

УДК 678.046.36

ВУЛКАНИЗАЦИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КРЕМНЕКИСЛОТНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Ж. С. Шашок¹, д-р техн. наук, Е. П. Усс¹, канд. техн. наук, А. Ю. Люштык²,
С. Н. Каюшников², канд. техн. наук, О. В. Стоянов^{3*}, д-р техн. наук

¹Белорусский государственный технологический университет (г. Минск, 220006, Республика Беларусь)

²ОАО «Белшина» (г. Бобруйск, 213824, Республика Беларусь)

³Казанский национальный исследовательский технологический университет (ФГБОУ ВО «КНИТУ») (Республика Татарстан, г. Казань, 420015, Россия; *e-mail: ov_stoyanov@mail.ru)

Поступила в редакцию 11.05.2023

Принята после доработки 26.05.2023

Принята к публикации 16.06.2023

DOI: 10.31044/1813-7008-2023-0-9-13-20

Исследовано влияние дозировок кремнекислотных наполнителей с различной удельной поверхностью и каплинг-агента на вулканизационные свойства эластомерных композиций на основе растворного бутадиен-стирольного каучука. Установлено, что увеличение дозировки наполнителя в составе резиновых смесей приводит к сокращению (в 1,58–1,98 раз) индукционного периода вулканизации, увеличению (до 12,6%) продолжительности достижения оптимальной степени вулканизации и получению резин с более плотной поперечной сшивкой. Наиболее существенные изменения определены для композиций, содержащих кремнезем с большей степенью дисперсности. Дозировка каплинг-агента также оказывает влияние на кинетические параметры процесса вулканизации резиновых смесей, сокращая до 10,8% времени увеличения минимального крутящего момента на две единицы и до 4,9% времени достижения оптимума вулканизации.

Ключевые слова: кремнекислотный наполнитель, каплинг-агент, эластомерная композиция, вулканизация.

Применение наполнителей в составе эластомерных композиций позволяет модифицировать свойства резиновых смесей и резин, а также снизить себестоимость изделия. Наиболее широко используемыми усиливающими наполнителями в резиновой промышленности являются технический углерод и кремнекислотный наполнитель (кремнезем, силикат или диоксид кремния) [1–6]. Каждый из этих наполнителей имеет свои преимущества. Технический углерод придает вулканизатам высокие показатели прочности и твердости, сопротивления истиранию и изгибу по сравнению с резинами, содержащими кремнекислотный наполнитель (ККН) [7]. Резина с кремнеземом обладает низким сопротивлением качению,

низким гистерезисом и хорошей стойкостью к истиранию, по сравнению с резиной, наполненной техническим углеродом [4, 8–10]. Кроме того, при производстве технического углерода путем неполного сгорания тяжелых нефтепродуктов образуются токсичные газы и опасные отходы, вызывающие долгосрочные негативные последствия для здоровья человека и экологические проблемы [11]. В то же время применение кремнезема способствует получению резин с низким сопротивлением качению, что приводит к снижению расхода топлива и снижению выбросов в атмосферу [7, 12].

Кремнезем с аналогичной удельной поверхностью и дозировкой, что и технический углерод, обеспечивает меньшее усили-

вающее действие из-за более слабого взаимодействия полимера с наполнителем [4, 13]. Наличие большого количества полярных силанольных групп на поверхности кремнекислотного наполнителя приводит к сильным взаимодействиям между его частицами через водородные связи и обуславливает высокую способность этого наполнителя к агломерации в резиновой матрице [14, 15]. В связи с этим наблюдается неудовлетворительное диспергирование кремнекислотного наполнителя в неполярном каучуке, что увеличивает вязкость резиновой смеси, затрудняет ее переработку и оказывает влияние на процесс вулканизации [12, 16]. Для устранения указанных недостатков в составах эластомерных композиций с кремнекислотным наполнителем обычно применяются серосодержащие силановые связующие (каплинг-агенты). Смешение кремнезема с силаном в каучуке включает химическую реакцию, так называемую силанизацию, и степень протекания этой реакции оказывает существенное влияние на свойства получаемого изделия [4, 17–20]. Взаимодействие кремнекислотного наполнителя с каплинг-агентом происходит на стадиях смешения и вулканизации, при этом природа и дозировка силана может оказывать существенное влияние на процесс структурирования эластомерных композиций [21–24].

Целью работы являлось определение влияния дозировки кремнекислотных наполнителей и каплинг-агента на кинетические параметры вулканизации модельных резиновых смесей на основе растворного бутадиен-стирольного каучука.

В качестве объектов исследования использовались резиновые смеси на основе растворного бутадиен-стирольного каучука марки ДССК-2163. Бутадиен-стирольный каучук (БСК или SBR) обычно синтезируется из 1,3-бутадиеновых и стирольных мономеров двумя распространенными путями синтеза: эмульсионным (СК(М)С или ESBR)

и растворным (ДССК или SSBR) способами. На долю эмульсионного каучука приходится 70% мирового рынка SBR, но его постепенно занимает SSBR, поскольку последний пользуется большим спросом для шинных эластомерных композиций ввиду лучшей совместимости с полярными наполнителями, такими как кремнекислотный наполнитель. Шины с высокими эксплуатационными характеристиками обеспечивают такие преимущества, как повышение топливной экономичности, низкий уровень выбросов углекислого газа, а также высокую износостойкость и лучшую устойчивость к скольжению [25–28].

В эластомерные композиции вводились кремнекислотные наполнители, различающиеся величиной удельной поверхности по адсорбции (табл. 1).

Высокодисперсные кремнекислотные наполнители марок Zeosil-1165MP и Zeosil Premium 200MP вводились в эластомерные композиции в дозировках 60,0; 65,0 и 70,0 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

В композициях использовался каплинг-агент марки X 50-S, представляющий собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана (бис(3-триэтокси-силилпропил)тетрасульфид), наиболее известного под торговой маркой Si 69 (TESPT)), и технического углерода типа N330 в соотношении 1:1 по массе.

Количество каплинг-агента, применяемого в рецептах, было рассчитано на основе показателей удельной поверхности по адсорбции цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) кремнекислотных наполнителей [29] согласно уравнению:

$$C_{\text{силана}} = 5,3 \cdot 10^{-4} \cdot S_{\text{ЦТАБ}} \cdot C_{\text{ККН}}, \quad (1)$$

где $C_{\text{силана}}$ — дозировка силана, мас. ч.; $S_{\text{ЦТАБ}}$ — удельная поверхность по адсорбции ЦТАБ, $\text{м}^2/\text{г}$; $C_{\text{ККН}}$ — дозировка кремнекислотного наполнителя, мас. ч.

1. Характеристики удельной поверхности кремнекислотных наполнителей

Наименование образца ККН	Удельная поверхность по адсорбции азота, $\text{м}^2/\text{г}$	Удельная поверхность по адсорбции ЦТАБ, $\text{м}^2/\text{г}$
Zeosil 1165 MP	165	160
Zeosil Premium 200MP	215	200

Содержание связующего агента варьировалось в диапазоне $\pm 2,0$ мас. ч. в зависимости от рассчитанной дозировки.

Определение кинетики вулканизации исследуемых резиновых смесей осуществлялось на безроторном реометре MDR 2000 фирмы «Alpha Technologies» согласно ГОСТ Р 54547—2011 [30]. Исследования проводились при температуре 153 °С в течение 60 мин.

Вулканизационные характеристики, получаемые на реометре, могут применяться для определения индекса скорости вулканизации (*CRI*), что позволяет оценить влияние состава эластомерной композиции на процесс формирования пространственной структуры [31—35]. Величина индекса скорости вулканизации рассчитывалась по формуле:

$$CRI = \frac{100}{t_{90} - t_{s2}}, \quad (2)$$

где t_{90} — время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; t_{s2} — время, необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед., мин.

Вулканизация эластомерных композиций представляет собой процесс взаимодействия

каучука с вулканизирующим агентом, в результате чего образуется пространственная сетчатая структура. В процессе вулканизации происходит снижение пластических свойств и увеличение высокоэластических и прочностных показателей. На начальной стадии вулканизации резиновая смесь теряет свою способность к текучести (подвулканизация), затем происходит резкое увеличение прочностных свойств (главный период) и в оптимуме вулканизации резина достигает оптимального сочетания физико-механических свойств. После достижения оптимальных свойств резина сохраняет их в течение некоторого времени (плато вулканизации), а при дальнейшем временном увеличении процесса вулканизации происходит реверсия или перевулканизация, сопровождающаяся ухудшением свойств вулканизатов. Определение кинетических параметров вулканизации резиновых смесей с помощью реометров позволяет получать информацию обо всех основных стадиях формирования вулканизационной структуры [36].

Результаты определения кинетических параметров вулканизации исследуемых резиновых смесей приведены в табл. 2.

2. Кинетические параметры вулканизации резиновых смесей

Тип ККН	Дозировка ККН, мас. ч.	Дозировка силана, мас. ч.	<i>ML</i> , дН·м	<i>MH</i> , дН·м	t_{s2} , мин	t_{90} , мин	ΔS , дН·м
Zeosil-1165MP	60	8,5	1,96	11,25	13,3	26,0	9,29
		10,5	1,94	12,72	12,3	25,4	10,78
		12,5	2,00	12,93	12,0	24,8	10,93
Zeosil Premium 200MP	60	10,7	1,88	11,89	9,8	27,9	10,01
		12,7	1,87	12,41	9,9	27,7	10,54
		14,7	1,91	12,87	9,6	27,2	10,96
Zeosil-1165MP	65	9,4	2,29	11,63	12,1	27,4	9,34
		11,4	2,20	12,90	11,4	27,8	10,70
		13,4	2,11	13,52	10,3	27,0	11,41
Zeosil Premium 200MP	65	11,8	2,89	17,18	6,3	32,0	14,29
		13,8	2,81	17,63	6,3	30,3	14,82
		15,8	2,72	17,74	6,2	30,5	15,02
Zeosil-1165MP	70	10,2	2,93	14,30	8,0	30,8	11,37
		12,2	2,75	15,45	7,7	30,2	12,50
		14,2	2,61	16,03	7,6	29,5	13,42
Zeosil Premium 200MP	70	12,8	3,16	18,41	5,1	33,1	15,25
		14,8	3,11	18,64	5,0	32,8	15,53
		16,8	3,01	18,76	4,8	32,2	15,75

Примечание: *ML* — минимальный крутящий момент, дН·м; *MH* — максимальный крутящий момент, дН·м; t_{s2} — время необходимое для увеличения минимального крутящего момента на 2 ед., мин; t_{90} — время достижения оптимальной степени вулканизации, мин; ΔS — разница максимального и минимального крутящих моментов, дН·м.

Индукционный период — это время, когда реакция вулканизации еще не началась и резиновая смесь находится в вязкотекучем состоянии. В этот период в основном формируются физические связи в результате взаимодействия макромолекул каучука с наполнителем, а также образование активного сульфидирующего комплекса. Время подвулканизации (t_{s2} — время увеличения минимального крутящего момента на 2,0 ед.) и минимальный крутящий момент (M_L) часто используются для характеристики индукционного периода. Время подвулканизации указывает на начало процесса структурирования, а минимальный крутящий момент косвенно характеризует вязкость резиновой смеси [35].

Из табл. 2 видно, что с увеличением дозировки кремнекислотного наполнителя значения минимального крутящего момента увеличиваются, причем наиболее существенное изменение данного показателя выявлено для композиций с кремнеземом марки Zeosil Premium 200MP, характеризующегося большими значениями удельной поверхности. Значение M_L для резиновых смесей с 60,0 мас. ч. указанного наполнителя находится в пределах 1,88—1,91 дН·м, а при 70,0 мас. ч. — 3,01—3,16 дН·м. При этом дозировка каплинг-агента не оказывает существенного влияния на изменение показателя минимального крутящего момента при дозировке наполнителя 60,0 мас. ч. (изменение составляет менее 3%). В то же время при больших дозировках наполнителя увеличение дозировки связующего агента приводит к уменьшению минимального крутящего момента на 5,1—10,9%, что может быть обусловлено более существенным снижением взаимодействия частиц наполнителя друг с другом и тем самым уменьшением сопротивления материала течению в направлении деформации [37]. Аналогичная зависимость изменения свойств выявлена и для показателя максимального крутящего момента.

Установлено, что эластомерные композиции с кремнекислотным наполнителем марки Zeosil Premium 200MP характеризуются меньшей стойкостью к подвулканизации по сравнению с композициями, содержащими ККН

марки Zeosil-1165MP. В данном случае значение времени увеличения минимального крутящего момента на 2,0 ед. для резиновых смесей с маркой Zeosil Premium 200MP при дозировке 60,0 мас. ч. составляет 9,55—9,85 мин, а для композиций с ККН марки Zeosil-1165MP указанный показатель находится в пределах 11,99—13,27 мин. При этом с увеличением дозировки кремнезема до 70,0 мас. ч. стойкость к подвулканизации для композиций с Zeosil-1165MP уменьшается в 1,58—1,66 раза, а для композиций с Zeosil Premium 200MP — в 1,92—1,98 раза. Увеличение дозировки каплинг-агента при постоянной дозировке наполнителя также приводит к уменьшению (на 3,1—10,8%) времени начала структурирования эластомерных композиций. Изменение величины индукционного периода вулканизации может быть обусловлено повышением содержания свободной серы, образующейся из TESPT [38, 39], что позволяет ускорить процесс образования сульфидирующего комплекса и тем самым приводит к сокращению времени начала вулканизации.

Одним из основных показателей кинетических параметров вулканизации резиновых смесей является время достижения оптимальной степени вулканизации или оптимум вулканизации. Наименьшая продолжительность вулканизации, за которую достигаются оптимальные показатели основных физико-механических свойств резин, называется оптимумом вулканизации [36]. Показатель времени увеличения крутящего момента до 90% своей максимальной величины соответствует оптимальному времени вулканизации [35]. Анализ полученных данных показал, что эластомерные композиции с кремнекислотным наполнителем марки Zeosil Premium 200MP при различных дозировках характеризуются несколько большим (на 7,3—12,6%) временем достижения оптимальных свойств резин по сравнению с композициями, содержащими кремнезем марки Zeosil-1165MP. Известно [4, 40], что свободные силанольные группы на поверхности кремнезема мешают вулканизации из-за их кислотной природы и склонности к адсорбции ускорителей вулканизации, тем самым замедляя вулканиза-

цию. Выявленный характер изменения параметров вулканизации может быть обусловлен способностью более высокодисперсного наполнителя в большей степени адсорбировать на своей поверхности компоненты вулканизирующей системы, что и приводит к различиям параметров формирования структуры вулканизата. Следует отметить, что увеличение дозировки каплинг-агента приводит к незначительному (на 2,7—4,9%) сокращению времени достижения оптимума вулканизации.

Многочисленные исследования [41—46] вулканизационной структуры резин с кремнекислотным наполнителем и силаном показали, что структура вулканизатов, наполненных кремнеземом, отличается от композиций, наполненных техническим углеродом. В данном случае в процессе вулканизации протекают два процесса:

- 1) взаимодействие наполнителя и каучука;
- 2) химическая сшивка между макромолекулами каучука.

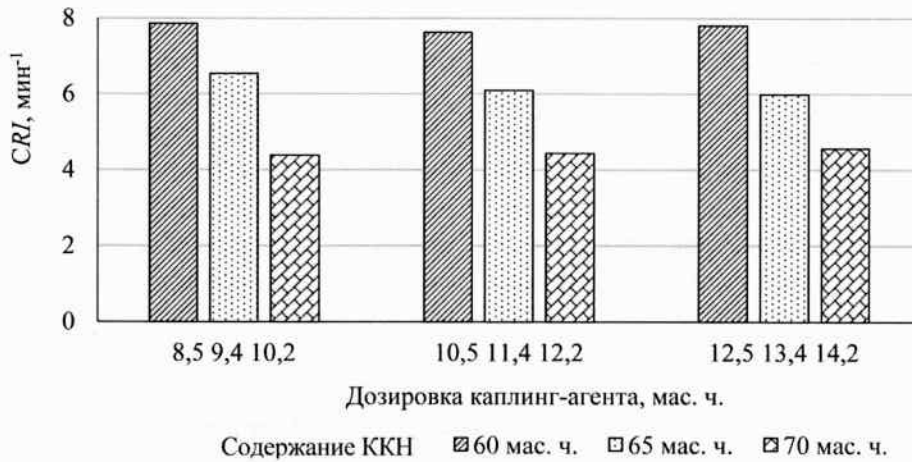
Определение кинетических параметров вулканизации показало, что повышение содержания наполнителя в составе эластомерных композиций приводит к уменьшению стойкости к подвулканизации, т.е. ускорению начала процесса структурирования, но при этом увеличивается время (t_{90}) формирования оптимальной структуры вулканизата. В данном случае, вероятно, на начальном этапе начала процесса структурирования определяющим фактором будет являться скорость образования сульфидирующего комплекса, на которую оказывает существенное влияние дозировка каплинг-агента, так как силановый связующий агент TESPT имеет сульфидную связь, распадающуюся в процессе вулканизации, что приводит к образованию элементарной серы и обуславливает образование новых поперечных связей. В то же время повышение дозировки наполнителя может затруднять образование поперечных связей между макромолекулами каучука, что и увеличивает продолжительность главного периода вулканизации.

Разница максимального и минимального крутящих моментов (ΔS , дН·м) представляет общую плотность поперечного сшива-

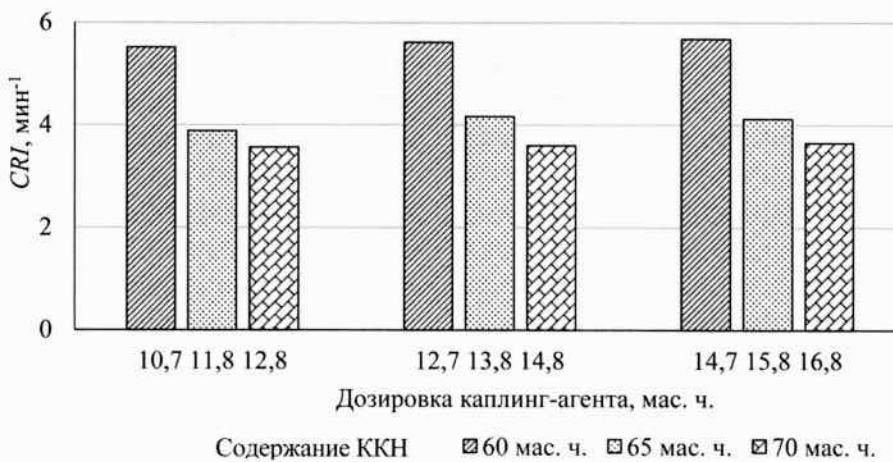
ния резин, которая образуется в течение периода вулканизации [35]. Из представленных данных видно, что увеличение дозировки наполнителя и каплинг-агента приводит к получению резин с более плотной вулканизационной сеткой. Определено, что для композиций с кремнекислотным наполнителем марки Zeosil-1165MP плотность поперечного сшивания резин при увеличении дозировки наполнителя изменяется меньше по сравнению с резинами, содержащими ККН марки Zeosil Premium 200MP. В данном случае изменение показателя ΔS при увеличении дозировки кремнезема с 60,0 до 70,0 мас. ч. для композиций с Zeosil-1165MP находится в пределах 15,6—22,8%, а для композиций с Zeosil Premium 200MP — 43,7—52,3%. Установленный характер изменения структурного показателя может быть обусловлен большим взаимодействием модифицированной поверхности более дисперсного ККН с макромолекулами каучука, а также повышенным содержанием каплинг-агента, способствующего формированию более плотной структуры резин [39].

При расчете индекса скорости вулканизации резиновых смесей учитывается время начала процесса структурирования и время достижения оптимальной степени вулканизации. Исходя из полученных данных (рисунок) установлено, что на протекание процесса формирования вулканизационной сетки резины оказывает влияние не только дозировка кремнекислотного наполнителя, но и марка применяемого кремнезема.

Определено, что композиции с более высокодисперсным ККН марки Zeosil Premium 200MP характеризуются меньшими (в 1,23—1,68 раз) значениями CRI по сравнению с композициями, содержащими кремнезем марки Zeosil-1165MP. Следует отметить, что дозировка каплинг-агента оказывает несущественное влияние на общий характер процесса вулканизации, поскольку изменение индекса скорости вулканизации при различных дозировках наполнителя с увеличением дозировки силана составляет для композиций с Zeosil-1165MP 3,0—8,4%, а для композиций с Zeosil Premium 200MP — 2,2—5,6%.



а



б

Индексы скорости вулканизации резиновых смесей, содержащих наполнители Zeosil-1165MP (а) и Zeosil Premium 200MP (б) в различных дозировках

Заключение

Таким образом, результаты определения вулканизационных свойств эластомерных композиций на основе растворного бутадиенстирольного каучука ДССК-2163 с различными марками кремнекислотного наполнителя показали, что увеличение дисперсности и дозировки кремнезема приводит к значительным изменениям временных параметров вулканизации. Увеличение содержания в составе смесей кремнекислотного наполнителя с 60,0 до 70,0 мас. ч. приводит к уменьшению длительности индукционного периода (в 1,58—1,98 раза), увеличению продолжительности главного периода вулканизации (до 12,6%) и оказывает влияние на структуру формируемой пространственной сетки. Установлено, что использование более высокодисперсного наполнителя марки Zeosil Premium 200MP в со-

ставе композиций в большей степени уменьшает стойкость к подвулканизации резиновых смесей и увеличивает время достижения оптимальной степени вулканизации, а также обуславливает получение резин с более плотной вулканизационной сеткой по сравнению с композициями, содержащими ККН марки Zeosil-1165MP. Определено, что дозировка каплинг-агента в составе эластомерных композиций (при неизменной дозировке наполнителя) оказывает некоторое влияние на процесс формирования вулканизационной сетки резин. В данном случае увеличение содержания связующего агента уменьшает на 3,1—10,8% время начала процесса структурирования, незначительно сокращает (на 2,7—4,9%) время достижения оптимальной степени вулканизации и способствует увеличению количества поперечных связей в вулканизате.

Полученные данные будут учитываться при разработке рецептур протекторных резиновых смесей и технологических параметров процесса вулканизации шин на ОАО «Белшина».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Каблов В.Ф., Аксенов В.И.** Современные тенденции применения каучуков и наполнителей в рецептуре резин // Промышленное производство и использование эластомеров. 2018. № 3. С. 24—34.
2. **Гришин Б.С.** Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КНИТУ, 2016. 420 с.
3. **Vokobza L.** The reinforcement of elastomeric networks by fillers // *Macromol. Mater. Eng.* 2004. V. 289. No 7. P. 607—621.
4. **Song S.H.** Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber // *Polym. Polym. Compos.* 2021. V. 29 (9). P. 1422—1429.
5. **Hassan H.H.** et al. Effect of filler concentration on the physico-mechanical properties of super abrasion furnace black and silica loaded styrene butadiene rubber // *Mater. Des.* 2012. V. 34. P. 533—540.
6. **Al-Ghamdi A.A.** et al. Natural rubber based composites comprising different types of carbon-silica hybrid fillers. Comparative study on their electric, dielectric and microwave properties, and possible applications // *Mater. Sci. Appl.* 2016. V. 7. No 6. P. 295—306.
7. **Choophun N.** et al. Natural rubber composites reinforced with green silica from rice husk: effect of filler loading on mechanical properties // *J. Compos. Sci.* 2022. V. 6. Iss. 12. P. 369.
8. **Phumnok E., Khongprom P., Ratanawilai S.** Preparation of natural rubber composites with high silica contents using a wet mixing process // *ACS Omega.* 2022. V. 7. Iss. 10. P. 8364—8376.
9. **Kim K.** et al. Styrene-butadiene-glycidyl methacrylate terpolymer / silica composites: dispersion of silica particles and dynamic mechanical properties // *Compos. Interfaces.* 2014. V. 21. No 8. P. 685—702.
10. **Ma J.H.** et al. Comparison of structure and properties of two styrene-butadiene rubbers filled with carbon black, carbon-silica dual-phase filler, and silica // *Rubber Chem. Technol.* 2013. V. 86. Iss. 4. P. 664—678.
11. **Денисова Е.С., Зиновьева О.О.** Оценка экологической безопасности предприятий по производству технического углерод // *Динамика систем, механизмов и машин.* 2014. № 4. С. 208—210.
12. **Cichomsk E.M.** Silica-silane reinforced passenger car tire treads: effect of silica morphology, silica-polymer interface structure and rubber matrix network on tire-performance indicators // Ph. D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2015. 222 p.
13. **Najam M.** et al. Influence of silica materials on synthesis of elastomer nanocomposites: A review // *J. Elastomer Plast.* 2019. V. 52. Iss. 8. P. 747—771.
14. **Sowińska-Baranowska A., Maciejewska M.** Influence of the silica specific surface area and ionic liquids on the curing characteristics and performance of styrene-butadiene rubber composites // *Materials.* 2021. V. 14. Iss. 18. Article ID 5302.
15. **Noriman N.Z., Ismail H.** Properties of styrene butadiene rubber (SBR)/recycled acrylonitrile butadiene rubber (NBRr) blends: the effects of carbon black/silica (CB/Sil) hybrid filler and silane coupling agent, Si69 // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 124. No 1. P. 19—27.
16. **Ulfah I.M.** et al. Influence of carbon black and silica filler on the rheological and mechanical properties of natural rubber compound // *Procedia Chem.* 2015. V. 16. P. 258—264.
17. **Kaewsakul W.** et al. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds // *Rubber Chem. Technol.* 2012. V. 85. No 2. P. 277—294.
18. **Wang X.** et al. Analysis of effect of modification of silica and carbon black co-filled rubber composite on mechanical properties // *e-Polymers.* 2021. V. 21 (1). P. 279—288.
19. **Дорожкин В.П.** и др. Силанизация протекторной резиновой смеси легковой шины. Сообщение 1. Кинетические особенности процесса силанизации // *Каучук и резина.* 2018. Т. 77. № 3. С. 158—165.
20. **Дорожкин В.П.** и др. Силанизация протекторной резиновой смеси легковой шины. Сообщение 2. Кинетические особенности процесса силанизации // *Каучук и резина.* 2018. Т. 77. № 3. С. 166—172.
21. **Jin J.** Influence of compounding and mixing on filler dispersion and curing behavior of silica compounds // Ph. D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2020.
22. **Kaewsakul W.** et al. Cooperative effects of epoxide functional groups on natural rubber and silane coupling agents on reinforcing efficiency of silica // *Rubber Chem. Technol.* 2014. V. 87. No 2. P. 291—310.
23. **Han S.** et al. Effect of sulfur variation on the vulcanizate structure of silica-filled styrene-butadiene rubber compounds with a sulfide-silane coupling agent // *Polymers.* 2020. V. 12. Iss. 12. Article ID 2815.
24. **Park N.** et al. Effect of organosilane agents on the vulcanizate structure and physical properties of silica-filled solution styrene butadiene rubber compounds // *Compos. Interfaces.* 2018. V. 25. Iss. 3. P. 259—273.
25. **Dhanorkar R.J., Mohanty S., Gupta V.K.** Synthesis of functionalized styrene butadiene rubber and its applications in SBR-silica composites for high performance tire applications // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2021. V. 60. Iss. 12. P. 4517—4535.
26. **Heinrich G., Vilgis T.A.** Why silica technology needs S-SBR in high performance tires? The physics of confined polymers in filled rubbers. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe.* 2008. V. 61. No 7—8. P. 368, 370—376.
27. **Lindemann N., Schawe J.E.K., Lacayo-Pineda J.** Kinetics of the glass transition of silica-filled styrene—

- butadiene rubber: the effect of resins // *Polymers*. 2022. V. 14 (13). Article ID 2626.
28. **Куперман Ф.Е.** Новые каучуки для шин: растворные каучуки с повышенным содержанием винильных звеньев, альтернативные эмульсионному БСК. Транс-полимеры и сополимеры изопрена и бутадиена. М.: НИИШП, 2011. 345 с.
 29. **Mihara S.** Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: new insight into the time- and temperature-dependence of silica rubber interaction // Ph. D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009. 170 p.
 30. **ГОСТ Р 54547—2011.** Смеси резиновые. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. М.: Стандартинформ, 2015. 16 с.
 31. **Chonkaew W.** et al. Vulcanization characteristics and dynamic mechanical behavior of natural rubber reinforced with silane modified silica // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. V. 10. P. 2018—2024.
 32. **Sathi S.G.** et al. Facilitating high-temperature curing of natural rubber with a conventional accelerated-sulfur system using a synergistic combination of bismaleimides // *EXPRESS Polym. Lett.* 2021. V. 15. No 1. P. 16—27.
 33. **Pöschl M.** et al. Rheometer evidences for the co-curing effect of a bismaleimide in conjunction with the accelerated sulfur on natural rubber/chloroprene rubber blends // *Polymers*. 2021. V. 13 (9). Article ID 1510.
 34. **Дик Дж.С.** Технология резины: Рецептуростроение и испытания. Практическое руководство. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 620 с.
 35. **Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т.** Методы исследования структуры и свойств полимеров. Казань: КГТУ, 2002. 604 с.
 36. **Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н.** Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 504 с.
 37. **Sattayanurak S.** et al. Silica-reinforced natural rubber: synergistic effects by addition of small amounts of secondary fillers to silica-reinforced natural rubber tire tread compounds // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019. Article ID 5891051.
 38. **Kaewsakul W.** Silica-reinforced natural rubber for low rolling resistance energy-saving tires: aspects of mixing, formulation and compatibilization // Ph. D thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2013. 199 p.
 39. **Choi S.-S., Kim I.-S., Chang S.** Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 106. Iss. 4. P. 2753—2758.
 40. **Rattanasom N., Saowapark T., Deeprasertkul C.** Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler // *Polym. Test.* 2007. V. 26. Iss. 3. P. 369—377.
 41. **Kim I.J.** et al. Vulcanizate structures and mechanical properties of rubber compounds with silica and carbon black binary filler systems // *Rubber Chem. Technol.* 2021. V. 94. No 2. P. 339—354.
 42. **Lee J.-Y.** et al. The effect of accelerator contents on the vulcanizate structures of SSBR / silica vulcanizates // *Compos. Interfaces.* 2017. V. 24. P. 563—577.
 43. **Ahn B.** et al. Influence of end-functionalized solution styrene-butadiene rubber on silica-filled vulcanizates with various silica-silane systems // *Rubber Chem. Technol.* 2019. V. 92. No 2. P. 364—377.
 44. **Ahn B.** et al. Effect of the functional group of silanes on the modification of silica surface and the physical properties of solution styrene-butadiene rubber / silica composites // *Compos. Interfaces.* 2019. V. 26. P. 585—596.
 45. **Mun H., Hwang K., Kim W.** Synthesis of emulsion styrene butadiene rubber by reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and its properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 2019. V. 136. Iss. 7. Article ID 47069.
 46. **Park N.** et al. Effect of organosilane agents on the vulcanizate structure and physical properties of silica-filled solution styrene butadiene rubber compounds // *Compos. Interfaces.* 2018. V. 25. Iss. 3. P. 259—273.

Уважаемые авторы!

Со второго полугодия 2018 г. (с № 7/2018) статьям, опубликованным в научных журналах ООО «НиТ», на основании договора с фирмой Crossref/NEICON присваивается индекс DOI.

Загрузку метаданных статьи в базу Crossref осуществляет сам автор по инструкции, приведенной на сайте <http://elpub.ru>. Необходимые для загрузки дополнительные данные и инструкции редакция передает автору по e-mail после выпуска очередного номера журнала.

Загруженный в Crossref индекс DOI следует указывать при цитировании статьи в списках литературы.