

УДК 678.4

А. Ю. Люштык¹, С. Н. Каюшников¹, Ж. С. Шашок², Е. П. Усс²,
О. А. Кротова², А. В. Лешкевич²

¹ОАО «Белшина»

²Белорусский государственный технологический университет

ОСОБЕННОСТИ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ КРЕМНЕКИСЛОТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЯХ НА ОСНОВЕ РАСТВОРНЫХ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

Определены особенности диспергирования кремнекислотных наполнителей, различающихся величиной удельной поверхности по адсорбции, в объеме эластомерных композиций на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков (ДССК). В качестве объектов исследования использовались эластомерные композиции на основе каучуков марок ДССК 2163 и ДССК 2560М27. В качестве каплинг-агента применялся силан марки Х 50-S. Установлено, что природа эластомера оказывает существенное влияние на процесс гидрофобизирования поверхности наполнителя. В смесях на основе маслонаполненного бутадиен-стирольного каучука ДССК 2560М27 с 60,0 мас. ч. кремнекислотного наполнителя по сравнению с композициями на основе ДССК 2163 показатели комплексного динамического модуля больше на 17,1–29,0% в случае наполнителя марки Zeosil-1165MP и на 56,1–66,0% – в случае наполнителя марки Zeosil Premium 200MP. Аналогичные зависимости определены и для композиций с 65,0 мас. ч. кремнекислотного наполнителя (комплексный динамический модуль больше на 62,5–68,9% для смесей с Zeosil-1165MP и на 74,3–84,9% – для смесей с Zeosil Premium 200MP). Выявленный характер изменения процесса диспергирования наполнителя в эластомере может быть обусловлен затруднением протекания процесса гидрофобизирования поверхности кремнезема из-за наличия в объеме каучука масла-наполнителя.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный каучук, кремнекислотный наполнитель, каплинг-агент, диспергирование, комплексный динамический модуль

Для цитирования: Люштык А. Ю., Каюшников С. Н., Шашок Ж. С., Усс Е. П., Кротова О. А., Лешкевич А. В. Особенности диспергирования кремнекислотных наполнителей в эластомерных композициях на основе растворных бутадиен-стирольных каучуков // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). С. 19–25.

A. Yu. Lyushtyk¹, S. N. Kayushnikov¹, Zh. S. Shashok², E. P. Uss²,
O. A. Krotova², A. V. Leshkevich²

¹JSC “Belshina”

²Belarusian State Technological University

FEATURES OF THE DISPERSION OF SILICA FILLERS IN ELASTOMER COMPOSITIONS BASED ON SOLUTIONS STYRENE BUTADIENE RUBBERS

The features of the dispersion of silica fillers, which differ in the size of the specific adsorption surface area, in the volume of elastomer compositions based on solution styrene-butadiene rubbers (DSBR) are determined. Elastomeric compositions based on rubber grades DSSK 2163 and DSSK 2560M27 were used as objects of study. X 50-S silane was used as a coupling agent. It has been established that the nature of the elastomer has a significant effect on the process of hydrophobization of the filler surface. In mixtures based on oil-filled styrene-butadiene rubber DSSK 2560M27 with 60.0 wt. hours of silica filler, in comparison with compositions based on DSSK 2163, the indicators of the complex dynamic modulus are 17.1–29.0% higher in the case of the Zeosil-1165MP filler and by 56.1–66.0% in the case of the filler brand Zeosil Premium 200MP. Similar dependencies were determined for compositions with 65.0 wt. hours of silica filler (the complex dynamic modulus is greater by 62.5–68.9% for mixtures with Zeosil-1165MP and by 74.3–84.9% for mixtures with Zeosil Premium 200MP). The revealed nature of the change in the process of dispersion of the filler in the elastomer may be due to the difficulty in the process of hydrophobization of the silica surface due to the presence of filler oil in the volume of rubber.

Key words: styrene-butadiene rubber, silica filler, coupling agent, dispersion, complex dynamic modulus.

For citation: Lyushtyk A. Yu., Kayushnikov S. N., Shashok Zh. S., Uss E. P., Krotova O. A., Leshkevich A. V. Features of the dispersion of silica fillers in elastomer compositions based on solutions styrene butadiene rubbers. *Proceedings of BSTU, issue 2, Chemical Engineering, Biotechnologies, Geoecology*, 2022, no. 2 (259), pp. 19–25 (In Russian).

Введение. В шинной промышленности применение кремнекислотного наполнителя (ККН) обеспечивает более высокое сопротивление скольжению шин с протектором, содержащим полибутадиен, а также улучшенное сопротивление раздиру и образованию и разрастанию трещин. Изменения в механических и динамических свойствах шинных резин обусловлены взаимодействием наполнителя в эластомерной матрице. Это явление известно как «усиление эластомеров». Усиление эластомеров наполнителями обычно определяется следующими факторами: форма и размер частиц наполнителя, их распределение или диспергирование, явление смачивания наполнителя полимером, адгезия частиц наполнителя к полимеру [1–6]. Определение размера и формы первичных частиц наполнителя является одной из важнейших задач при трактовке явлений усиления, так как усиливающая способность наполнителей непосредственно связана с их дисперсностью [1, 6]. Однако усиливающая способность тонкодисперсных наполнителей не может быть полностью реализована до тех пор, пока не будет достигнуто их равномерное распределение в полимерной среде. Недиспергированные агломераты наполнителя ослабляют резиновую смесь, образуя структурные дефекты и уменьшая концентрацию наполнителя в других участках смеси. Другой важный аспект усиления – смачиваемость. Она является мерой совместимости наполнителя и полимера и сильно влияет на свойства вулканизатов. Эффект усиления зависит также от величины адгезии частиц наполнителя к каучуку при растяжении [1, 6, 7].

Максимальная реализация потенциала силики в качестве высокоактивного наполнителя достигается только при высоких уровнях гомогенности его распределения в них и формировании определенной структуры эластомер – кремнекислотный наполнитель, характеризующейся высокими степенями диспергирования кремнекислотного наполнителя в смеси и уровнями физико-химического взаимодействия на границе раздела наполнитель – эластомер. Гидрофильность поверхности силики и гидрофобность эластомеров вместе с повышенной в сравнении с техническим углеродом прочностью сцепления частиц и агрегатов в агломератах кремнекислотного наполнителя не позволяла использовать его в резиновых смесях в больших дозировках (более 15–20 мас. ч.) [8].

Проблема повышения сродства кремнеземного наполнителя к каучукам и снижения взаимодействия частиц наполнителя друг с другом может решаться путем модификации поверхности диоксида кремния бифункциональными кремнийорганическими соединениями (органосиланами) [1, 9]. Бифункциональные силаны (или

каплинг-агенты) используются в процессе смешения для улучшения технологических свойств за счет образования химической связи между эластомером и кремнеземом [10]. При этом наполнитель лучше диспергируется в среде каучука, вязкость смесей уменьшается. Кроме того, молекулы бифункционального органосилана вступают в реакцию с компонентами вулканизующей системы и макромолекулами каучука, что приводит к возникновению химических связей между поверхностью частиц кремнеземного наполнителя и каучуковой матрицей. Все это значительно улучшает механические свойства резин. В промышленности наиболее используемым связующим агентом для данной цели является бис-(триэтоксисилилпропил)-тетрасульфид (TESPT), известный под названием «Si-69», немецкой фирмы Degussa AG. Молекула вещества состоит из двух триалкоксисилилпропильных групп, связанных с полисульфидом [1, 11–14].

Основная часть. Цель работы – определить особенности диспергирования кремнекислотных наполнителей в резиновых смесях на основе растворных немаслонаполненного и маслонаполненного бутадиен-стирольных каучуков.

Объектом исследования являлись модельные эластомерные композиции на основе бутадиен-стирольных каучуков (ДССК), полученных растворной полимеризацией. ДССК имеют заданную макро- и микроструктуру и содержат сегменты с различной температурой стеклования, что обеспечивает необычный для каучуков общего назначения баланс эксплуатационных свойств (низкие потери на качение при повышенных сцеплении с мокрой дорогой и износостойкости) [15]. В работе применялись каучуки марок ДССК 2163 и маслонаполненный ДССК 2560M27, а также две марки кремнекислотного наполнителя, различающиеся величиной удельной поверхности по адсорбции (табл. 1).

В качестве связующего агента использовался силан марки X 50-S, представляющий собой смесь бифункционального серосодержащего органосилана (бис(триэтоксисилилпропил)тетрасульфид, который наиболее известен под торговой маркой «Si-69» (TESPT)), и технического углерода типа N 330 в соотношении 1:1 по массе.

Таблица 1

Характеристики удельной поверхности ККН

Наименование образца ККН	Удельная поверхность по адсорбции азота, м ² /г	Удельная поверхность по адсорбции ЦТАБ, м ² /г
Zeosil 1165 MP	165	160
Zeosil Premium 200MP	215	200

Количество каплинг-агента, применяемого в рецептах, было рассчитано на основе показателей удельной поверхности по адсорбции ЦТАБ в соответствии с уравнением [16]:

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

где $C_{\text{силана}}$ – дозировка силана, мас. ч.; $S_{\text{ЦТАБ}}$ – удельная поверхность по адсорбции ЦТАБ, м²/г; $C_{\text{ККН}}$ – дозировка кремнекислотного наполнителя, мас. ч.

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

Определение качественных характеристик распределения технического углерода в резиновой смеси осуществлялось на приборе RPA 2000 в течение 3,0 мин при температуре 100°C и различной частоте деформации в соответствии с ASTM D6601-02 [17].

Использование кремнезема в резиновых смесях имеет некоторые недостатки, такие как несовместимость с неполярными эластомерами, плохая дисперсия и распределение в эластомерной матрице и плохое взаимодействие наполнителя и резины [18, 19]. Для преодоления этих ограничений в резиновых смесях применяются серосодержащие силановые связующие агенты. Смешивание кремнезема с силаном в неполярном эластомере включает химическую реакцию (силанизацию). Степень этой реакции оказывает существенное влияние на свойства получаемого композита [20, 21].

Уменьшив взаимодействие наполнитель – наполнитель и повысив взаимодействие наполнитель – эластомер, можно значительно снизить степень структурирования наполнителя и гистерезис в резинах и таким образом сопротивление качению шинной протекторной резины и повысить целостность самой шины. Обычно сниженное

взаимодействие наполнитель – наполнитель или образование его пространственной сетки оценивают по снижению динамических модулей упругости при низкой деформации и высокому динамическому модулю упругости при высокой деформации. Данное явление называется «эффектом Пейна» [1, 6]. Эффект Пейна, или комплексный динамический модуль, рассчитывается на основании разницы модуля эластичности с модулем сдвига [1, 17]. В табл. 2 приведены результаты определения комплексного динамического модуля модельных резиновых смесей.

Из таблицы видно, что при введении кремнекислотных наполнителей в эластомерные композиции на основе маслонаполненного растворного бутадиен-стирольного каучука ДССК 2560М27 взаимодействия наполнитель – наполнитель выше, чем при использовании в качестве эластомерной матрицы каучука ДССК 2163, поскольку комплексный динамический модуль имеет более высокие значения.

Для композиций на основе ДССК 2163 с 60,0 мас. ч. кремнезема Zeosil-1165MP значения комплексного динамического модуля находятся в пределах 200,6–235,2 кПа, а для композиций на основе ДССК 2560М27 значение указанного показателя составляет 270,5–278,0 кПа. Установленный характер изменения свойств обусловлен тем, что наличие масла в объеме эластомера может препятствовать при изготовлении резиновой смеси протеканию процесса гидрофобизирования поверхности наполнителя и тем самым способствовать уменьшению взаимодействия функциональных групп каплинг-агента с реакционноспособными силанольными группами поверхности кремнезема для образования межфазных ковалентных связей [1].

Таблица 2

Комплексный динамический модуль модельных резиновых смесей

Тип кремнекислотного наполнителя	Дозировка наполнителя, мас. ч.	Дозировка силана X 50-S, мас. ч.	Резиновая смесь на основе каучука/ Комплексный динамический модуль, кПа					
			ДССК 2163			ДССК 2560М27		
			1 сут	4 сут	7 сут	1 сут	4 сут	7 сут
Zeosil-1165MP	60	8,5	235,2	257,0	259,2	278,0	299,0	305,3
		10,5	232,4	250,2	254,7	272,2	287,9	299,7
		12,5	209,6	220,6	231,4	270,5	284,5	291,7
Zeosil Premium 200MP	60	10,7	219,9	240,6	258,4	365,1	380,0	392,9
		12,7	217,9	228,8	246,4	361,0	371,1	379,5
		14,7	215,7	220,0	244,1	336,7	359,2	365,7
Zeosil-1165MP	65	9,4	255,9	288,2	291,5	415,8	433,7	453,7
		11,4	239,9	275,4	282,7	405,2	423,5	447,5
		13,4	231,1	251,2	270,3	385,1	401,6	421,6
Zeosil Premium 200MP	65	11,8	285,7	302,4	319,9	515,5	518,4	533,5
		13,8	277,4	298,8	308,7	483,4	484,5	491,7
		15,8	256,3	271,4	300,5	474,4	481,3	492,9

Для композиций на основе ДССК 2163 с 60,0 мас. ч. кремнезема Zeosil-1165MP значения комплексного динамического модуля находятся в пределах 200,6–235,2 кПа, а для композиций на основе ДССК 2560M27 значение указанного показателя составляет 270,5–278,0 кПа. Установленный характер изменения свойств обусловлен тем, что наличие масла в объеме эластомера может препятствовать при изготовлении резиновой смеси протеканию процесса гидрофобизирования поверхности наполнителя и тем самым способствовать уменьшению взаимодействия функциональных групп каплинг-агента с реакционноспособными силанольными группами поверхности кремнезема для образования межфазных ковалентных связей [1].

Повышение дозировки каплинг-агента X 50-S в составе резиновых смесей приводит к улучшению диспергирования кремнезема в эластомерной матрице. В композициях на основе ДССК 2560M27, содержащих кремнекислотный наполнитель в дозировке 60,0 мас. ч. и силан X 50-S в количестве 8,5 мас. ч., значение комплексного динамического модуля (после 4 сут хранения смесей) составляет 250,2 кПа, а при дозировке силана 12,5 мас. ч. указанный показатель равен 220,6 кПа.

Результаты исследований качественных показателей диспергирования кремнекислотного наполнителя в объеме эластомерной матрицы показали, что при применении в составе резиновых смесей более высокодисперсного кремнекислотного наполнителя марки Zeosil Premium 200MP в дозировке 60,0 мас. ч. степень взаимодействия наполнителя – наполнитель в каучуке ДССК 2163 не имеет существенных различий по сравнению с кремнеземом Zeosil-1165MP. В то же время значения комплексного динамического модуля для композиций на основе ДССК 2560M27 при дозировке 60,0 мас. ч. наполнителя Zeosil Premium 200MP выше на 24,5–32,6% по сравнению с композициями, содержащими кремнезем Zeosil-1165MP в равноценной дозировке.

В данном случае выявлены аналогичные зависимости изменения свойств композиций от дозировки связующего агента. С повышением дозировки каплинг-агента с 10,7 мас. ч. до 14,7 мас. ч. степень взаимодействия наполнителя – наполнитель для композиций на основе ДССК 2163 уменьшается с 219,0 кПа до 215,7 кПа, а для композиций на основе ДССК 2560M27 – с 365,1 кПа до 336,7 кПа.

Дозировка кремнекислотного наполнителя оказывает влияние не только на технологические свойства резиновых смесей, но и на эксплуатационные характеристики резин. Установлено, что с увеличением содержания в эластомерной композиции кремнезема до 65,0 мас. ч. значения комплексного динамического модуля

увеличиваются, причем наибольшие значения показателя определены для композиций на основе маслонеполненного каучука ДССК 2560M27. Значения комплексного динамического модуля для резиновых смесей на основе ДССК 2163 с кремнекислотным наполнителем Zeosil-1165MP при различных дозировках силана X 50-S составляют 231,1–255,9 кПа, а для композиций на основе ДССК 2560M27 указанный показатель равен 385,1–415,8 кПа. При этом увеличение дозировки силана X 50-S способствует уменьшению взаимодействий наполнитель – наполнитель на 7,4–10,7% в композициях на основе исследуемых каучуков.

Сравнительный анализ показателей диспергирования кремнекислотного наполнителя марки Zeosil Premium 200MP в эластомерной матрице показал, что увеличение удельной адсорбционной поверхности наполнителя приводит к ухудшению степени распределения кремнезема по сравнению с наполнителем, характеризующимся меньшими значениями удельной поверхности. Выявлено, что значения комплексного динамического модуля для композиций на основе ДССК 2163 с Zeosil Premium 200MP в дозировке 65,0 мас. ч. выше в 1,10–1,12 раза по сравнению с наполнителем Zeosil-1165MP в равнозначной дозировке и в 1,22–1,24 раза для композиций на основе ДССК 2560M27. При этом установлены аналогичные закономерности изменения свойств композиций в зависимости дозировки каплинг-агента, как и для композиций с кремнекислотным наполнителем марки Zeosil-1165MP, т. е. с увеличением времени хранения процесс агломерации повышается, но при более высокой дозировке силана взаимодействия частиц наполнителя ослабляются в большей степени.

Заключение. Таким образом, на основании полученных данных выявлено, что на процесс диспергирования кремнекислотного наполнителя в объеме эластомерной матрицы оказывают влияние как физико-химические свойства кремнезема, его дозировка в резиновой смеси, так и природа эластомера. В композициях на основе маслонеполненного бутадиен-стирольного каучука ДССК 2560M27 с 60,0 мас. ч. кремнезема показатели комплексного динамического модуля больше на 17,1–29,0% в случае наполнителя марки Zeosil-1165MP и на 56,1–66,0% – в случае наполнителя марки Zeosil Premium 200MP по сравнению с композициями на основе ДССК 2163. Аналогичные зависимости определены и для композиций с 65,0 мас. ч. кремнекислотного наполнителя (комплексный динамический модуль больше на 62,5–68,9% для смесей с Zeosil-1165MP и на 74,3–84,9% – для смесей с Zeosil Premium 200MP). Выявленный характер диспергирования наполнителей в объеме эластомерной матрицы обусловлен

наличием масла-наполнителя, что может препятствовать протеканию процесса силикации при изготовлении резиновых смесей.

Данная работа проводилась в рамках выполнения комплексного задания «Разработка научных основ получения и методов исследования эластомерных композиций различного назначения с улучшенным комплексом свойств» Госу-

дарственной программы научных исследований «Материаловедение, новые материалы и технологии» подпрограмма «Многofункциональные и композиционные материалы» НИР 1 «Разработка научных и технологических основ получения эластомерных композиций с кремнекислотными наполнителями для получения изделий с улучшенным комплексом свойств».

Список литературы

1. Гришин Б. С. Теория и практика усиления эластомеров. Состояние и направления развития. Казань: КГНТУ, 2016. 420 с.
2. Шутилин Ю. Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров. Воронеж: Воронеж гос. тех. акад., 2003. 871 с.
3. Donnet J. B. Carbon Black. New York: Marcel Dekker, 1993. 390 p.
4. Roychoudhury A., De P. P. Elastomer-carbon black interaction: influence of elastomer chemical structure and carbon black surface chemistry on bound rubber formation // J. of Applied Polymer Science. 1995. Vol. 55. P. 9–15.
5. Kondyurin A. V., Eliseeva A. Yu., Svistkov A. L. Bound (“glassy”) rubber as a free radical cross-linked rubber layer on a carbon black // Materials. 2018. Vol. 11, no. 10. DOI: 10.3390/ma11101992.
6. Limper A. Mixing of rubber compounds. Munich: Hanser Publishers, 2012. 251 p.
7. Wang M.-J., Wolff S., Donnet J.-B. Filler-elastomer interactions. Part I. Silica surface energies and inter-actions with model compounds // Rubber Chemistry and Technology. 1991. Vol. 64, no. 4. P. 559–576.
8. Каблов В. Ф., Аксёнов В. И. Современные тенденции применения каучуков и наполнителей в рецептуре резин // Промышленное производство и использование эластомеров. 2018. № 3. С. 24–34.
9. Пичугин А. М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. М.: Машиностроение, 2008. 383 с.
10. Sung H. S. Influence of Eco-Friendly Processing Aids on Silica-Based Rubber Composites // Appl. Sci. 2020. Vol. 10. DOI: 10.3390/app10207244.
11. Сугоняко Д. В., Зенитова Л. А. Диоксид кремния как армирующий наполнитель полимерных материалов // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 5. С. 94–100.
12. Kohjiya Sh., Ikeda Yu. Reinforcement of general-purpose grade rubbers by silica generated in situ // Rubber Chemistry and Technology. 2000. Vol. 73. P. 534–550.
13. Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study / F. Vilmin [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. Vol. 118. P. 4056–4071.
14. Choi S.-S., Kim I.-S., Woo C.-S. Influence of TESPT Content on Cross-link Types and Rheological Behaviors of Natural rubber compounds reinforced with Silica // Journal of Applied Polymer Science. 2007. Vol. 106. P. 2753–2758.
15. 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.
16. Mihara S. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction. PhD thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009. 170 p.
17. Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer: ASTM D6601–02 (2008). Взамен ASTM D6601–02 (2002). Введ. 01.06.08. URL: <http://www.astm.org> (дата доступа: 28.03.2022).
18. 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 // Journal of Applied Polymer Science. 2011. Vol. 124, no. 1. P. 19–27.
19. Sung H. Song Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber // Polymers and Polymer Composites. 2020. Vol. 29, no. 9. P. 1422–1429.
20. Reuvekamp L. A., Van Swaaij P. J., Noordermeer J. W. M. Effects of mixing conditions-Reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber // Kautschuk Gummi Kunststoffe. 2002. Vol. 55, no. 1–2. P. 41–47.
21. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds / W. Kaewsakul [et al.] // Rubber Chemistry and Technology. 2012. Vol. 85, no. 2. P. 277–294.

References

1. Grishin B. S. *Teoriya i praktika usileniya elastomerov. Sostoyaniye i napravleniya razvitiya* [Theory and practice of elastomer strengthening. Status and directions of development]. Kazan, KNITU Publ., 2016. 420 p. (In Russian).
2. Shutilin Yu. F. *Spravochnoye posobiye po svoystvam i primeneniyu elastomerov* [Handbook on the properties and use of elastomers]. Voronezh, Voronezhskaya gosudarstvennaya tekhnicheskaya akademiya Publ., 2003. 871 p. (In Russian).
3. Donnet J. B. *Carbon Black*. New York, Marcel Dekker Publ., 1993. 390 p.
4. Roychoudhury A., De P. P. Elastomer-carbon black interaction: influence of elastomer chemical structure and carbon black surface chemistry on bound rubber formation. *J. of Applied Polymer Science*, 1995, vol. 55, pp. 9–15.
5. Kondyurin A. V., Eliseeva A. Yu., Svistkov A. L. Bound (“glassy”) rubber as a free radical cross-linked rubber layer on a carbon black. *Materials*, 2018, vol. 11, no. 10. DOI: 10.3390/ma11101992.
6. Limper A. *Mixing of rubber compounds*. Munich, Hanser Publ., 2012. 251 p.
7. Wang M.-J., Wolff S., Donnet J.-B. Filler-elastomer interactions. Part I. Silica surface energies and inter-actions with model compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 1991, vol. 64, no. 4, pp. 559–576.
8. Kablov V. F., Aksyonov V. I. Modern trends in the use of rubbers and fillers in rubber formulations. *Promyshlennoye proizvodstvo i ispol'zovaniye elastomerov* [Industrial production and use of elastomers], 2018, no. 3, pp. 24–34 (In Russian).
9. Pichugin A. M. *Materialovedcheskiye aspekty sozdaniya shinnykh rezin* [Material Science Aspects of Tire Rubber Creation]. Moscow, Mashinostroyeniye Publ., 2008. 383 p. (In Russian).
10. Sung H. S. Influence of Eco-Friendly Processing Aids on Silica-Based Rubber Composites. *Appl. Sci*, 2020, vol. 10. DOI:10.3390/app10207244.
11. Sugonyako D. V., Zenitova L. A. Silicon dioxide as a reinforcing filler of polymeric materials. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University], 2015, vol. 18, no. 5, pp. 94–100 (In Russian).
12. Kohjiya Sh., Ikeda Yu. Reinforcement of general-purpose grade rubbers by silica generated in situ. *Rubber Chemistry and Technology*, 2000, vol. 73, pp. 534–550.
13. Vilmin F., Bottero I., Travert A., Malicki N., Gaboriaud F., Trivella A., Thibault-Starzyk F. Reactivity of Bis[3-(triethoxysilyl)propyl] Tetrasulfide (TESPT) Silane Coupling Agent over Hydrated Silica: Operando IR Spectroscopy and Chemometrics Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, pp. 4056–4071.
14. Choi S.-S., Kim I.-S., Woo C.-S. Influence of TESPT Content on Cross-link Types and Rheological Behaviors of Natural rubber compounds reinforced with Silica. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, vol. 106, pp. 2753–2758.
15. Kuperman F. E. *Novyye kauchuki dlya shin: rastvornyye kauchuki s povyshennym soderzhaniyem vinil'nykh zven' yev, al'ternativnyye emul'sionnomu BSK. Trans-polimery i sopolimery izoprena i butadiyena* [New rubbers for tires: solution rubbers with a high content of vinyl units, alternative to emulsion SBR. Trans polymers and copolymers of isoprene and butadiene]. Moscow, NIIShP Publ., 2011. 345 p. (In Russian).
16. Mihara S. Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber: New Insight into The Time- And Temperature-Dependence of Silica Rubber Interaction. PhD thesis, University of Twente, Enschede, the Netherlands, 2009. 170 p.
17. ASTM D6601–02 (2008). Standard test method for rubber properties – measurement of cure and after-cure dynamic properties using a rotorless shear rheometer. Available at: <http://www.astm.org> (accessed 28.03.2022).
18. 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. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 124, no. 1, pp. 19–27.
19. Sung H. Song Study on silica-based rubber composites with epoxidized natural rubber and solution styrene butadiene rubber. *Polymers and Polymer Composites*, 2020, vol. 29, no. 9, pp. 1422–1429.
20. Reuvekamp L. A., Van Swaaij P. J., Noordermeer J. W. M. Effects of mixing conditions-Reaction of TESPT silane coupling agent during mixing with silica filler and tire rubber. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 2002, vol. 55, no. 1–2, pp. 41–47.
21. Kaewsakul W., Sahakaro K., Dierkes W. K., Noordermeer J. W. M. Optimization of mixing conditions for silica-reinforced natural rubber tire tread compounds. *Rubber Chemistry and Technology*, 2012, vol. 85, no. 2, pp. 277–294.

Информация об авторах

Люштык Андрей Юрьевич – главный химик, начальник лаборатории. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

Каюшников Сергей Николаевич – кандидат технических наук, начальник инженерно-технического центра. ОАО «Белшина» (213824, г. Бобруйск, ул. Минское шоссе, Республика Беларусь). E-mail: vdv90@mail.ru

Шашок Жанна Станиславовна – доктор технических наук, доцент, профессор кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: shashok@belstu.by

Усс Елена Петровна – кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: uss@belstu.by

Кротова Ольга Александровна – кандидат технических наук, старший преподаватель кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: o.krotova@belstu.by

Лешкевич Анастасия Владимировна – кандидат технических наук, ассистент кафедры полимерных композиционных материалов. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: nastyonke@mail.ru

Information about the authors

Lyushtyk Andrey Yur'yevich – Chief Chemist, Head of the Laboratory. JSC “Belshina” (Minskoye shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: jb133xxxx@gmail.com

Kayushnikov Sergey Nikolayevich – PhD (Engineering), Head of Engineering and Technical Center. JSC “Belshina” (Minskoe shosse str., 213824, Bobruisk, Republic of Belarus). E-mail: vdv90@mail.ru

Shashok Zhanna Stanislavovna – DSc (Engineering), Associate Professor, Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shashok@belstu.by

Uss Elena Petrovna – PhD (Engineering), Assistant Professor, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: uss@belstu.by

Krotova Ol'ga Aleksandrovna – PhD (Engineering), Senior Lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: o.krotova@belstu.by

Liashkevich Anastasiya Vladimirovna – PhD (Engineering), assistant lecturer, the Department of Polymer Composite Materials. The Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nastyonke@mail.ru

Поступила 08.04.2022