This occurs because more mobile rubber chains have time to react more times with the surface of the actual vulcanization agent. When developing formulations based on heteropolar (incompatible) rubbers, for example, for oil- and petrol-resistant products operated at low temperatures, the nature of sulfur distribution between the phases of the compatible polymers must be taken into account. This distribution may also depend on the type of vulcanization accelerator used. The feasibility of using a complex vulcanization activator in formulations based on rubber blends is demonstrated. This ensures an improvement in the vulcanization and elastic-strength properties of the rubbers.

Keywords: sulfur vulcanization, activator, zinc oxide, vulcanization kinetics, prediction of properties

Для цитирования
Карманова О.В., Шутилин Ю.Ф., Голякевич А.А., Меренкова Е.А. Вулканизующие системы в рецептуре резин, эксплуатируемых при пониженных температурах // Вестник ВГУИТ. 2025. Т. 87. № 4. С. 219–225. doi:10.20914/2310-1202-2025-4-219-225

For citation
Karmanova O.V., Shutilin Yu.F., Golyakevich A.A., Merenkova E.A. Curing systems for rubbers used at low temperatures. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2025. vol. 87. no. 4. pp. 219–225. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2025-4-219-225

©2025, Карманова О.В. и др./ Karmanova O.V. et al.
This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License

Введение

При разработке рецептур резин для изделий, эксплуатирующихся при пониженных температурах основными принципами являются: применение каучука с низкой температурой стеклования (T_c), в которых затруднена кристаллизация; введение пластификаторов; правильный выбор вулканизующей группы; учет типа и дозировки наполнителей; использование смесей каучуков [1]. Особую актуальность приобретают исследования, направленные на создание морозостойких резиновых уплотнителей, работоспособных в среде масел и топлив [2] и к которым предъявляются различные, зачастую противоречивые требования: малая степень набухания в агрессивной среде, низкая остаточная деформация сжатия, низкая T_c и высокий коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению; требуемый уровень физико-механических показателей.

При правильном выборе вулканизующей группы можно обеспечить повышение морозостойкости резин. При обычных плотностях вулканизационной сетки, принятых для эластомеров, когда расстояние между узлами сетки остается существенно большим, чем длина кинетического сегмента, T_c меняется мало. При увеличении густоты сетки до определенной степени повышается коэффициент морозостойкости резин на основе полярных и неполярных каучуков в области перехода из высокоэластического в стеклообразное состояние [3]. Для резин на основе полярных каучуков серной вулканизации отмечено снижение коэффициента морозостойкости, для резин пероксидной вулканизации — повышение коэффициента морозостойкости [4]. В случае неполярных каучуков при повышении плотности сшивания повышение коэффициента морозостойкости наблюдается для резин и серной, и пероксидной вулканизации. Для кристаллизующихся каучуков влияние поперечных связей и других образующихся при вулканизации структур на морозостойкость резин проявляется в нарушении регулярности цепей макромолекул в результате появления запрещенного объема вокруг связей, кристаллизация в котором невозможна.

Следует отметить, что не все типы вулканизующих групп одинаково эффективно замедляют кристаллизацию. Так, для резин на основе НК, СКИ-3 и СКД наиболее сильное замедление кристаллизации достигается при использовании вулканизующих групп, приводящих к образованию полисульфидных связей и модификации цепи полимера в присутствии ускорителей типа каптакса и альтакса, а также при использовании вулканизующих групп, содержащих серу с сульфенамидными ускорителями [5]. В меньшей степени замедляют кристаллизацию сетки, образованные при вулканизации тетраметилтиурамдисульфидом без серы или с малым ее содержанием (~ 0,5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука), а также пероксидом, т. е. образованные преимущественно моносульфидными или С-С-связями.

Главной проблемой при изготовлении смесей полимеров, когда для улучшения морозостойкости к основному каучуку добавляют второй каучук с хорошими низкотемпературными свойствами, являются вопросы совместимости полимеров разных типов, так как большинство подобных композиций являются термодинамически несовместимыми и характеризуются двумя температурами стеклования.

При рассмотрении механизма вулканизации смесей полимеров основное внимание уделяется проблеме растворимости вулканизующих агентов в смеси и влиянию различных факторов на процесс совулканизации, а также возможности регулирования распределения вулканизующих агентов в смеси полимеров для обеспечения хорошего совпадения скоростей вулканизации в разных фазах [6–7].

В серных вулканизующих системах в качестве активатора применяется оксид цинка, что обеспечивает повышенное количество поперечных связей различной силы и природы и формирование прочной сетчатой структуры вулканизата [8]. Несмотря на полезную роль оксида цинка в механизме серной вулканизации, возникает ряд вопросов относительно влияния цинка на экологию. К настоящему времени не найдено однозначного решения данной проблемы, предлагаемые ингредиенты не всегда обеспечивают преимущество по сравнению с активацией оксидом цинка или усложняют технологический процесс изготовления резиновых смесей.

С целью обеспечения равномерности распределения вулканизующей группы в резинах на основе морозостойкого и маслобензостойкого каучуков изучена возможность применения комплексного активатора серной вулканизации Вулкатив (производитель ООО «Совтех», г. Воронеж) в рецептуре изделий, эксплуатируемых при пониженных температурах. Комплексный активатор вулканизации Вулкатив представляет собой композицию оксида цинка (содержание которого в продукте не превышает 35 % мас.), карбоновых кислот и тонкодисперсного минерального носителя [9].

Материалы и методы

В качестве объектов для исследования использовали резиновые смеси на основе каучуков: бутадиенового СКД, изопренового СКИ-3 и бутадиен-нитрильного СКН-40, включающие

вулканизующие системы на основе ускорителей вулканизации разных типов: 2,2′-дибензтиазолдисульфид (альтакс), 2-меркаптобензотиазол (каптакс), дифенилгуанидин, сульфенамид Ц; активаторов вулканизации – оксид цинка, стеариновой кислоты (эталонный образец), активатора Вулкатив (опытные образцы резиновых смесей). В рецептурах резиновых смесей заменяли оксид цинка и стеариновую кислоту на комплексный активатор вулканизации (дозировка опытного активатора эквивалентна суммарной дозировке оксида цинка и стеариновой кислоты).

Изготовление резиновых смесей осуществляли в лабораторном смесителе РС – 0,1. Вулканизационные характеристики резиновых смесей определяли на реометре MDR-2000, полученные реограммы оцифровывали и определяли значения крутящего момента во времени с шагом 1 с. Для определения констант скорости отдельных стадий реометрическая кривая была разделена на несколько областей, в каждой из которых методами формальной кинетики с помощью компьютерной программы «Vulcanization v. 2.0» рассчитывали константы скорости вулканизации отдельных стадий, которые использовали для решения прямой кинетической задачи: нахождение концентрации вулканизационных узлов относительно максимальной плотности поперечного сшивания как функции времени [10].

Вулканизаты получали в вулканизационном прессе в соответствии с режимом вулканизации, уточненным по результатам реометрических испытаний. Оценивали физико-механические показатели резин по ГОСТ 270–75, коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия по ГОСТ 13808–79, степень набухания в СЖР-3 по ГОСТ 263–75. Температурные переходы в образцах исследовали с помощью прибора DMA 242 E Artemis.

Обсуждение результатов

На первом этапе работы для выявления различных механизмов вулканизации смесей каучуков СКД и СКИ-3 с СКН-40 варьировали виды (альтакс, каптакс и их комбинации с дифенилгуанидином – ДФГ) и дозировки (от 1 до 5 мас. ч.) ускорителей при постоянном отношении «сера: ускоритель» = 2 : 1. Характер изменения структуры смесей каучуков оценивали по их вулканизационной активности, т. е. по количеству серы, которое связывает каждый каучук в процессе вулканизации.

Измерения T_c в смесях каучуков позволили оценить распределение серы между фазами в соответствии с методикой, приведенной в работе [11]. Данное распределение является следствием взаимодействия петель каучуков с поверхностью действительного агента вулканизации (ДАВ). Известно, что активность индивидуальных каучуков при вулканизации меняется следующим образом: СКИ-3 > СКН-40 > СКС-30 > СКД, что не совпадает с вышеприведенными данными о связывании серы этими каучуками в их комбинациях (табл. 1).

Это несоответствие объяснимо с учетом гетерогенного характера вулканизации, если предположить, что присоединение серы к макромолекулам определяется скоростью обмена различных фрагментов цепей у поверхности ДАВ. В условиях вулканизации скорость релаксации цепей меняется в ряду СКИ 3 < СКН-40 < СКД, что совпадает со степенью присоединения серы к каучукам в их смесях и не согласуется с вулканизационной активностью индивидуальных каучуков. Поэтому можно сделать вывод, что более подвижные цепи успевают большее число раз прореагировать с поверхностью ДАВ, как, например, у СКД и поэтому в смесях этого каучука с БНК, хотя и более химически активным, последний присоединяет меньшее количество серы вследствие меньшей подвижности цепей.

Таблица 1.

Коэффициенты распределения серы в вулканизатах смесей СКН-40 с каучуками СКД и СКИ-3 (1:1)

Table 1.

Sulfur distribution coefficients in vulcanizates of SKN-40 blends with SKD and SKI-3 rubbers (1:1)

Вулканизующая группа / Vulcanizing group		Полимерная основа / Polymer base	
Содержание серы, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука Sulfur content, phr	Ускоритель Accelerator	СКД + СКН-40 SKD + SKN-40	СКИ-3 + СКН-40 SKI-3 + SKN-40
2,0	Альтакс / Altax	1,45	0,85
5,0	Альтакс / Altax	2,45	0,88
5,0	Альтакс: ДФГ = 3:1 Altax: DFG = 3:1	1,82	0,84
5,0	Альтакс: ДФГ = 1:1 Altax: DFG = 1:1	2,15	0,84
2,0	Каптакс / Captax	1,65	0,90
5,0	Каптакс / Captax	2,45	0,88
5,0	Каптакс: ДФГ = 3:1 Captax: DFG = 1:1	2,14	0,80
5,0	Каптакс: ДФГ = 1:1 Captax: DFG = 1:1	1,95	0,85

На следующем этапе проведены исследования свойств резиновых смесей и вулканизатов на основе исследуемых каучуков в присутствии комплексного активатора вулканизации. В ходе испытаний установлено, что введение активатора Вулкатив в резиновые смеси на основе комбинации бутадиенового, бутадиен-нитрильного и изопренового каучуков позволяет получить резиновые смеси и вулканизаты, не уступающие по комплексу исследуемых свойств аналогам, в которых содержится оксид цинка (таблица 2).

Таблица 2.

Свойства резин с разными активаторами вулканизации

Table 2.

Properties of rubbers with different vulcanization activators

Показатель Indicators*	Активаторы вулканизации, мас. ч. Vulcanization activators, phr	
	Оксид цинка + стеариновая кислота = 4 + 1 Zinc oxide + stearic acid = 4 + 1	Вулкатив, 4 Vulcativ, 4
M_v, усл. ед. | M_v, units	72,2	68,1
τ_s, мин | τ_s, min	4,35	4,45
τ_{90}, мин | τ_{90}, min	18,6	16,45
v, мин$^{-1}$ | v, min^{-1}	7,1	8,3
f_p, МПа | f_p, MPa	12,8	14,6
ε_p, %	415	475
θ, %	12	16
H_A, усл. ед. | H_A, units	67	63
Изменение массы, СЖР-2 (100 °С × 24 ч), % Change in mass, SZhR-2 (100 °C × 24 h), %	11,5	10,2

* M_v – вязкость по Муни, ML 1 + 4 при 100 °С; t_s – время начала вулканизации; t_{90} – время оптимума вулканизации; v – скорость вулканизации; f_p – условная прочность при растяжении; ε_p – относительное удлинение при разрыве; θ – остаточное удлинение при разрыве; H_A – твердость по Шору А

M_v – Mooney viscosity, ML 1 + 4 at 100 °C; t_s – vulcanization onset time; t_{90} – vulcanization optimum time; v – vulcanization rate; f_p – conventional tensile strength; ε_p – relative elongation at break; θ – residual elongation at break; H_A – Shore A hardnes

При этом отмечено, что опытные вулканизаты характеризовались большей плотностью поперечных связей, высокими значениями констант скорости в главном периоде и имели большую стойкость к набуханию. Установленный факт улучшения прочностных показателей резин связан с формированием (во время синтеза комплексного активатора и начала процесса вулканизации) промежуточных комплексов оптимального строения и активности, что обусловливает в дальнейшем (на последних стадиях вулканизации) эффективное использование серы (на что указывает повышение концентрации поперечных связей). Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия при -40º С у эталона и опытных образцов находился в пределах 0,46–0,50. При использовании активатора Вулкатив в сочетании с сульфенамидом коэффициент морозостойкости резин повышается, очевидно за счет образования преимущественно полисульфидных поперечных связей и снижения степени кристаллизации образцов.

Полученные данные могут быть связаны с изменением характера реакций при формировании действительных агентов вулканизации и образовании пространственной структуры смесей каучуков с использованием комплексного активатора вулканизации Вулкатив вместо оксида цинка, что требует проведения дополнительных исследований.

Заключение

Показано, что при разработке рецептуры маслобензостойких резин, эксплуатирующихся при низких температурах целесообразно сочетание бутадиенового / изопренового и бутадиен-нитрильного каучуков с учетом распределения серы между фазами совмещаемых полимеров, которое также зависит от типа применяемого ускорителя вулканизации.

Установлено, что применение опытных комплексных активаторов в рецептуре резиновых смесей на основе комбинации синтетического полиизопрена / полибутадиена с бутадиен-нитрильным каучуком обеспечивает улучшение комплекса вулканизационных характеристик резиновых смесей и физико-механических показателей вулканизатов. По влиянию на кинетику вулканизации комплексный активаторы вулканизации Вулкатив имеет преимущество по отношению к оксиду цинка, что подтверждается расчётными данными кинетических параметров процесса вулканизации. Кроме того, следует отметить, что использование активатора Вулкатив в рецептах резиновых смесей позволяет полностью заменить оксид цинка, в 3–4 раза снизить его содержание в резине и повысить экологическую безопасность готовой продукции, а уменьшение содержания дорогостоящего и экологически небезопасного компонента в составе резиновых смесей позволяет повысить рентабельность продукции.

Литература

1 Vayyaprontavida Kaliyathan A., Varghese K.M., Nair A.S. et al. Rubber–rubber blends: A critical review // Progress in Rubber, Plastics and Recycling Technology. 2020. V. 36. № 3. P. 196–242.

2 Соколова М.Д., Шадринов Н.В., Давыдова М.Л. и др. Эластомерные материалы уплотнительного назначения для эксплуатации в условиях холодного климата России // Каучук и резина. 2018. Т. 77. № 6. С. 402–409.

3 Вахрушева Я.А., Юмашев О.Б., Чайкун А.М. Современные тенденции в области морозостойких резин на основе полярных и неполярных каучуков (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 8 (114). С. 77–87. doi: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-77-87

4 Мухин В.В., Петрова Н.Н., Лазарева Н.Н. и др. Влияние состава и технологии изготовления композиций на структуру и свойства морозостойких резин на основе смесей полярных и неполярных каучуков // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. 2023. Т. 28. № 2. С. 346–357. doi: 10.31242/2618-9712-2023-28-2-346-357

5 Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Спиридонова М.П., Крюкова Д.А. Резины со специальными свойствами. Волжский: ВПИ (филиал) ФГБОУ ВО ВолгГТУ, 2020. URL: http://lib.volpi.ru (дата обращения: 06.03.2025).

6 Карманова О.В., Шутилин Ю.Ф. Вулканизующие системы в рецептуре резин на основе смесей каучуков // Инженерные технологии. 2024. № 3 (7). С. 71–77.

7 Шершнев В.А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 31.

8 Карманова О.В., Тихомиров С.Г., Попова Л.В., Фатнева А.Ю. Исследование свойств резин в присутствии композиционного активатора вулканизации // Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 1. С. 28–31.

9 Bobrova V., Kasperovich A., Efremov S. et al. Effect of mechanical activation of natural filler on the properties of elastomeric composites // Polymers and Polymer Composites. 2024. V. 32. P. 09673911241287860. doi: 10.1177/09673911241287860

10 Пат. № 934374 СССР, МПК G01N 33/44. Способ оценки распределения модификатора в смесях частично совместимых полимеров / Шутилин Ю.Ф.; Опубл. 21.05.1982. Бюл. № 21.

11 Alam M.N., Kumar V., Jeong S.U. et al. Enhancing rubber vulcanization cure kinetics: Lowering vulcanization temperature by addition of MgO as co-cure activator in ZnO-based cure activator systems // Polymers. 2024. V. 16. № 7. P. 876.

12 Tikhomirov S.G., Karmanova O.V., Semenov M.E. et al. Development of a Mathematical Model for Predicting the Physical and Mechanical Properties of Rubber When Introducing a Complex Vulcanization Activator // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2024. V. 58. № 6. P. 1991–1998.

13 Alam M.N., Kumar V., Jeong M. et al. MgO as a cure modifier for reducing the conventional rubber vulcanization temperature at water's boiling point with improved vulcanization kinetics // Journal of Polymer Research. 2024. V. 31. № 5. P. 141.

14 Milani G., Milani F. Relation between activation energy and induction in rubber sulfur vulcanization: An experimental study // Journal of Applied Polymer Science. 2021. V. 138. № 12. P. 50073.

15 Cataldo F. Thermochemistry of sulfur-based vulcanization and of devulcanized and recycled natural rubber compounds // International Journal of Molecular Sciences. 2023. V. 24. № 3. P. 2623.

16 Tayeb K.B., Eliard C., Vezin H. et al. In situ EPR investigation of sulfur vulcanization mechanism and ageing process // Polymer Degradation and Stability. 2022. V. 203. P. 110066.

17 Sun B., Li J., Xiang L. et al. Simulating vulcanization process during tire production to explore sulfur migration during pyrolysis // Fuel. 2022. V. 330. P. 125665.

18 Zhang P., Wei X., Huang T. et al. Prediction of thick rubber compression vulcanization process with improved vulcanization kinetics model considering temperature dependence and its initial state // Physics of Fluids. 2025. V. 37. № 9.

19 Yangthong H., Pichaiyut S., Wisunthorn S. et al. Role of geopolymer as a cure activator in sulfur vulcanization of epoxidized natural rubber // Journal of Applied Polymer Science. 2020. V. 137. № 17. P. 48624.

20 Kruželák J., Kvasničáková A., Džuganová M. et al. Sulfur and Peroxide Vulcanization of the Blends Based on Styrene–Butadiene Rubber, Ethylene–Propylene–Diene Monomer Rubber and Their Combinations // Materials. 2024. V. 17. № 11. P. 2718. doi: 10.3390/ma17112718

21 Cosa Fernandez E., Jover Carrasco C., Valentín J.L., Cerveny S. Viscoelastic Properties and Sulfur Distribution at the Nanoscale in Binary Elastomeric Blends: Toward Phase-Specific Cross-Link Density Estimations // ACS Applied Polymer Materials. 2021. V. 3. № 2. P. 1106–1115.

22 Casalini T., Mauri M., Simonutti R., Castiglione F. Thermochemistry of Sulfur-Based Vulcanization and of Devulcanized and Recycled Natural Rubber Compounds // Materials. 2023. V. 16. № 4. P. 1489.

References

1 Dick J.S. (Ed.). Rubber Technology: Formulation and Testing: translated from English / ed. by V.A. Shershnev. St. Petersburg: Scientific Foundations and Technologies (NOT), 2010. 617 p. (in Russian).

2 Sokolova M.D., Shadrinov N.V., Davydova M.L. et al. Elastomeric Sealing Materials for Operation in Cold Climates of Russia. Rubber and Resin. 2018. vol. 77. no. 6. pp. 402–409. (in Russian).

3 Vakhrusheva Ya.A., Yumashev O.B., Chaikun A.M. Modern Trends in the Field of Frost-Resistant Rubbers Based on Polar and Non-Polar Rubbers (Review). Proceedings of VIAM. 2022. no. 8 (114). pp. 77–87. doi: 10.18577/2307-6046-2022-0-8-77-87 (in Russian).

4 Mukhin V.V., Petrova N.N., Lazareva N.N. et al. Influence of the Composition and Technology of Manufacturing Compositions on the Structure and Properties of Frost-Resistant Rubbers Based on Mixtures of Polar and Non-Polar Rubbers. Natural Resources of the Arctic and Subarctic. 2023. vol. 28. no. 2. pp. 346–357. doi: 10.31242/2618-9712-2023-28-2-346-357 (in Russian).

5 Kablov V.F., Novopol'tseva O.M., Spiridonova M.P., Kryukova D.A. Rubbers with Special Properties. Volzhsky: Volzhsky Polytechnic Institute (Branch) of Volgograd State Technical University, 2020. Available at: http://lib.volpi.ru (accessed: 06.03.2025) (in Russian).

6 Karmanova O.V., Shutilin Yu.F. Vulcanizing Systems in the Formulation of Rubbers Based on Rubber Blends. Engineering Technologies. 2024. no. 3 (7). pp. 71–77. (in Russian).

7 Shershnev V.A. Development of Ideas About the Role of Activators of Sulfur Vulcanization of Hydrocarbon Elastomers. Part 1. Rubber and Resin. 2012. no. 1. p. 31. (in Russian).

8 Karmanova O.V., Tikhomirov S.G., Popova L.V., Fatneva A.Yu. Investigation of Rubber Properties in the Presence of a Composite Vulcanization Activator. Rubber and Resin. 2020. vol. 79. no. 1. pp. 28–31. (in Russian).

9 Bobrova V., Kasperovich A., Efremov S. et al. Effect of mechanical activation of natural filler on the properties of elastomeric composites. Polymers and Polymer Composites. 2024. vol. 32. doi: 10.1177/09673911241287860.

10 Patent no. 934374, USSR, IPC G01N 33/44. Method for Assessing the Distribution of a Modifier in Mixtures of Partially Compatible Polymers. Shutilin Yu.F.; publ. 21.05.1982. Bull. no. 21. (in Russian).

11 Alam M.N., Kumar V., Jeong S.U. et al. Enhancing rubber vulcanization cure kinetics: Lowering vulcanization temperature by addition of MgO as co-cure activator in ZnO-based cure activator systems. Polymers. 2024. vol. 16. no. 7. article 876. doi: 10.3390/polym16070876.

12 Tikhomirov S.G., Karmanova O.V., Semenov M.E. et al. Development of a Mathematical Model for Predicting the Physical and Mechanical Properties of Rubber When Introducing a Complex Vulcanization Activator. Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2024. vol. 58. no. 6. pp. 1991–1998.

13 Alam M.N., Kumar V., Jeong M. et al. MgO as a cure modifier for reducing the conventional rubber vulcanization temperature at water's boiling point with improved vulcanization kinetics. Journal of Polymer Research. 2024. vol. 31. no. 5. article 141. doi: 10.1007/s10965-024-03873-0.

14 Milani G., Milani F. Relation between activation energy and induction in rubber sulfur vulcanization: An experimental study. Journal of Applied Polymer Science. 2021. vol. 138. no. 12. article 50073. doi: 10.1002/app.50073.

15 Cataldo F. Thermochemistry of sulfur-based vulcanization and of devulcanized and recycled natural rubber compounds. International Journal of Molecular Sciences. 2023. vol. 24. no. 3. article 2623. doi: 10.3390/ijms24032623.

16 Tayeb K.B., Eliard C., Vezin H. et al. In situ EPR investigation of sulfur vulcanization mechanism and ageing process. Polymer Degradation and Stability. 2022. vol. 203. article 110066. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110066.

17 Sun B., Li J., Xiang L. et al. Simulating vulcanization process during tire production to explore sulfur migration during pyrolysis. Fuel. 2022. vol. 330. article 125665. doi: 10.1016/j.fuel.2022.125665.

18 Zhang P., Wei X., Huang T. et al. Prediction of thick rubber compression vulcanization process with improved vulcanization kinetics model considering temperature dependence and its initial state. Physics of Fluids. 2025. vol. 37. no. 9. doi: 10.1063/5.0236499.

19 Yangthong H., Pichaiyut S., Wisunthorn S. et al. Role of geopolymer as a cure activator in sulfur vulcanization of epoxidized natural rubber. Journal of Applied Polymer Science. 2020. vol. 137. no. 17. article 48624. doi: 10.1002/app.48624.

20 Kruželák J., Kvasničáková A., Džuganová M. et al. Sulfur and Peroxide Vulcanization of the Blends Based on Styrene–Butadiene Rubber, Ethylene–Propylene–Diene Monomer Rubber and Their Combinations. Materials. 2024. vol. 17. no. 11. article 2718. doi: 10.3390/ma17112718.

21 Cosa Fernandez E., Jover Carrasco C., Valentín J.L., Cerveny S. Viscoelastic Properties and Sulfur Distribution at the Nanoscale in Binary Elastomeric Blends: Toward Phase-Specific Cross-Link Density Estimations. ACS Applied Polymer Materials. 2021. vol. 3. no. 2. pp. 1106–1115. doi: 10.1021/acsapm.0c01361.

22 Casalini T., Mauri M., Simonutti R., Castiglione F. Thermochemistry of Sulfur-Based Vulcanization and of Devulcanized and Recycled Natural Rubber Compounds. Materials. 2023. vol. 16. no. 4. article 1489. doi: 10.3390/ma16041489.

Сведения об авторах

Ольга В. Карманова д.т.н., профессор, заведующий кафедрой, кафедра технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kaf-tospp@vsuet.ru
https://orcid.org/0000-0003-2226-6582

Юрий Ф. Шутилин д.т.н., профессор, кафедра технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, shuf777@mail.ru
https://orcid.org/0009-0007-0252-726X

Information about authors

Olga V. Karmanova Dr. Sci. (Engin.), professor, head of department, of technology of organic compounds and processings of polymers department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, kaf-tospp@vsuet.ru
https://orcid.org/0000-0003-2226-6582

Yuri Shutilin Dr. Sci. (Engin.), Professor, technology of organic compounds and processings of polymers department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Russia, shuf777@mail.ru
https://orcid.org/0009-0007-0252-726X

Александр А. Голякевич к.т.н., старший преподаватель, кафедра технологии органических соединений и переработки полимеров, Воронежский государственный университет инженерных технологий , пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия , sasha4292@yandex.ru
https://orcid.org/ 0000-0003-4206-8874
Екатерина А. Меренкова магистр, кафедра профессор, кафедра информационных и управляющих систем, Воронежский государственный университет инженерных технологий, пр-т Революции, 19, г. Воронеж, 394036, Россия, kaf-tos — pp@vsuet.ru

Alexander A. Golyakevich Cand. Sci. (Engin.), senior lecturer, technology of organic compounds and processings of polymers department, Voronezh state university of engineering technologies,, Revolution Av., 19 Voronezh, 394014, Russia, sasha4292@yandex.ru
https://orcid.org/ 0000-0003-4206-8874
Ekaterina A. Merenkova master's student, technology of organic compounds and processings of polymers department, Voronezh state university of engineering technologies, Revolution Av., 19 Voronezh, 394036, Voronezh state university of engineering technologies, Russia, kaf-tos — pp@vsuet.ru

Вклад авторов

Все авторы в равной степени принимали участие в написании рукописи и несут ответственность за плагиат

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Contribution

All authors are equally involved in the writing of the manuscript and are responsible for plagiarism

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interest.

Поступила 10/11/2025	**После редакции** 24/11/2025	**Принята в печать** 08/12/2025

Received 10/11/2025	**Accepted in revised** 24/11/2025	**Accepted** 08/12/2025