

МОДИФИКАЦИЯ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНОВОГО КАУЧУКА И КРЕМНЕКИСЛОТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

О.Ю. Соловьева, А.Б. Ветошкин, С.В. Гудков, Е.Л. Никитина

Ольга Юрьевна Соловьева *, Андрей Борисович Ветошкин, Сергей Вениаминович Гудков
Кафедра Химической технологии биологически активных веществ и полимерных композитов, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: olia-solovyeva@yandex.ru*, vetoshkinab@ystu.ru, gudkovsv@ystu.ru

Елена Леонидовна Никитина *

Кафедра Охраны труда и природы, Ярославский государственный технический университет, Московский пр-т, 88, Ярославль, Российская Федерация, 150023

E-mail: 705q@mail.ru*

Целью работы явилось исследование влияния бис-(триэтоксисилилпропил)-тетрасульфида (ТЭСПТ), смешанного с тегулеродом N 330 в соотношении 1 : 1, в виде технического продукта OFS 6945 на структуру и свойства резиновых смесей и резин на основе этиленпропиленового каучука марки Vistalon 2504N и кремнекислотного наполнителя (ККН) марки Росил-175, взятого в дозировке 30 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Содержание ТЭСПТ составляло 0,035; 0,050 и 0,070 ммоль/100 г каучука. Вулканизирующая группа включала серу, тиурам, каптакс, белила цинковые и стеарин технический. Резиновые смеси готовили на вальцах Лб 320 160/160. Органосилан вводили в каучук одновременно с Росилом-175. Оценку однородности распределения наполнителя в готовых смесях осуществляли по результатам испытания образцов на виброреометре RPA-2000, вулканизационные характеристики определяли с помощью прибора MDR-2000. Структуру смесей и резин исследовали методом равновесного набухания образцов в толуоле. Показано, что при увеличении содержания ТЭСПТ возрастает доля связанного каучука в трехкомпонентной смеси каучук – наполнитель – органосилан за счет образования межфазных связей, повышается однородность распределения кремнекислотного наполнителя в каучуковой матрице, улучшается обрабатываемость смесей на валковом оборудовании, возрастают скорость сшивания в основном периоде и степень сшивания макромолекул при одном и том же времени вулканизации. Как следствие, улучшаются упруго-прочностные свойства резин, определяемые в статическом режиме испытания, наилучший комплекс которых обеспечивается при содержании органосилана 0,050 ммоль/100 г каучука.

Ключевые слова: этилен-пропиленовый каучук, кремнекислотный наполнитель, органосилан, эффект Пейна, вулканизационные характеристики резиновых смесей, упруго-прочностные свойства резин

MODIFICATION OF MIXTURES BASED ON ETHYLENEPROPYLENE RUBBER AND SILICON ACID FILLER

O.Yu. Solovyeva, A.B. Vetoshkin, S.V. Gudkov, E.L. Nikitina

Olga Yu. Solovyeva*, Andrey B. Vetoshkin, Sergey V. Gudkov

Department of Chemical Technology of Biologically Active Substances and Polymer Composites, Yaroslavl State Technical University, Moskovskiy ave., 88, Yaroslavl, 150023, Russia

E-mail: olia-solovyeva@yandex.ru*, vetoshkinab@ystu.ru, gudkovsv@ystu.ru

Elena L. Nikitina*

Department of Department of Labor and Nature Protection, Yaroslavl State Technical University, Moskovskiy ave., 88, Yaroslavl, 150023, Russia

E-mail: 705q@mail.ru*

The aim of the work was to study the effect of bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide (TESPT) mixed with carbon black N330 in a ratio of 1:1, as a technical product OFS 6945 on the structure and properties of rubber mixtures and rubbers based on ethylene propylene rubber of the brand Vistalon 2504N and silica filler (KKN) of the brand Rosil-175, taken at a dosage of 30 wt. h. per 100 wt.h. rubber. The content of TESPT was 0.035, 0.050 and 0.070 mmol / 100 g of rubber. A group of vulcanizing agents included sulphur, thiuram, captax, zinc oxide and technical stearin. Rubber mixtures were prepared on rollers Lb 320 160/160. Organosilane was injected into rubber at the same time as Rosil-175. The homogeneity of the filler distribution in the finished mixtures was evaluated based on the results of testing samples on the RPA-2000 vibrorheometer. Vulcanization characteristics were determined using an MDR-2000 device. The structure of mixtures and rubbers was studied by the method of equal swelling of samples in toluene. It is shown that with the increasing content of TESPT, the proportion of bound rubber in a three-component mixture of the rubber – filler – organosilane increases due to the formation of interfacial connections. The uniformity of distribution of silica fillers in rubber matrix also increases. Workability of the mixtures on roller equipment improves. The rate of cross-linking in the core period and the degree of cross-linking of macromolecules at the same time curing increase as well. As a result, the elastic-strength properties of rubbers determined in the static test mode are improved, the best complex of which is provided with an organosilane content of 0.050 mmol/100 g of rubber.

Key words: ethylenepropylene rubber, silica filler, organosilane, Payne effect, rubber compounds vulcanization characteristics, rubber elastic- strength properties

Для цитирования:

Соловьева О.Ю., Ветошкин А.Б., Гудков С.В., Никитина Е.Л. Модификация смесей на основе этиленпропиленового каучука и кремнекислотного наполнителя. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 2. С. 81–86

For citation:

Solovyeva O.Yu., Vetoshkin A.B., Gudkov S.V., Nikitina E.L. Modification of mixtures based on ethylenepropylene rubber and silicon acid filler. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 2. P. 81–86

ВВЕДЕНИЕ

Этиленпропиленовые каучуки (ЭПК), обладающие высокой тепло- и морозостойкостью, хорошими диэлектрическими свойствами, стойкостью к действию многих химически и физически агрессивных сред, находят применение в производстве широкого ассортимента резинотехнических изделий (РТИ) [1, 2-4]. Поскольку при высоком (30-50 % (мол.)) содержании пропиленовых звеньев ЭПК не способны к кристаллизации, их ненаполненные вулканизаты имеют низкий уровень упруго-прочностных свойств, одним из эффективных способов повышения которого является введение в резиновые смеси усиливающих наполнителей различного типа, в том числе коллоидных кремнекислот или, иначе, кремнекислотных наполнителей [1, 5-8]. Смесей ЭПК и ККН используются в производстве прорезиненных тканей, например для лодок, когда от резины требуются высокие атмосферно- и водостойкость, хорошая адгезия к тканям; при изготовлении полов в виде прорезиненной ткани для пневмокаркасных модулей; в производстве формовых РТИ в цветном исполнении, которые должны обладать высокой стойкостью к хо-

лодной и горячей воде; для обкладки кабелей; в составе теплозащитных материалов, использующихся в авиа- и ракетостроении и т.д. Переход к высокодисперсным маркам ККН открывает возможности для более полной реализации усиливающего действия наполнителей данного типа. Препятствием этому в определенной мере служит плохое термодинамическое сродство между неполярным каучуком и полярными частицами ККН, обуславливающее повышенную склонность последних к агломерации и неравномерное распределение их в эластомерной матрице [9-11]. Кроме того, адсорбция компонентов вулканизирующей группы (ВГ) на поверхности частиц приводит к замедлению процесса вулканизации [1, 12], скорость которого в ЭПК в силу его высокой насыщенности заметно меньше по сравнению с диеновыми каучуками. Известным способом нивелирования негативного изменения свойств композиций на основе неполярных каучуков при введении в них ККН является использование агентов сочетания, взаимодействующих как с ККН, так и с каучуком, и обеспечивающих за счет этого образование межфазных связей. Этот подход с применением в качестве агента сочетания органосиланов к настоящему времени до-

статочно хорошо разработан применительно к шинным резинам [9, 13-15]. С учетом возможности заметного улучшения свойств смесей и резин он актуален и в случае эластомерных композиций для РТИ. В пользу этого свидетельствуют результаты ряда работ по модификации агентами сочетания смесей ЭПК и ККН [5, 16-18]. Однако опубликованные к настоящему времени данные не позволяют однозначно сформулировать закономерности формирования структуры и свойств указанных эластомерных композиций в зависимости от их компонентного состава и условий изготовления при использовании агентов сочетания разного химического строения.

В развитие этого направления исследований целью настоящей работы явилось изучение влияния одного из наиболее часто применяемых органосиланов – *бис*-(триэтоксисилилпропил)-тетрасульфида (ТЭСПТ), смешанного с теуглеродом N 330 в соотношении 1:1, в виде технического продукта OFS 6945 – на структуру и свойства резиновых смесей и резин на основе ЭПК марки Vistalon 2504 N и ККН марки Росил-175, взятого в дозировке 30 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Содержание ТЭСПТ составляло 0,035; 0,050 и 0,070 ммоль/100 г каучука. Вулканизирующая группа включала, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука: серу – 2,0; тиурам – 1,5; каптакс – 0,5; белила цинковые – 5,0, стеарин технический – 1,0 [1]. Смеси изготавливали на лабораторных вальцах Лб 320 160/160. Следует отметить, что после начала введения в каучук Росила-175 наблюдалось сильное прилипание смеси к валкам вальцов вследствие того, что адгезия вальцуемого листа к металлической поверхности значительно превышала когезионную прочность резиновой смеси. Введение одновременно с Росилом-175 ТЭСПТ позволило устранить эффект прилипания. Смеси перед введением ВГ прогревали в воздушном термостате при температуре 150 °С в течение 4 мин для обеспечения прививки модификатора к наполнителю с последующим охлаждением.

Образцы смесей для определения их вязкоупругих свойств на приборе RPA-2000 ($T = 100$ °С, частота 0,1 Гц) отбирали до (1 стадия) и после (2 стадия) введения ВГ. Образцы смесей 1 стадии подвергали набуханию в толуоле в течение 7 сут, затем набухший гель взвешивали, высушивали до постоянной массы и определяли содержание золы в сухом остатке. Считали, что содержание золы соот-

ветствует массовой доле ККН в геле. С использованием этих данных рассчитывали содержание связанного каучука S и показатель $S \cdot \gamma$ (γ – индекс набухания), по которому оценивали уровень взаимодействия каучука и наполнителя [19]. Согласно [19], увеличение показателя $S \cdot \gamma$ свидетельствует о повышении уровня межфазного взаимодействия в системе, а уменьшение $S \cdot \gamma$ указывает на возрастание доли химических связей между макромолекулами эластомера. Вулканизационные характеристики смесей оценивали по реометрическим кривым, снятым на виброреометре MDR-2000 при температуре 155 °С. Упруго-прочностные свойства вулканизатов при одноосном растяжении определяли в соответствии с ГОСТ 270-75.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Показано (таблица), что, вне зависимости от наличия ВГ, с увеличением содержания ТЭСПТ уменьшается эффект Пейна, оцениваемый по разности значений модуля накопления ($G'_{0,98\%} - G'_{100\%}$) при малой (0,98%) и большой (100%) амплитудах деформации [20]. Это свидетельствует о протекании реакций силанизации и, как следствие, об улучшении однородности распределения ККН в резиновой смеси. В присутствии ТЭСПТ увеличивается содержание связанного каучука S в смесях I стадии за счет образования большего числа межфазных связей каучук – наполнитель, о чем можно судить, принимая во внимание возрастание показателя $S \cdot \gamma$.

Как следует из анализа реометрических кривых, полученных при испытании немодифицированной резиновой смеси (рис. 1а), крутящий момент M_t практически сразу после достижения своего минимального значения начинает возрастать вследствие агломерации частиц ККН, и на дифференциальной кривой « $M_t / dt - t$ » в области индукционного периода вулканизации появляется дополнительный максимум. Этот максимум не является четко выраженным из-за наложения на процессы агломерации частиц ККН процессов сшивания макромолекул. Вследствие искажающего влияния на ход реометрических кривых процессов перестройки структуры сетки наполнителя становится затруднительной точная оценка продолжительности индукционного периода вулканизации. При введении ТЭСПТ повышается скорость сшивания, а агломерация частиц ККН в значительной мере подавляется, поэтому максимумы скорости изменения M_t в индукционном и основном периодах по существу сливаются в один широкий максимум (рис. 1б).

Таблица

Влияние ТЭСПТ на свойства резиновых смесей и резин на основе этилен-пропиленового каучука и Росила-175

Table. Effect of TESPT on the properties of rubber mixtures and rubbers based on ethylene propylene rubber and Rosila-175

Показатель	Смесь без ТЭСПТ	Содержание ТЭСПТ, ммоль/100 г каучука		
		0,035	0,050	0,07
Резиновые смеси без вулканизирующей группы (1 стадия)				
$(G'_{0,98\%} - G'_{100\%})$, кПа	228	191	174	157
S	0,118	0,190	0,198	0,206
Показатель $S \cdot \gamma$	0,94	1,62	1,66	1,71
Резиновые смеси с вулканизирующей группой (2 стадия)				
$(G'_{0,98\%} - G'_{100\%})$, кПа	174	96	77	59
M_L , дН·м	3,46	1,76	1,52	1,33
$(M_H - M_L)$, дН·м	16,00	24,70	27,53	29,41
R_h , дН·м/мин	3,68	4,31	5,00	6,22
Резины				
Массовая доля золь-фракции	0,297	0,040	0,032	0,027
V_r	0,217	0,227	0,269	0,281
f_{100} , МПа	2,1	2,7	4,1	4,5
f_p , МПа	2,7	13,2	16,1	14,0
ϵ_p , %	260	510	410	390
θ , %	30	27,2	20,0	13,6

С увеличением концентрации ТЭСПТ уменьшается минимальный крутящий момент M_L , коррелирующий с вязкостью смесей, увеличивается максимум скорости изменения крутящего момента R_h , соответствующий максимальной скорости вулканизации. Увеличение разности между максимальным и минимальным значениями крутящего момента $(M_H - M_L)$, объемной доли каучука в набухшем вулканизате V_r и уменьшение массовой доли золь-фракции каучука указывают на повышение степени химического сшивания макромолекул. Наблюдается хорошая корреляция между разностью $(M_H - M_L)$ и V_r (рис. 2). Следствием повышения степени химического сшивания является рост условного напряжения при 100% удлинении f_{100} , условной прочности при растяжении f_p , относительного удлинения вулканизатов при разрыве ϵ_p и уменьшение относительного остаточного удлинения θ после разрыва по сравнению с немодифицированной резиной при одном и том же времени вулканизации. При этом зависимость f_p от содержания органосилана имеет экстремальный с максимумом характер: при слишком высокой дозировке ТЭСПТ длина отрезков цепи между узлами становится меньше длины кинетического сегмента, в результате чего затрудняются процессы ориентации макромолекул и f_p уменьшается.

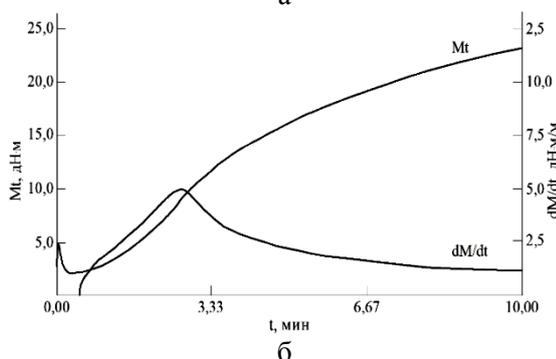
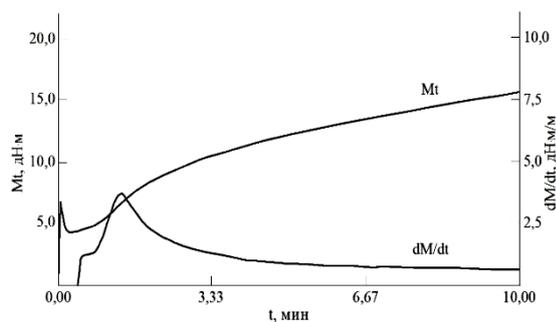


Рис. 1. Реометрические кривые, полученные при испытании резиновых смесей на основе ЭПК и Росила-175 на виброреометре MDR-2000

Fig. 1. Rheometric curves obtained when testing rubber compounds based on EPK and Rosila-175 on an MDR-2000 vibration rheometer

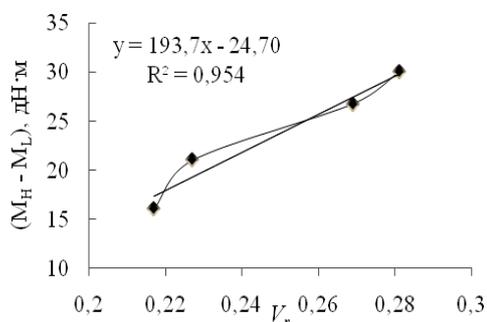


Рис. 2. Зависимость разности $(M_H - M_L)$ от V_r
Fig. 2. Dependence of the difference $(M_H - M_L)$ on V_r

ВЫВОДЫ

Таким образом, использование ТЭСПТ обеспечивает более высокую однородность распределения Росила-175 в резиновой смеси на основе ЭПК, улучшение обрабатываемости смеси на вальцах, ускорение процесса сшивания макромолекул в основном периоде вулканизации, увеличение степени сшивания вулканизатов и улучшение их упруго-прочностных свойств при одном и том же времени вулканизации. Содержание ТЭСПТ, при котором достигается наилучшее сочетание упруго-прочностных показателей, для выбранных рецептуры и условий изготовления смесей и резин составляет 0,05 ммоль/100 г каучука.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Корнев А.Е., Буканов А.М., Шeverдяев О.Н.** Технология эластомерных материалов. М.: «Истек». 2009. 504 с.
2. **Семенова С.Н., Чайкун А.М., Сулейманов Р.Р.** Этиленпропиленовый каучук и его применение в резинотехнических материалах специального назначения (обзор). *Авиац. матер. и технологии*. 2019. Т. 56. № 3. С. 23-30. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30.
3. **Щербина Е.И., Долинская Р.М., Свидерская Т.Д., Прокопчук Н.Р.** Этиленпропиленовые каучуки для резинотехнических изделий. *Труды БГТУ. Сер. 4: Химия и технол. орг. в-в и биотехнол.* 2009. Т. 1. № 4. С. 150-152.
4. **Ильин В.М., Розова А.К.** Этиленпропиленовый каучук: мощности и фирменная структура производства в мире. *Каучук и резина*. 2016. № 1. С. 38-43.
5. **Каблов В.Ф., Новопольцева О.М., Лапин С.В.** Исследование влияния типа кремнекис-лотного наполнителя на теплофизические характеристики эластомерных композиций. *WORLD SCIENCE: Internat. Sci.c and Pract. Conf.* 2015. V. 1. N 4 (4). P. 34-38.
6. **Алифанов Е.В., Чайкун А.М., Венедиктова М.А.** Особенности рецептуры резин на основе этиленпропиленовых каучуков и их применение в изделиях специального назначения. *Авиац. Матер. и технологии*. 2015. № 2. С. 51-55. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-51-55.
7. **Заикин А.Е., Шурекова И.А.** Влияние последовательности смешения компонентов на распределение нанонаполнителя и свойства динамически вулканизованной смеси полипропилена и этиленпропиленового каучука. *Вестн. технол. ун-та*. 2017. Т. 20. № 19. С. 44-47.
8. **Петрюк И.П., Каблов В.Ф.** Прогнозирование прочностных характеристик базовых рецептур резин. *Изв. Волгоград. гос. техн. ун-та*. 2014. Т. 149. № 2. С. 54-57.
9. **Каблов В.Ф., Аксёнов В.И.** Современные тенденции применения каучуков и наполнителей в рецептуре резин. *Промышл. пр-во и использ. эластомеров*. 2018. № 3. С. 24-34. DOI: 10.24411/2071-8268-2018-10305.
10. **Schon F., Gronski W.** Filler networking of silica and organoclay in rubber composites: reinforcement and dynamic mechanical properties. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*. 2003. V. 56. N 4. P. 168-171.
11. **Brinke J.W., Swaaij P.J., Reuvekamp L.A.E.M., Noordenmeer J.W.M.** The influence of silane sulphur- and carbon rank on processing of a silica reinforced tyre tread compound. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*. 2002. V. 55. N 5. P. 244-254.
12. **Гришин Б.С.** Материалы резиновой промышленности (информационно-аналитическая база данных). Ч. 1. Казань: КГТУ. 2010. 506 с.
13. **Кандырин К.Л., Мясникова Н.С.** Применение бинарных и тройных систем в качестве агентов сочетания белой сажи с каучуком в протекторных резинах. *Каучук и резина*. 2010. № 2. С. 16-19.
14. **Кострыкина Г.И., Крутова Е.А., Цветков М.В., Кокорева М.А.** Окисление изопренового каучука SKI-3, модифицированного силанами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 9. С. 74-77
15. **Пичугин А.М.** Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение. 2008. 383 с.

REFERENCES

1. **Kornev A.E., Bukanov A.M., Sheverdyayev O.N.** Elastomeric materials technology. M.: «Istek». 2009. 504 p. (in Russian).
2. **Semenova S.N., Chaikun A.M., Suleimanov R.R.** Ethylene-propylene rubber and its application in industrial rubber materials for special purposes (review). *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2019. V. 56. N 3. P. 23-30 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-3-23-30.
3. **Shcherbina E.I., Dolinskaya R.M., Sviderskaya T.D., Prokopchuk N.R.** Ethylene-propylene rubbers for industrial rubber goods. *Trudy BGTU. Ser. 4: Khimiya Tekhnol. Org. V-V Biotekhnol.* 2009. V. 1. N 4. P. 150-152 (in Russian).
4. **Ilyin V.M., Rozova A.K.** Ethylene-propylene rubber: capacities and corporate structure of production in the world. *Kauchuk Resina*. 2016. N 1. P. 38-43 (in Russian).
5. **Kablov V.F., Novopoltseva O.M., Lapin S.V.** Investigation of the effect of the type of silicic acid filler on the thermophysical characteristics of elastomeric compositions. *WORLD SCIENCE: International Scientific and Practical Conference*. 2015. V. 1. N 4 (4). P. 34-38 (in Russian).
6. **Alifanov E.V., Chaikun A.M., Venediktova M.A.** Features of the formulation of rubbers based on ethylene-propylene rubbers and their use in special-purpose products. *Aviats. Mater. Tekhnol.* 2015. N 2. P. 51-55 (in Russian). DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-2-51-55.
7. **Zaikin A.E., Shurekova I.A.** Influence of the sequence of mixing the components on the distribution of nanofiller and the properties of a dynamically vulcanized mixture of polypropylene and ethylene-propylene rubber. *Vestn. Tekhnol. Un-ta*. 2017. V. 20. N 19. P. 44-47 (in Russian).
8. **Petryuk I.P., Kablov V.F.** Prediction of strength characteristics of basic rubber formulations. *Izv. Volgograd. Gos. Tekhn. Un-ta*. 2014. V. 149. N 2. P. 54-57 (in Russian).
9. **Kablov V.F., Aksyonov V.I.** Modern trends in the use of rubbers and fillers in rubber formulations. *Promyshl. Pr-vo Ispolz. Elastomerov*. 2018. N 3. P. 24-34 (in Russian). DOI: 10.24411/2071-8268-2018-10305.
10. **Schon F., Gronski W.** Filler networking of silica and organoclay in rubber composites: reinforcement and dynamic mechanical properties. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*. 2003. V. 56. N 4. P. 168-171.
11. **Brinke J.W., Swaaij P.J., Reuvekamp L.A.E.M., Noordenmeer J.W.M.** The influence of silane sulphur- and carbon rank on processing of a silica reinforced tyre tread compound. *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe*. 2002. V. 55. N 5. P. 244-254.
12. **Grishin B.S.** Materials of the rubber industry (information and analytical database). Part 1. Kazan: KGTU. 2010. 506 p. (in Russian).
13. **Kandyrin K.L., Myasnikova N.S.** Application of binary and ternary systems as agents for combining white carbon black with rubber in tread rubbers. *Kauchuk Resina*. 2010. N 2. P. 16-19 (in Russian).
14. **Kostrykina G.I., Krutova E.A., Tsvetkov M.V., Kokoreva M.A.** Oxidation of SKI-3 isoprene rubber modified with silanes. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 9. P. 74-77 (in Russian).
15. **Pichugin A.M.** Material science aspects of creating tire rubbers. M.: Mashinostroenie. 2008. 383 p. (in Russian).

16. **Чагаев С.В., Мусин И.Н., Россинский А.П.** Улучшение взаимодействия наполнителя с полимером в полиолефиновых композициях. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2010. № 10. С. 249-256.
17. **Шастин Д.А., Макаров Г.В., Вольфсон С.И.** Модификация этиленпропилендиенового каучука бифункциональным органосилоном с целью повышения адгезионных свойств. *Каучук и резина*. 2010. № 3. С. 36-38.
18. **Шастин Д.А., Вольфсон С.И., Макаров Г.В.** Влияние модификации тройного этилен-пропиленового каучука на физико-механические свойства резин. *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2010. № 10. С. 257-261.
19. **Туторский И.А., Потанов Е.Э., Шварц А.Г.** Химическая модификация эластомеров. М.: Химия. 1993. 304 с.
20. **Кандырин К.Л., Седов А.С.** Применение прибора RPA для оценки свойств наполненных резин. *Вопр. практич. технол. изготовления шин*. 2010. № 1(50). С. 93-100.
16. **Chagaev S.V., Musin I.N., Rossinsky A.P.** Improving the interaction of the filler with the polymer in polyolefin compositions. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2010. N 10. P. 249-256 (in Russian).
17. **Shastin D.A., Makarov G.V., Wolfson S.I.** Modification of ethylene propylene diene rubber with a bifunctional organosilane in order to increase the adhesive properties. *Kauchuk Resina*. 2010. N 3. P. 36-38 (in Russian).
18. **Shastin D.A., Wolfson S.I., Makarov G.V.** The influence of modification of ternary ethylene-propylene rubber on the physical and mechanical properties of rubbers. *Vestn. Kazan. Tekhnol. Un-ta*. 2010. N 10. P. 257-261 (in Russian).
19. **Tutorskiy I.A., Potapov E.E., Schwartz A.G.** Chemical modification of elastomers. M.: Khimiya. 1993. 304 p. (in Russian).
20. **Kandyrin K.L., Sedov A.S.** RPA application to evaluate the properties of filled rubbers. *Vopr. Praktich. Tekhnol. Izgotovleniya Shin*. 2010. N 1 (50). P. 93-100 (in Russian).

Поступила в редакцию 07.09.2020

Принята к опубликованию 14.12.2020

Received 07.09.2020

Accepted 14.12.2020