

Оригинальная статья

УДК 661.66+678.7

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.702-712>**Карбонизированные биополимеры как новый класс экологичных термостабилизирующих модификаторов силоксановых резин****Ю.В. Французова¹✉, А.Ю. Неверовская¹, А.П. Возняковский¹, А.А. Возняковский²**¹Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева,
г. Санкт-Петербург, Россия²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия✉julfran@yandex.ru**Аннотация**

Введение гибридных нанокомпозитов на основе частиц графена, поверхность которого модифицирована нанодисперсными частицами SiO₂, позволяет значительно улучшить термостабильность силоксановых материалов. Карбонизацией рисовой шелухи по разработанному методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен гибридный нанокомпозит – малослойный графен/SiO₂. Установлено, что введение карбонизированного крахмала и карбонизированной рисовой шелухи в резиновые смеси на основе полидиметилсилоксана приводит к незначительному увеличению скорости процесса вулканизации и продолжительности индукционного периода. Оценены упругопрочностные характеристики изготовленных из экспериментальных смесей образцов резины в рамках физико-механических испытаний до и после теплового старения в течение 72 ч при температуре 250 °С. Полученные результаты подтверждают эффективность использования синтезированных добавок в качестве термостабилизаторов силоксановых резин.

Ключевые слова: графеновые нанопластины, карбонизированная рисовая шелуха, силоксановые резиновые смеси, вулканизационные характеристики, упругопрочностные свойства, термоокислительная деструкция.

Для цитирования: Французова Ю.В., Неверовская А.Ю., Возняковский А.П., Возняковский А.А. Карбонизированные биополимеры как новый класс экологичных термостабилизирующих модификаторов силоксановых резин // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 4. С. 702–712. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.702-712>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.702-712>

Carbonized biopolymers as a new class of environmentally friendly thermostabilizing modifiers of siloxane rubbers

Yu.V. Frantsuzova¹✉, A.Yu. Neverovskaya¹, A.P. Voznyakovskii¹, A.A. Vozniakovskii²

¹Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev,
St. Petersburg, Russia

²Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, Russia

✉ julfran@yandex.ru

Abstract

The introduction of hybrid nanocomposites with graphene particles in which surfaces are modified by nano-dispersed SiO₂ significantly improves the thermal stability of siloxane materials. By carbonizing rice husk using a tailored method of self-propagating high-temperature synthesis, a hybrid nanocomposite, low-layer graphene/SiO₂, was obtained. Upon the incorporation of carbonized starch and carbonized rice husk into rubber mixtures based on polydimethylsiloxane, the vulcanization proceeded at an increased rate with a longer induction period. The resulting experimental mixtures were used to produce rubber samples subjected to physical and mechanical testing before and after thermal aging for 72 h at 250 °C in order to determine their elastic and strength characteristics. Overall, the outcomes of these tests confirm the effectiveness of the synthesized additives as thermal stabilizers for siloxane rubbers.

Keywords: graphene nanoplatelets, carbonized rice husk, siloxane rubber compounds, vulcanization characteristics, elastic and strength characteristics, thermal aging

For citation: Frantsuzova Yu.V., Neverovskaya A.Yu., Voznyakovskii A.P., Vozniakovskii A.A. Carbonized biopolymers as a new class of environmentally friendly thermostabilizing modifiers of siloxane rubbers. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 4, pp. 702–712. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.4.702-712>. (In Russian)

Введение

Силоксановые полимеры являются основой наиболее термостойких эластичных материалов [1]. Однако задача повышения термостойкости силоксановых резин не теряет своей актуальности. В качестве термостабилизаторов силоксановых резин используют высокодисперсные оксиды переходных металлов, например, CeO₂, Fe₂O₃, TiO₂ или их комбинации [2].

Развитие нанотехнологий в последние десятилетия привело к разработке целой группы высокодисперсных веществ, перспективных для использования в качестве модификаторов, придающих материалам ценные качества [3]. Для лабораторных исследований стали доступны аллотропные формы наноглерода: фуллерены, нанотрубки, графен. Показано, что многостенные углеродные нанотрубки и графеновые структуры могут быть использованы в

качестве эффективных термостабилизаторов силоксановых резин [4–6]. Дальнейший поиск эффективных термостабилизаторов эластомерных материалов привел к модификациям 2D углеродных материалов. Установлено, что введение гибридного материала графен/SiO₂ в состав полимерных материалов подавляет процессы термической деструкции и улучшает их огнестойкость [7], а введение гибридного материала, состоящего из частиц графена, поверхность которого модифицирована нанодисперсными частицами SiO₂, позволяет значительно улучшить термостабильность силоксановых материалов [8].

В настоящее время в качестве источника углерода активно используют растительное сырье, которое подвергают карбонизации. Одним из примеров такого сырья является рисовая шелуха, которая содержит до 30 % SiO₂, а ее органическая составляющая представляет собой, в основном, сочетание полисахаридов, целлюлозы и лигнина. Карбонизация рисовой шелухи по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) для получения гибридного материала графен/SiO₂ представляет интерес. Перспективность решения такой задачи обусловлена еще и тем, что карбонизация рисовой шелухи позволит решить проблемы переработки отходов сельскохозяйственной деятельности, связанной с производством многотоннажного продукта [9]. Последнее обстоятельство немаловажно для улучшения экологической обстановки в странах – производителях риса.

Цель работы – оценка влияния карбонизированных по методу СВС рисовой шелухи и крахмала на теплостойкость силоксановых резин.

1. Материалы и методы

1.1. Материалы и способы их получения. В работе использована шелуха риса, выращенного в Краснодарском крае («АгроМер», Россия). В качестве базового компаунда использована резиновая смесь на основе полидиметилсилоксана ELASTOSIL® R401/40 S (Wacker Chemie AG, Германия). Для сравнения теплостойкости полученных в работе резин применяли термостабилизатор ELASTOSIL® AUX H4 (Wacker Chemie AG, Германия) – силоксановая паста с высоким содержанием Fe₂O₃. Также в работе использовали вулканизирующий агент – дикумилпероксид (AkzoNobel, Нидерланды), NH₄NO₃ марки х.ч. и крахмал растворимый марки ч.д.а. («ЛенРеактив», Россия).

Рисовую шелуху измельчали в лабораторной планетарной мельнице LP-1 (HT Machinery, Тайвань) до размеров частиц 100 мкм (± 10 мкм) и доводили до постоянной массы в сушильном шкафу ШС-40-02 (ОАО «Смоленское СКТБ СПУ», Россия) при 80 °С.

Рисовую шелуху и крахмал использовали в качестве сырья для получения продуктов карбонизации по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [10]. Карбонизацию проводили с использованием лабораторного реактора, представляющего собой кварцевый сосуд (емкость 1 л) с нагревательным элементом в нижней части, обеспечивающим нагрев зоны реакции до 500 °С. Контроль температуры в зоне реакции осуществляли с помощью термопары. Навески подготовленного сырья и NH₄NO₃ в массовом соотношении 1 : 1 механически перемешивали в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 15 мин. Полученную однородную смесь объемом не более 0.3 л помещали в предварительно продутый током сухого аргона (5 мин) и прогретый до 150 °С реактор. Затем поднимали температуру реактора до 200 °С. Продолжительность процесса составляла 5–8 мин. Выход реакции по карбонизированной рисовой шелухе и карбонизированному крахмалу составил 40 и 30 % соответственно.

Синтезированные продукты вводили в резиновую смесь ELASTOSIL® R401/40 S на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 (ООО «Полимермаш Групп», Россия) в течение

3 мин при температуре валков 25–30 °С. Вулканизирующий агент в количестве 0.7 массовых частей (м. ч.) на 100 м. ч. смеси вводили на вальцах сразу после добавок в течение 5 мин. Таким образом, было подготовлено 9 смесей для выпуска вулканизатов, включая базовую смесь без добавок. Вулканизацию заготовок из нескольких отобранных проб каждой смеси проводили через 24 ч после введения вулканизирующего агента. Вулканизацию резиновых смесей проводили в вулканизационном электропрессе под давлением 3.5 МПа при 165 °С в течение 15 мин. Вторую стадию вулканизации (термостатирование) проводили при 200 °С в течение 4 ч. Выдерживание образцов между стадиями вулканизации проводили при температуре окружающей среды в течение 1 ч. Технологический режим вулканизации осуществляли в соответствии с рекомендациями производителя резиновой смеси ELASTOSIL® R401/40 S.

1.2. Методы исследования. Электронные изображения и элементный анализ карбонизированных продуктов были получены методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Tescan Mira 3-M (TESCAN, Чехия) с EDX приставкой X-Max (Oxford Instruments, Великобритания). Ускоряющее напряжение составляло 20 кэВ.

Регистрацию ИК-спектров проводили на инфракрасном Фурье-спектрометре Spectrum 100 (PerkinElmer, США) в режиме нарушенного полного внутреннего отражения в спектральном диапазоне 4000–600 см⁻¹ с разрешением 0.5 см⁻¹ и числом сканирований, равным четырем.

Определение вулканизационных характеристик резиновых смесей проводили на безреоторном реометре MDR-2000 (Alpha Technologies, США) при температуре 165 °С в течение 25 мин согласно ГОСТ Р 54547-2011 [11]. Для определения вулканизационных характеристик образцы резиновых смесей помещали в камеру реометра между двух платформ. Изменение крутящего момента, вызываемого колебаниями нижней платформы с определенной частотой и амплитудой, отражает изменение вязкоупругого состояния образца в течение заданного времени. Определяли средние значения показателей по испытаниям трех проб каждой смеси. Расхождение показателей составляло не более 10 %. Определение вулканизационных характеристик (минимальный крутящий момент M_L , максимальный крутящий момент M_H , время индукции t_{s1} (время достижения значения крутящего момента, большего M_L на 1 ед. измерения), время достижения 50 и 90 % вулканизации $t_{50(90)}$) проводили через 24 ч после введения вулканизирующего агента.

Проведение физико-механических испытаний вулканизатов осуществляли в соответствии с ГОСТ 270-75 [12]. Испытания проводили через 24 ч после вулканизации на разрывной машине H10KT (Tinius Olsen, Великобритания). Управление разрывной машиной и математическую обработку экспериментальных данных проводили с помощью программного комплекса QMAT PRO. Усилие при испытаниях фиксировали датчиком нагрузки до 500 Н (погрешность измерений 1 %), деформацию – лазерным детектором (погрешность измерения ± 0.005 мм). Определение условной прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве до термического старения проводили по 10 параллельным испытаниям образцов (лопаток), вырубленных из пластин, вулканизированных из каждой смеси. За результат испытаний принимали среднее арифметическое показателей всех испытанных образцов из одной резиновой смеси. При отклонении результатов испытаний от средней величины прочности более чем на ± 10 % их не учитывали, а среднее арифметическое вычисляли из оставшихся образцов, число которых составляло не менее трех. Показатели условной прочности и относительного удлинения представлены как среднее арифметическое показателей 8–10 образцов из одной закладки каждой резиновой смеси.

Испытания стойкости недеформированных резин к термическому старению в воздухе при температуре 250 °С в течение 72 ч проводили согласно ГОСТ 9.024-74 [13]. Ускоренному термическому старению подвергали комплекты из шайбы и 10 лопаток, изготовленных из каждой смеси. Через 24 ч после термического старения оценивали упругопрочностные свойства образцов.

Твердость по Шору А до и после теплового старения определяли с помощью стационарного твердомера ТВР-А (погрешность измерения ± 1 ед.) в соответствии с ГОСТ 263-75 [14]. За результат испытания принимали среднее арифметическое измерений в пяти точках шайбы, округленное до целого числа. Допускаемое отклонение каждого измерения от среднего арифметического значения составляло ± 3 единицы.

2. Результаты и их обсуждение

2.1. Продукты карбонизации. Методом электронной сканирующей микроскопии получены изображения фрагмента частицы карбонизированной рисовой шелухи (рис. 1), которые имеют чешуйчатую форму, характерную для графеновых нанопластин [15].

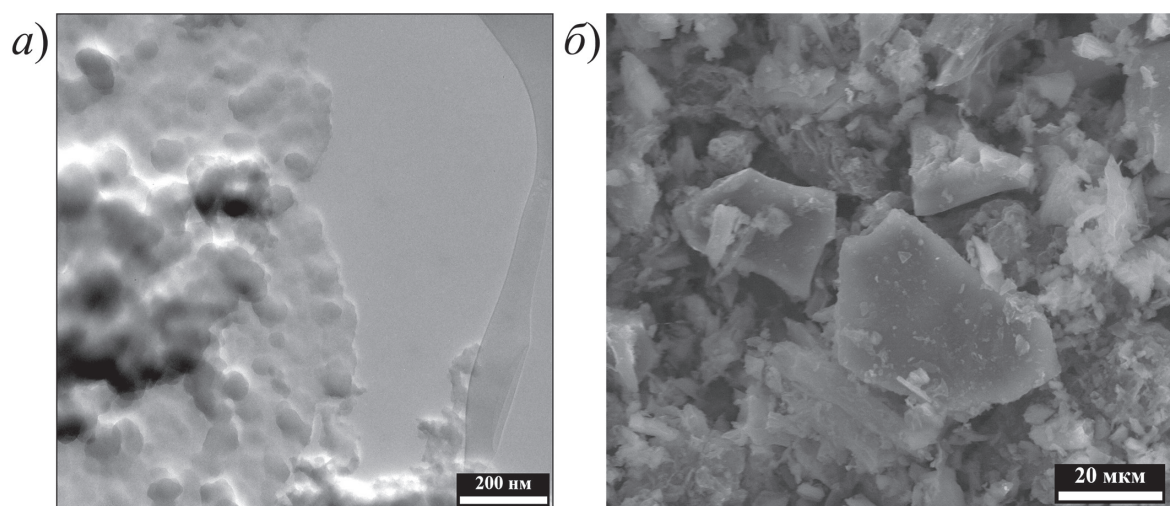


Рис. 1. Электронные микрофотографии частиц карбонизированной рисовой шелухи с разрешением 200 нм (а) и 20 мкм (б)

Fig. 1. Electron micrographs of carbonized rice husk particles at resolutions of 200 nm (a) and 20 μm (b)

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии установлен состав частиц карбонизированной рисовой шелухи (табл. 1). Выдвинуто предположение, что 15.45 % (ат.) кремния приходится на 30.90 % (ат.) кислорода в SiO_2 , остальные атомы кислорода связаны с атомами углерода и азота. Наличие азота в составе частиц обусловлено использованием NH_4NO_3 в ходе синтеза.

Табл. 1. Элементный анализ частиц карбонизированной рисовой шелухи

Table 1. Elemental analysis of carbonized rice husk particles

Элемент	Атомная доля, %	Массовая доля, %
C	37.94	27.99
Si	15.45	26.65
O	43.00	42.26
N	3.60	3.10

Методом ИК-спектроскопии получены данные по химической организации частиц карбонизированной рисовой шелухи (рис. 2, *a*). Для сравнения приведен ИК-спектр частиц карбонизированного крахмала (рис. 2, *б*), 2D углеродная структура (графеновые нанопластины) которых подтверждена различными методами [10]. В ИК-спектре частиц карбонизированной рисовой шелухи наблюдается интенсивный пик, соответствующий связи Si-O, что подтверждает наличие SiO_2 . Таким образом, можно предположить, что карбонизированная рисовая шелуха представляет собой композит малослойного графена и SiO_2 . Массовая доля SiO_2 составляет ~ 60 % (масс.).

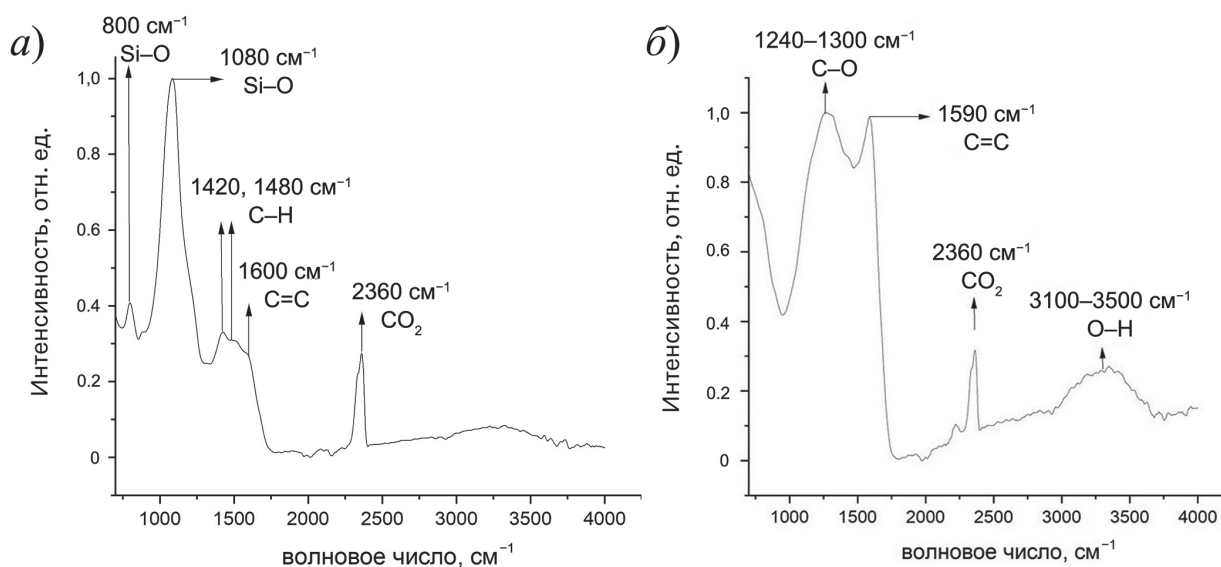


Рис. 2. ИК-спектры порошка карбонизированной рисовой шелухи (*a*) и карбонизированного крахмала (графеновые нанопластины) (*б*)

Fig. 2. IR spectra of carbonized rice husk powder (*a*) and carbonized starch (graphene nanoplatelets) (*b*)

2.2. Резиновые смеси. Резиновая смесь ELASTOSIL® R401/40 S на основе полидиметилсилоксана характеризуется высокой воспроизводимостью физико-механических показателей вулканизатов, что является приоритетом при выборе базовой смеси для оценки эффективности модифицирующих добавок. Изготовлены смеси с введением 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 м. ч. карбонизированной рисовой шелухи и 0.50, 1.0, 2.0, 4.0 м. ч. карбонизированного крахмала в расчете на 100 м. ч. резиновой смеси.

При введении модификаторов в готовые резиновые смеси технологический режим вулканизации не должен существенно меняться. Поэтому оценены вулканизационные характеристики исходной и модифицированных резиновых смесей (табл. 2).

Табл. 2. Вулканизационные характеристики силоксановых резиновых смесей с различным содержанием карбонизированного крахмала и карбонизированной рисовой шелухи**Table 2.** Vulcanization characteristics of siloxane rubber compounds with different contents of carbonized starch and carbonized rice husk

Модификатор	Содержание модификатора, м. ч.	Показатели				
		M_L , дН×м	M_H , дН×м	t_s 1, мин	t_{50} , мин	t_{90} , мин
—	0.00	0.36 ± 0.01	6.77 ± 0.07	0.79 ± 0.01	1.27 ± 0.01	3.74 ± 0.04
Карбонизированный крахмал	0.50	0.38 ± 0.01	6.73 ± 0.07	0.80 ± 0.02	1.24 ± 0.02	2.68 ± 0.03
	1.0	0.37 ± 0.00	6.60 ± 0.07	0.88 ± 0.02	1.35 ± 0.01	2.82 ± 0.03
	2.0	0.36 ± 0.01	6.82 ± 0.07	0.86 ± 0.01	1.33 ± 0.02	2.85 ± 0.03
	4.0	0.37 ± 0.02	7.37 ± 0.07	0.87 ± 0.02	1.38 ± 0.02	3.05 ± 0.03
Карбонизированная рисовая шелуха	1.0	0.32 ± 0.01	6.03 ± 0.06	0.87 ± 0.01	1.38 ± 0.01	3.34 ± 0.03
	2.0	0.37 ± 0.00	6.33 ± 0.06	0.88 ± 0.02	1.36 ± 0.01	3.00 ± 0.03
	3.0	0.33 ± 0.01	6.25 ± 0.06	0.88 ± 0.01	1.35 ± 0.01	3.05 ± 0.03
	4.0	0.38 ± 0.02	6.59 ± 0.07	0.85 ± 0.01	1.31 ± 0.01	2.97 ± 0.03

Можно выделить тенденции некоторых изменений вулканизационных характеристик модифицированных резиновых смесей по сравнению с характеристиками базовой смеси, в частности, увеличение индукционного периода и увеличение скорости вулканизации (t_{90}) при снижении скорости в первом полупериоде (t_{50}). Это, вероятно, связано с хемосорбцией радикалов, образующихся в результате гомолитического расщепления дикумилпероксида, на поверхности частиц, благодаря наличию неспаренного электрона в sp^2 -гибридизированном состоянии атомов углерода графеновой структуры, способного задержать радикал, и/или в доступных дефектах графеновых структур, в которых связи атомов углерода с атомами других элементов обеспечивают химическую активность. При температурном воздействии образовавшиеся связи разрываются, что приводит к резкому увеличению концентрации активных радикалов в матрице и, как следствие, более быстрому завершению процесса. Зафиксированные отклонения вулканизационных характеристик модифицированных смесей незначительны и не требуют изменений параметров технологического режима изготовления вулканизатов, рекомендованных производителем ELASTOSIL® R401/40 S.

2.3. Вулканизаты. Для полученных из резиновых смесей вулканизатов проведены физико-механические испытания. Определены упругопрочностные характеристики вулканизатов до и после термического старения в течение 72 ч при температуре 250 °С (табл. 3). Остаточное удлинение после разрыва образцов до термического старения составляло от 4 до 6 %, что свидетельствует о полноте формирования вулканизационной сетки в матрице.

При увеличении концентрации модификаторов в резиновых смесях прослеживается увеличение твердости вулканизатов. Можно предположить, что увеличение твердости вызвано формированием физической сетки наночастицами, обладающими активной и развитой поверхностью. При увеличении нагрузки материала из-за частиц возникают локальные очаги напряжения, что приводит к разрушению матрицы и, как следствие, снижению прочности на разрыв и относительного удлинения вулканизатов. Однако оба синтезированных продукта (карбонизированные крахмал и рисовая шелуха) проявляют качества термостабилизаторов. Относительное удлинение модифицированных резин после термического старения многократно превышает относительное удлинение образцов без добавок (тепло-

стойкость резин определяют прежде всего по изменению относительного удлинения в результате теплового старения).

Табл. 3. Упругопрочностные характеристики вулканизатов силоксановых резиновых смесей с различным содержанием карбонизированного крахмала и карбонизированной рисовой шелухи

Table 3. Elastic and strength characteristics of vulcanizates of siloxane rubber compounds with different contents of carbonized starch and carbonized rice husk

Модификатор	Содержание модификатора, м. ч.	Показатели до/после термического старения		
		Условная прочность при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Твердость (по Шору А), ед.
—	0.00	9.1 / 1.1	700 / 30	40 / 80
Термостабилизатор ELASTOSIL® AUX H4	3.0 (рекомендуемое производителем)	8.7 / 5.3	690 / 590	42 / 38
Карбонизированный крахмал	0.50	8.7 / 2.5	690 / 210	40 / 68
	1.0	8.8 / 4.1	720 / 470	40 / 38
	2.0	8.5 / 5.1	690 / 570	42 / 38
	4.0	7.6 / 4.2	640 / 480	45 / 38
Карбонизированная рисовая шелуха	1.0	9.0 / 3.2	690 / 400	39 / 34
	2.0	8.6 / 3.3	670 / 470	39 / 30
	3.0	8.5 / 3.4	640 / 490	40 / 33
	4.0	7.6 / 3.4	620 / 480	42 / 33

Сопоставление свойств модифицированных карбонизированным крахмалом и карбонизированной рисовой шелухой вулканизатов после теплового старения показывает, что продукт карбонизации крахмала более эффективно подавляет деструкцию материала при термоокислении. Однако, несмотря на содержание углерода в карбонизированной рисовой шелухе ~28 % (в карбонизированном крахмале оно составляет ~90 % [10]), ее добавление также достаточно эффективно ингибирует термоокислительную деструкцию резины.

Меньшая твердость модифицированных резин после термостарения по сравнению с базовой резиной свидетельствует об отсутствии структурирования, происходящего в результате глубокой деструкции силоксановых цепей вплоть до SiO_2 . Учитывая приведенные выше предположения об участии графеновых структур в процессе вулканизации, можно предположить, что подавление термоокислительной деструкции полимерных цепей в резинах происходит благодаря «захвату» образующихся при расщеплении Si-O-Si связи полимерных радикалов активными центрами дефектов 2D углеродных структур, что препятствует более глубокому разрушению полимерной матрицы. При этом часть активных радикалов может расходоваться на разрушение физической сетки в полимерной матрице, образованной поверхностно активными частицами, что также ослабляет термоокислительную деструкцию материала.

Заключение

На основе проведенных исследований структуры и состава можно предполагать, что продуктом карбонизации рисовой шелухи по методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза является композит углеродных соединений 2D структуры и SiO_2 . Введение добавок карбонизированной рисовой шелухи и карбонизированного крахмала

в резиновую смесь на основе полидиметилсилоксана приводит к существенному улучшению теплостойкости вулканизатов, что подтверждает перспективность и актуальность работы. Некоторые изменения вулканизационных характеристик и подавление деструкции материала при термоокислении, вероятно, связаны с возможностью хемосорбции радикалов на поверхности и в дефектах графеновых структур. Физическая сетка, образованная в полимерной матрице наночастицами, также вносит вклад в теплостойкость полимерных материалов.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Dvornic P.R.* Thermal properties of polysiloxanes // Jones R.G., Ando W., Chojnowski J. (Eds.) *Silicon-Containing Polymers*. Dordrecht: Springer, 2000. P. 185–212. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3939-7_7.
2. *Han R., Li Y., Zhu Q., Niu K.* Research on the preparation and thermal stability of silicone rubber composites: A review // *Compos., Part C: Open Access*. 2022. V. 8. Art. 100249. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100249>.
3. *Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В.* Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям // *Успехи химии*. 2013. Т. 82, № 4. С. 303–332.
4. *Pradhan B., Srivastava S.K.* Synergistic effect of three-dimensional multi-walled carbon nanotube–graphene nanofiller in enhancing the mechanical and thermal properties of high-performance silicone rubber // *Polym. Int.* 2014. V. 63, No 7. P. 1219–1228. <https://doi.org/10.1002/pi.4627>.
5. *Han R., Quan X., Shao Y., Niu K.* Tribological properties of phenyl-silicone rubber composites with nano-CeO₂ and graphene under thermal-oxidative aging // *Appl. Nanosci.* 2020. V. 10, No 7. P. 2129–2138. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01379-x>.
6. *Shimizu T., Kishi R., Kobashi K., Morimoto T., Okazaki T., Yamada T., Hata K.* Improved thermal stability of silicone rubber nanocomposites with low filler content, achieved by well-dispersed carbon nanotubes // *Compos. Commun.* 2020. V. 22. Art. 100482. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100482>.
7. *Li X., Wang Z., Wu L.* Preparation of a silica nanospheres/graphene oxide hybrid and its application in phenolic foams with improved mechanical strengths, friability and flame retardancy // *RSC Adv.* 2015. V. 5, No 121. P. 99907–99913. <https://doi.org/10.1039/c5ra19830e>.
8. *Yang B., Zhang S.-H., Zou Y.-F., Ma W.-S., Huang G.-J., Li M.-D.* Improving the thermal conductivity and mechanical properties of two-component room temperature vulcanized silicone rubber by filling with hydrophobically modified SiO₂-graphene nanohybrids // *Chin. J. Polym. Sci.* 2019. V. 37, No 2. P. 189–196. <https://doi.org/10.1007/s10118-019-2185-4>.
9. *Matin H.H.A., Syafrudin S., Suherman S.* Rice husk waste: Impact on environmental health and potential as biogas // *Kemas*. 2023. V. 18, No 3. P. 431–436. <http://doi.org/10.15294/kemas.v18i3.42467>.
10. *Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S.* New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self-propagating high-temperature synthesis method from biopolymers // *Nanomaterials*. 2022. V. 12, No 4. Art. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>.
11. ГОСТ Р 54547-2011. Резиновые смеси. Определение вулканизационных характеристик с использованием безроторных реометров. М.: Стандартинформ, 2015. 25 с.
12. ГОСТ 270-75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении. М.: Издательство стандартов, 1975. 11 с.

13. ГОСТ 9.024-74. Единая система защиты от коррозии и старения. Резины. Методы испытаний на стойкость к термическому старению. М.: Издательство стандартов, 1986. 11 с.
14. ГОСТ 263-75. Резина. Метод определения твердости по Шору А. М.: Издательство стандартов, 1989. 7 с.
15. Albers P.W., Leich V., Ramirez-Cuesta A.J., Cheng Y., Hönig J., Parker S.F. The characterization of commercial 2D carbons: Graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide // *Mater. Adv.* 2022. V. 3, No 6. P. 2810–2816. <https://doi.org/10.1039/D1MA01023A>.

References

1. Dvornic P.R. Thermal properties of polysiloxanes. In: Jones R.G., Ando W., Chojnowski J. (Eds.) *Silicon-Containing Polymers*. Dordrecht, Springer, 2000. pp. 185–212. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3939-7_7.
2. Han R., Li Y., Zhu Q., Niu K. Research on the preparation and thermal stability of silicone rubber composites: A review. *Compos. Part C: Open Access*, 2022, vol. 8, art. 100249. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2022.100249>.
3. Gerasin V.A., Antipov E.M., Karbushev V.V., Kulichikhin V.G., Karpacheva G.P., Talroze R.V., Kudryavtsev Y.V. New approaches to the development of hybrid nanocomposites: From structural materials to high-tech applications. *Russ. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, no. 4, pp. 303–332. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEH004322>.
4. Pradhan B., Srivastava S.K. Synergistic effect of three-dimensional multi-walled carbon nanotube–graphene nanofiller in enhancing the mechanical and thermal properties of high-performance silicone rubber. *Polym. Int.*, 2014, vol. 63, no. 7, pp. 1219–1228. <https://doi.org/10.1002/pi.4627>.
5. Han R., Quan X., Shao Y., Niu K. Tribological properties of phenyl-silicone rubber composites with nano-CeO₂ and graphene under thermal-oxidative aging. *Appl. Nanosci.*, 2020, vol. 10, no. 7, pp. 2129–2138. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01379-x>.
6. Shimizu T., Kishi R., Kobashi K., Morimoto T., Okazaki T., Yamada T., Hata K. Improved thermal stability of silicone rubber nanocomposites with low filler content, achieved by well-dispersed carbon nanotubes. *Compos. Commun.*, 2020, vol. 22, art. 100482. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100482>.
7. Li X., Wang Z., Wu L. Preparation of a silica nanospheres/graphene oxide hybrid and its application in phenolic foams with improved mechanical strengths, friability and flame retardancy. *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, no. 121, pp. 99907–99913. <https://doi.org/10.1039/c5ra19830e>.
8. Yang B., Zhang S.-H., Zou Y.-F., Ma W.-S., Huang G.-J., Li M.-D. Improving the thermal conductivity and mechanical properties of two-component room temperature vulcanized silicone rubber by filling with hydrophobically modified SiO₂-graphene nanohybrids. *Chin. J. Polym. Sci.*, 2019, vol. 37, no. 2, pp. 189–196. <https://doi.org/10.1007/s10118-019-2185-4>.
9. Matin H.H.A., Syafrudin S., Suherman S. Rice husk waste: Impact on environmental health and potential as biogas. *Kemas*, 2023, vol. 18, no. 3, pp. 431–436. <http://doi.org/10.15294/kemas.v18i3.42467>.
10. Voznyakovskii A., Vozniakovskii A., Kidalov S. New way of synthesis of few-layer graphene nanosheets by the self-propagating high-temperature synthesis method from biopolymers. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12, no. 4, art. 657. <https://doi.org/10.3390/nano12040657>.
11. State Standard R 54547-2011. Rubber compounds. Measurement of vulcanization characteristics using rotorless cure meters. Moscow, Standartinform, 2015. 25 p. (In Russian)
12. State Standard 270-75. Rubber. Method of the determination elastic and tensile stress-strain properties. Moscow, Izd. Stand., 1975. 11 p. (In Russian)
13. State Standard 9.024-74. Unified system of corrosion and ageing protection. Rubbers. Methods of heat ageing stability determination. Moscow, Izd. Stand., 1986. 11 p. (In Russian)
14. State Standard 263-75. Rubber. Method for the determination of Shore A hardness. Moscow, Izd. Stand., 1989. 7 p. (In Russian)

15. Albers P.W., Leich V., Ramirez-Cuesta A.J., Cheng Y., Hönig J., Parker S.F. The characterization of commercial 2D carbons: Graphene, graphene oxide and reduced graphene oxide. *Mater. Adv.*, 2022, vol. 3, no. 6, pp. 2810–2816. <https://doi.org/10.1039/D1MA01023A>.

Информация об авторах

Юлия Валерьевна Французова, научный сотрудник лаборатории силиконовых и фторсиликоновых каучуков, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: julfran@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6794-1919>

Анна Юрьевна Неверовская, кандидат химических наук, старший научный сотрудник сектора наногетерогенных полимерных материалов, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: anna-neverovskaya@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7813-666X>

Александр Петрович Возняковский, доктор химических наук, заведующий сектором наногетерогенных полимерных материалов, Научно-исследовательский институт синтетического каучука имени академика С.В. Лебедева

E-mail: voznep@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5979-3661>

Алексей Александрович Возняковский, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физики кластерных структур отделения твердотельной электроники, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

E-mail: alexey_inform@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6482-172X>

Author Information

Yulia V. Frantsuzova, Researcher, Laboratory of Siloxane and Fluorosiloxane Rubbers, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: julfran@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6794-1919>

Anna Yu. Neverovskaya, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Sector of Nanoheterogeneous Polymer Materials, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: anna-neverovskaya@yandex.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7813-666X>

Alexandr P. Voznyakovskii, Dr. Sci. (Chemistry), Head of Sector of Nanoheterogeneous Polymer Materials, Scientific Research Institute of Synthetic Rubber named after Academician S.V. Lebedev

E-mail: voznep@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5979-3661>

Aleksei A. Vozniakovskii, Cand. Sci. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Physics for Cluster Structures, Department of Solid-State Electronics, Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences

E-mail: alexey_inform@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6482-172X>

Поступила в редакцию 18.06.2025

Принята к публикации 17.08.2025

Received June 18, 2025

Accepted August 17, 2025