

Aleksandra Smejda-Krzewicka\*, Władysław M. Rzymiski\*

## Stosowanie substancji sprzęgającej i krzemionki strącanej w mieszaninach kauczuku butadienowo-styrenowego z butadienowym

Współczesne opony samochodowe powinny charakteryzować się dobrą przyczepnością do oblodzonej (IG) i mokrej (WG) nawierzchni oraz małymi oporami toczenia (RR). Współdecyduje to o bezpieczeństwie jazdy (IG, WG) oraz zużyciu paliwa (RR) przez silnik pojazdu. Stwierdziliśmy, że zastosowanie 4,8–6,4 cz. mas. tetrasiarczku bis(trietoksylilopropylu) jako substancji sprzęgającej (CA) oraz krzemionki strącanej o powierzchni BET = 130 m<sup>2</sup>/g oraz małej ilości sadzy N 234, w poddanej obróbce termomechanicznej (HT) mieszaninie kauczuku butadienowo-styrenowego funkcjonalizowanego w łańcuchu grupami estrowymi lub na końcu łańcucha *N*-metylopirolidone (CF-SBR lub EF-SBR) z kauczukiem butadienowym (BR), prowadzi do wulkanizatów o zwiększonej IG i WG, bez pogorszenia RR. Z punktu widzenia RR, IG, WG oraz innych wskaźników, wulkanizaty mieszanin CF-SBR/BR i EF-SBR/BR, napelnionych krzemionką strącaną aktywowaną za pomocą CA, charakteryzują się korzystniejszym zespołem właściwości niż sporządzone z udziałem standardowego SBR.

Powinno to być brane pod uwagę podczas projektowania składu oraz warunków przetwarzania mieszanek kauczukowych stosowanych do wytwarzania bieżników opon samochodowych.

**Słowa kluczowe:** substancje sprzęgające, krzemionka strącana, funkcjonalizowane kauczuki butadienowo-styrenowe, mieszanki bieżnikowe.

## Use of coupling agent and precipitated silica in blends composed of styrene-butadiene and butadiene rubber

Use of the bis(trietoksylilopropyl)tetrasulfide as coupling agent (CA) in the amount of 3,2–6,4 phr, connected with thermomechanical treatment (HT) of the premixes rubber-fillers-softener-CA, in the elastomer blends of in chain with ester groups (CF-SBR) or with *N*-methylpyrrolidone on the chain end (EF-SBR) functionalized styrene-butadiene with cis-butadiene rubber (BR), filled by precipitated silica (BET = 130 m<sup>2</sup>/g) and smaller amount of carbon black (N 234) leads to materials showing acceptable stress-strain properties and abrasion resistance, improved ice (IG) and wet grip (WG), without increase in rolling resistance (RR). The best results, concerning IG and WG, were obtained for cured CF-SBR/BR and EF-SBR/BR blends, comparing to properties of cured blends containing standard SBR.

This should be taken into account during preparation and processing of the rubber compounds used for the manufacturing of the tires threads.

**Keywords:** coupling agents, precipitated silica, functionalised styrene-butadiene rubber, tread compounds.

\*Politechnika Łódzka,  
Instytut Technologii  
Polimerów i Barwników;  
Stefanowskiego 12/16,  
90-924 Łódź;  
tel.: 608 388 228; 42 631 3207;  
e-mail: aleksandra.smejda-  
krzewicka@p.lodz.pl  
wladyslaw.rzymiski@p.lodz.pl

**Dr inż. Aleksandra Smejda-Krzewicka** – absolwentka Wydziału Chemicznego (2001) oraz Wydziału Organizacji i Zarządzania (2006) Politechniki Łódzkiej. Stopień dr inż. uzyskała w 2008 r. broniąc pracę pt. „Badania właściwości kauczuków funkcjonalizowanych grupami jonogennymi”. Od 2014 r. Prezes Łódzkiego Oddziału Towarzystwa Przetwórców Tworzyw Polimerowych. Pracuje jako adiunkt w Instytucie Technologii Polimerów i Barwników Politechniki Łódzkiej. Specjalność: chemia i technologia elastomerów, w tym sieciowanie kauczuków, struktura sieci przestrzennej, niekonwencjonalne mieszaniny elastomerowe, modyfikacja elastomerów, wyroby gumowe o podwyższonej odporności na palenie. Współautorka ponad 50 publikacji, 11 patentów i 7 zgłoszeń patentowych, promotor pomocniczy 2 prac doktorskich, kierownik lub opiekun ponad 40 prac dyplomowych magisterskich lub inżynierskich.



## 1. Wstęp

W latach 80. XX wieku opracowano i rozpoczęto wdrażanie nowej filozofii „*Green Tire Concept and Technology*“, odniesionej do wymagań stawianych współczesnym oponom samochodowym, zwłaszcza osobowym, por. [1–4]. Zakłada ona, że opony samochodów ciężarowych i osobowych, a zwłaszcza bieżniki tych opon, powinny charakteryzować się możliwie małymi oporami toczenia (ang. *rolling resistance*, RR), a jednocześnie bardzo dobrą przyczepnością do oblodzonej (ang. *ice grip*, IG) i mokrej (ang. *wet grip*, WG) nawierzchni drogi [2–5]. Cechy te są bezpośrednio powiązane z właściwościami lepkoelastycznymi gumy, tj. z histerezą w dość szerokim przedziale (263–333 K) temperatury [4, 6, 7]. Właściwości te współdecydują bowiem o bezpieczeństwie jazdy (im większe IG i WG, tym lepiej) oraz o zużyciu paliwa podczas jazdy (im mniejsze RR, tym mniejsze zużycie paliwa). Według danych firmy Continental z 1999 r. (dane z internetu: „Continental. Produkt – Ökobilanz eines Pkw-Reifens“), samochód osobowy o masie ok. 1250 kg, wyposażony w 4 opony o masie ok. 6,5 kg każda, zużywa:

- 16 % paliwa na pokonanie oporów toczenia opon RR (!!!),
- 36 % na pokonanie oporów powietrza (aerodynamicznych),
- 32 % na pokonanie oporów tarcia mechanizmów napędu pojazdu,
- 16 % na pokonanie oporów związanych ze zmianą szybkości jazdy.

Z doniesień literatury wynika, że rozwiązanie tego bardzo skomplikowanego zadania sprostania wymaganiom stawianym mieszankom oponowym jest możliwe m.in. przez zastosowanie aktywnych napełniaczy krzemionkowych, zwłaszcza krzemionek strąconych, jako podstawowych napełniaczy mieszanek bieżnikowych, niewielkiej ilości sadzy aktywnej i pewnej ilości zmiękczacza – oleju procesowego, wprowadzanych do mieszaniny kauczuku butadienowo-styrenowego (SBR) ze stereoregularnym kauczukiem butadienowym (BR) [8–17].

W celu ograniczenia, a najlepiej wyeliminowania poślizgu makrocząsteczek kauczuku na powierzchni cząstek aktywnej krzemionki, co – obok tarcia cząstek napełniacza w jego aglomeratach oraz tarcia makrocząsteczek w nieuwikłanych splątaniach łańcuchów [6, 7] – współdecyduje o wielkości histerezy podczas odkształceń dynamicznych, zalecane jest stosowanie substancji sprzęgających (ang. *coupling agent*, CA) oraz poddawanie przedmieszek kauczuki-napełniacze-zmiękczacze specjalnej obróbce termomechanicznej (ang. *thermomechanical treatment*, HT) w temperaturze 413–424 K, w mieszarce zamkniętej, w obecności pewnej ilości substancji sprzęgającej. Już w latach 60. XX wieku zaproponowano kilka związków organicznych jako potencjalnych CA [18–29], w tym obecnie

najczęściej stosowany tetraściarczek bis-(trietoksylopropylu)  $(C_2H_5O)_3-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3$ .

Mechanizm działania tego oraz innych CA był badany w wielu ośrodkach [30–33]. Nie wnikając w wiele interesujących aspektów tych badań, należy podkreślić, że podczas obróbki termomechanicznej przedmieszki, w wyniku kondensacji grup etoksylowych  $(-OC_2H_5)$  tego CA z obecnymi na powierzchni krzemionki strąconej grupami hydroksyloowymi  $(HO-Si\leq)$ , połączonej z odszczepieniem  $C_2H_5OH$ , następuje chemiczne powiązanie CA z powierzchnią cząstek krzemionki  $(\geq Si-(CH_2)_3-S_4-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3)$ . Ogrzewanie tak zmodyfikowanego układu prowadzi do rozpadu ugrupowania tetraściarczkowego i utworzenia aktywnych rodników  $\geq Si-(CH_2)_3-S_x^*$ , zdolnych do reakcji z obecną w mieszanke siarką i z wiązaniami podwójnymi  $>C=C<$  makrocząsteczek kauczuku  $(\sim C^*-CH_2-S_x-(CH_2)_3-Si(OC_2H_5)_3)$ . Wynikiem tych reakcji jest chemiczne połączenie makrocząsteczek kauczuku z powierzchnią cząstek krzemionki oraz sieciowanie kauczuku.

Inną metodą zmniejszania histerezy podczas obciążeń dynamicznych gumy w podwyższonej temperaturze, a zatem obniżenia oporów toczenia potencjalnej opony, jest stosowanie SBR funkcjonalizowanego w łańcuchu (CF-SBR) lub na końcu łańcucha (EF-SBR) grupami polarnymi, zdolnymi do oddziaływań z grupami hydroksyloowymi na powierzchni cząstek krzemionki. Podobne efekty osiąga się, stosując kauczuk butadienowo-styrenowy rozpuszczalnikowy (S-SBR) zamiast konwencjonalnego emulsyjnego (E-SBR), a także E-SBR lub BR o specyficznej mikrostrukturze i rozkładzie masy molarnej ich łańcuchów [34–39]. W przypadku S-SBR, poza zwiększeniem oddziaływań na granicy faz kauczuk-krzemionka, jest możliwe ułatwienie sporządzania i przetwarzania mieszanek kauczukowych.

Jak dotąd, nie ma w literaturze wyników badań porównawczych dotyczących wpływu samego napełniacza, napełniacza i CA bez obróbki termomechanicznej, obróbki termomechanicznej przedmieszki, ilości CA oraz typu funkcjonalizacji SBR na właściwości gumy o potencjalnym przeznaczeniu do wytwarzania bieżników opon. Prezentowane w literaturze wyniki są niejednoznaczne, a czasami (tajemnice firm – producentów opon) wręcz sprzeczne [40–43].

Stąd celem naszej pracy było zbadanie wpływu wybranej krzemionki strąconej, krzemionki strąconej i CA bez obróbki termomechanicznej przedmieszki, obróbki termomechanicznej przedmieszki, ilości CA oraz sposobu funkcjonalizacji SBR na właściwości mieszanek i wulkanizatów, istotnych dla wytwarzania potencjalnych bieżników opon.

## 2. Surowce i metodyka pracy

Na podstawie analizy doniesień literatury oraz wyników wcześniej prowadzonych prac własnych [39, 44, 45] do badań zastosowaliśmy:

1. kauczuk butadienowo-styrenowy marki Kralex 1500 (Synthos SA);
2. funkcjonalizowany w łańcuchu kauczuk butadienowo-styrenowy, produkt doświadczalny firmy Synthos SA; emulsyjny terpolimer butadienu, styrenu i akrylanu butylu (60, 20 i 20 % mas. związanych monomerów – według wyników analizy elementarnej; dalej jako **CF-SBR**);
3. kauczuk butadienowo-styrenowy, funkcjonalizowany na jednym końcu łańcuchów za pomocą *N*-metylopirolidonu [cyklo:  $-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)-$ ]; 20 i 80 % mas. związanego styrenu i butadienu – wynik analizy elementarnej), produkt doświadczalny firmy Synthos SA, dalej jako **EF-SBR**;
4. neodymowy kauczuk *cis*-butadienowy marki Synteca 44 (BR, firmy Synthos SA);
5. substancję sprzęgającą (CA) marki Si 69, tj.  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}_4(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  tetrasiarcezek bis(trietoksylilopropylu); ciecz w temperaturze pokojowej, produkt firmy Evonic Industries AG;
6. krzemionkę strącaną marki Ultrasil VN 2 GR o powierzchni właściwej BET = 130 m<sup>2</sup>/g oraz sadzę aktywną typu N234 jako napełniacze;
7. poli(glikol etylenowy) marki PEG 4000S jako aktywnator i dyspergator krzemionki.

Inne składniki mieszanek kauczukowych: *N*-*tert*-butylo-2-benzotiazylsulfenamid (TBBS), *N,N'*-difenyloguanidyna (DPG) – przyśpieszacze wulkanizacji; *N*-(1,3-dimetylobutylo)-*N'*-fenylo-*p*-fenylenodiamina (6PPD) – przeciwutleniacz; stearyna, ZnO, siarka mielona oraz olej procesowy Quantilus 50 jako zmiękczacze, były produktami o jakości dla przemysłu gumowego.

Mieszanki kauczukowe sporządzano metodą przedmieszek za pomocą walcarki laboratoryjnej o walcach 200 × 400 mm chłodzonych wodą. Po sporządzeniu mieszanki przechowywano co najmniej 24 h w temperaturze pokojowej.

Sprzęganie krzemionki z CA w przedmieszkach (obróbka termomechaniczna HT) trwało 6 min w mikromieszarce urządzenia Plasti-Corder o pojemności komory 70 cm<sup>3</sup>, przy regulowanej szybkości obrotowej rotorów 30–45 obr./min i regulowanej za pomocą oleju obiegowego temperaturze komory i wsadu w zakresie 408–418 K, por. [8, 44, 45].

Zdolność mieszanek do wulkanizacji w  $T = 433$  K oraz wybrane parametry charakteryzujące ten proces (minimalny moment skrętny  $L_{\min}$  – miara lepkości mieszanki) oraz czas podwulkanizacji  $t_{02}$  i wulkanizacji  $t_{\text{wulk}}$  oznaczano za pomocą wulkametry typu WG-02 z oscylującym rotorem, zgodnie z PN-ISO 3417:1994. Wulkanizację mieszanek w  $T = 433$  K prowadzono w formach, w prasie hydraulicznej, w czasie wyznaczonym na podstawie krzywych wulkametrycznych.

Naprężenie przy wydłużeniu względnym 100 % ( $S_{e100}$ ), wydłużenie względne przy zerwaniu ( $E_b$ ) oraz wytrzymałość na rozciąganie ( $TS_b$ ) oznaczano za pomocą zrywarki Zwick, model 1435, zgodnie z PN-ISO

37:2007. Odporność wulkanizatów na ścieranie oceniano na podstawie wskaźnika ARI (ang. *Abrasion Resistance Index*), wyznaczanego wg PN-ISO 4649:1999. Większa wartość ARI oznacza lepszą odporność badanego materiału na ścieranie. Pęcznienie równowagowe w toluenie ( $Q_v^T$  – miara stopnia usieciowania) wyznaczono w sposób od wielu lat stosowany w naszym Instytucie, a twardość H °Sh A według podmiotowej normy.

Właściwości wulkanizatów w warunkach obciążeń dynamicznych oznaczono za pomocą aparatu Metravib DMA+450 Dynamic Mechanical Analyser (Laboratorium Badawcze firmy Synthos SA). Próbki wulkanizatu o grubości 2 mm były poddawane ścinaniu o składowej odkształcenia ±3 % i częstotliwości odkształceń 10 Hz, w  $T = 193$ – $353$  K, przy szybkości przyrostu temperatury 2,5 K/min. Oznaczono: tangens kąta stratności dynamicznej w temperaturze  $-10$  °C,  $0$  °C oraz  $+60$  °C, czyli odpowiednio w  $T = 263$ ,  $273$  oraz  $333$  K (dalej, podobnie jak pracach innych autorów w tym obszarze wiedzy, oznaczane jako  $\text{tg } \delta_{(-10)}$ ,  $\text{tg } \delta_{(0)}$ ,  $\text{tg } \delta_{(60)}$ ). Wielkości te są odpowiednio względną miarą przyczepności gumy do oblodzonej (IC) lub mokrej (WG) nawierzchni oraz oporów toczenia (RR). Większe wartości  $\text{tg } \delta_{(-10)}$  i  $\text{tg } \delta_{(0)}$  oznaczają lepszą przyczepność do oblodzonej lub mokrej nawierzchni drogi, a większa wartość  $\text{tg } \delta_{(60)}$  – to większe opory toczenia por. [1, 3, 5, 44]. Powtarzalność tych oznaczeń wynosi ok. 5 %.

### 3. Wyniki badań i dyskusja

Praca obejmowała trzy etapy, wynikające kolejno z postawionych celów. Na pierwszym etapie zbadaliśmy wpływ samych napełniaczy (seria N) bez substancji sprzęgającej, następnie napełniaczy i substancji sprzęgającej, ale bez obróbki termomechanicznej (seria N/CA) oraz wpływ dodatkowej obróbki termomechanicznej (HT) przedmieszki kauczuki-napełniacze-zmiękczacze-substancja sprzęgająca (seria N/CA/HT), na właściwości mieszanek i wulkanizatów zawierających funkcjonalizowany w łańcuchu kauczuk butadienowo-styrenowy i butadienowy. Skład mieszanek oraz wybrane właściwości mieszanek i wulkanizatów zestawiono w Tab. 1.

Zgodnie z oczekiwaniem, dopiero wprowadzenie aktywnych napełniaczy umożliwiło uzyskanie wulkanizatu o akceptowalnych technicznie właściwościach, por. serie O (bez napełniaczy) i N. Zastosowanie CA (ciecz) wyraźnie zmniejszyło lepkość napełnionych mieszanek, co ułatwiało ich przetwarzanie, ale nieco skracało czas podwulkanizacji. Wulkanizaty N/CA i N/CA/HT charakteryzowały się znacznie lepszą odpornością na ścieranie (ARI), większą wytrzymałością na rozciąganie oraz większym stopniem usieciowania niż wulkanizaty bez napełniaczy (O) lub zawierające tylko napełniacze (N). Związane jest to z reakcjami grup  $-\text{OC}_2\text{H}_5$  CA z grupami HO-Si $\leq$  na powierzchni krzemionki strącanej, rozpadem ugrupowań tetrasiarcezkowych CA podczas

ogrzewania z utworzeniem rodników  $\sim\text{Si-O}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_x^*$ , a następnie reakcjami tych rodników z wiązaniami podwójnymi makrocząsteczek elastomerów. Na podkreślenie zasługuje wyraźnie korzystny wpływ współdziałania CA i krzemionki na znaczące zwiększenie przyczepności do oblodzonej i mokrej nawierzchni (IG i WG), por. serie N, N/CA oraz N/CA/HT (Rys. 1). Jedynym, ale godnym uwagi następstwem specjalnej obróbki termomechanicznej (HT) było widoczne obniżenie oporów toczenia (RR), co jednak wymagało przeprowadzenia dodatko-

wej operacji technologicznej i zużycia energii. Warto wspomnieć, że w naszej wcześniejszej pracy [44] jakościowo jednakowe zjawiska zaobserwowaliśmy w przypadku mieszanek i wulkanizatów mieszaniny SBR/BR o porównywalnym udziale kauczuków i innych jej składników. Oznacza to, że jednoczesne działanie napełniaczy, CA oraz obróbka termomechaniczna mieszaniny kauczuki-napełniacze-zmiękcacz-CA umożliwia wytwarzanie wulkanizatów przydatnych do stosowania w bieżnikach opon.

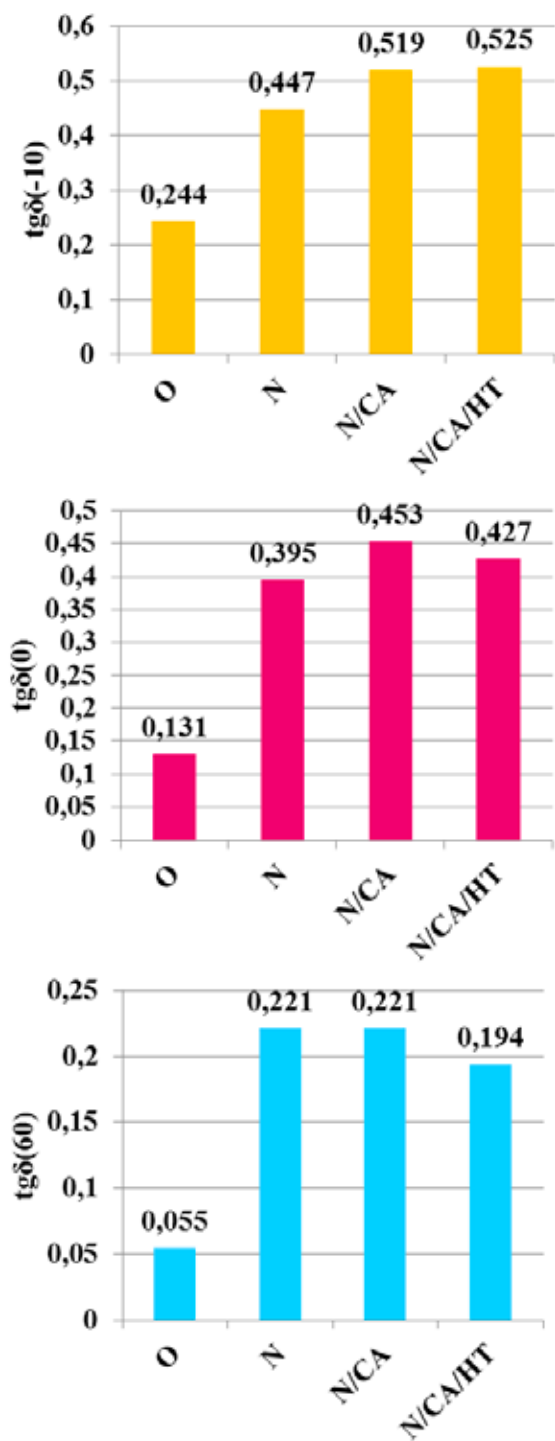
**Tabela 1.** Skład (cz. mas.) oraz wybrane właściwości mieszanek i wulkanizatów zawierających funkcjonalizowany w łańcuchu kauczuk butadienowo-styrenowy (CF-SBR) i butadienowy (BR); O: bez napełniaczy; N: z napełniaczami bez CA; N/CA: z napełniaczami i substancją sprzęgającą (CA), ale bez obróbki termomechanicznej; N/CA/HT: z napełniaczami, substancją sprzęgającą oraz obróbką termomechaniczną przedmieszki

**Table 1.** Composition (phr) and properties of uncured and cured compounds containing in-chain functionalized styrene-butadiene rubber (CF-SBR) and butadiene rubber (BR); O – no fillers; N – with fillers; N/CA – with fillers and coupling agent (CA), but without thermomechanical treatment; N/CA/HT – with fillers, coupling agent and thermomechanical treatment of the premix

Składnik	Symbol			
	O	N	N/CA	N/CA/HT
CF-SBR	75,0	75,0	75,0	75,0
BR	25,0	25,0	25,0	25,0
Stearyna	2,0	2,0	2,0	2,0
ZnO	3,0	3,0	3,0	3,0
Przeciwutleniacz 6PPD	2,0	2,0	2,0	2,0
Przyspieszacz TBBS	1,7	1,7	1,7	1,7
Przyspieszacz DPG	2,0	2,0	2,0	2,0
Siarka	1,5	1,5	1,5	1,5
Krzemionka Ultrasil VN2 GR	–	80,0	80,0	80,0
Sadza N234	–	10,0	10,0	10,0
PEG 4000S	–	2,6	2,6	2,6
Olej Quantilus 50 TAED	–	37,5	37,5	37,5
Si69 (CA)	–	–	6,4	6,4
<b>Razem</b>	<b>112,2</b>	<b>242,3</b>	<b>248,7</b>	<b>248,7</b>
<b>Właściwości mieszanek i wulkanizatów</b>				
$L_{\min}$ , dNm	4,0	23,6	14,7	15,8
$t_{02}$ , min	5,1	3,8	3,1	3,7
$t_{\text{wulk.}}$ , min	15	15	15	15
$S_{e100}$ , MPa	1,1	2,0	2,9	2,9
$TS_b$ , MPa	1,8	15,3	18,7	19,9
$E_b$ , %	235	585	380	360
$H$ , °Sh A	44	54	56	46
ARI	19,5	52	127	117
$Q_v^T$ , ml/ml kauczuku	4,14	3,45	2,39	2,33
$\text{tg } \delta_{(-10)}$	0,244	0,447	0,519	0,525
$\text{tg } \delta_{(0)}$	0,131	0,395	0,453	0,427
$\text{tg } \delta_{(60)}$	0,055	0,221	0,221	0,194

Symbol:  $L_{\min}$  – minimalny moment wulkametryczny;  $t_{02}$  – czas podwulkanizacji;  $t_{\text{wulk.}}$  – czas wulkanizacji;  $S_{e100}$  – naprężenie przy wydłużeniu 100 %;  $TS_b$  – wytrzymałość na rozciąganie;  $E_b$  – wydłużenie względne przy zerwaniu;  $H$  – twardość; ARI – odporność na ścieranie;  $Q_v^T$  – pęcznienie objęściowe w toluenie;  $\text{tg } \delta_{(-10)}$ ;  $\text{tg } \delta_{(0)}$ ;  $\text{tg } \delta_{(60)}$  – tangens kąta stratności dynamicznej w temperaturze 263, 273 lub 333 K – miara odpowiednio przyczepności do oblodzonej (IG) lub mokrej (WG) nawierzchni oraz oporów toczenia (RR)

Symbols:  $L_{\min}$  – minimal vulcanometric torque;  $t_{02}$  – scorch time;  $t_{\text{wulk.}}$  – vulcanisation time;  $S_{e100}$  – stress at 100 % elongation;  $TS_b$  – tensile strength at break;  $E_b$  – elongation at break;  $H$  – hardness; ARI – abrasion resistance index;  $Q_v^T$  – volume swelling in toluene;  $\text{tg } \delta_{(-10)}$ ;  $\text{tg } \delta_{(0)}$ ;  $\text{tg } \delta_{(60)}$  – loss tangent at 263, 273 or 333 K – respectively: characteristic of ice grip (IG), wet grip (WG) and rolling resistance (RR)



**Rys. 1.** Wpływ składu mieszanki na wartości charakteryzujące przyczepność do oblodzonej i mokrej nawierzchni oraz opory toczenia wulkanizatów; O – bez napelniaczy; N – z krzemionką i sadzą; N/CA – z napelniaczami i substancją sprzęgającą; N/CA/HT – z napelniaczami, substancją sprzęgającą i obróbką termomechaniczną przedmieszki

**Fig. 1.** Effect of compound composition on the parameters characterizing ice grip  $tg\delta_{(-10)}$ , wet grip  $tg\delta_{(0)}$ , and rolling resistance  $tg\delta_{(60)}$  of cured samples; O – no fillers, N – with fillers; N/CA – with fillers and coupling agent; N/CA/HT – with fillers, coupling agent and thermomechanical treatment of the premix

Kolejnym, trzecim etapem pracy były badania wpływu ilości CA, wprowadzonego do przedmieszki poddawanej obróbce termomechanicznej, na właściwości mieszanek i wulkanizatów (Tab. 2). Mieszanki zawierały takie same składniki jak w poprzedniej serii, przy zawartości CA = –8,0 cz. mas. Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono, że CA skraca czas podwulkanizacji, wyraźnie obniża lepkość mieszanek (CA jest cieczą w temperaturze otoczenia) oraz osiągnięty stopień usieciowania, ale jednocześnie prowadzi do otrzymania wulkanizatów o znacznie większej wytrzymałości na rozciąganie i wyraźnie lepszej odporności na ścieranie. Z punktu widzenia przyczepności do oblodzonej i mokrej nawierzchni zaobserwowano korzystne efekty współdziałania CA z krzemionką (wyraźna poprawa przyczepności do oblodzonej i mokrej nawierzchni), przy akceptowalnej wartości oporów toczenia. Optymalna zawartość CA w badanych mieszankach wynosiła 4,8–6,4 cz. mas., ponieważ zastosowanie większej ilości prowadziło wprawdzie do wyraźnego zmniejszenia oporów toczenia i zdecydowanej poprawy odporności na ścieranie, ale nieco pogarszało przyczepność do oblodzonej i mokrej nawierzchni.

**Tabela 2.** Wpływ ilości substancji sprzęgającej (CA) na właściwości mieszanek i wulkanizatów zawierających funkcjonalizowany w łańcuchu kauczuk butadienowo-styrenowy (CF-SBR) i butadienowy (BR); skład mieszanek jak w Tab. 1, kolumna 2; przedmieszki po obróbce termomechanicznej

**Table 2.** Effect of coupling agent amount (CA) on the properties of uncured and cured compounds containing in-chain functionalized styrene-butadiene rubber (CF-SBR) and butadiene rubber (BR); mix composition as in Table 1, column 2; premixes after thermomechanical treatment

Zawartość CA, cz. mas.	0	3,2	4,8	6,4	8,0
$L_{min}$ , dNm	23,6	10,4	11,1	10,0	10,5
$t_{02}$ , min	3,8	2,9	2,7	2,8	2,5
$t_{wulk}$ , min	15	15	15	15	15
$S_{e100}$ , MPa	2,0	2,6	3,7	3,4	5,3
$TS_B$ , MPa	15,3	23,0	21,8	24,3	19,9
$E_B$ , %	585	475	370	405	275
$H$ , °Sh A	54	50	54	57	58
ARI	52	67,5	83,5	84,5	102
$Q_v^T$ , ml/ml kauczuku	3,45	4,52	4,38	4,46	3,66
$tg\delta_{(-10)}$	0,447	0,692	0,669	0,716	0,667
$tg\delta_{(0)}$	0,395	0,551	0,529	0,564	0,517
$tg\delta_{(60)}$	0,221	0,244	0,239	0,234	0,193

Znaczenie symboli: patrz Tabela 1; symbols explanation: see Table 1.

Ostatnim etapem było zbadanie wpływu sposobu funkcjonalizacji SBR na właściwości mieszanek i wul-

kanizatów zawierających stałą ilość CA, poddanych obróbce termomechanicznej na etapie przedmieszek. W Tabeli 3 zestawiono wyniki oznaczeń właściwości mieszanek i wulkanizatów uzyskanych z mieszanin BR z konwencjonalnym SBR (seria SBR), BR z SBR funkcjonalizowanym w łańcuchu (seria CF-SBR) lub BR z SBR funkcjonalizowanym na końcu łańcucha (seria EF-SBR), przy proporcji SBR : BR = 3 : 1 i takiej samej zawartości innych składników, por. Tab. 1.

**Tabela 3.** Wpływ sposobu funkcjonalizacji kauczuku na wybrane właściwości mieszanek i wulkanizatów zawierających konwencjonalny (SBR), funkcjonalizowany w łańcuchu (CF-SBR) lub na końcu łańcucha (EF-SBR) kauczuk butadienowo-styrenowy oraz kauczuk butadienowy (BR); SBR/BR = 75/25 mas.; skład mieszanek jak w Tab. 1, kolumna 2; przedmieszki po obróbce termomechanicznej w obecności 6,4 cz. mas. CA

**Table 3.** Influence of styrene-butadiene rubber functionalization (in-chain: CF-SBR) or in chain end (EF-SBR) on the properties of uncured and cured compounds containing SBR and butadiene rubber (75/25 by wt.); compounds composition as in Tab. 1, column 2; premixes after thermomechanical treatment in the presence of coupling agent (6,4 phr)

Właściwość	Rodzaj kauczuku		
	SBR/BR	CF-SBR/BR	EF-SBR/BR
$L_{min}$ , dNm	14,3	10,0	11,8
$t_{O_2}$ , min	2,8	2,8	3,2
$t_{wulk}$ , min	15	15	15
$S_{e100}$ , MPa	2,8	3,4	2,7
$TS_b$ , MPa	19,7	24,3	14,7
$E_b$ , %	340	405	305
$H$ , °Sh A	59	57	45
ARI	126	84,5	63,5
$Q_v^T$ , ml/ml kauczuku	2,12	4,46	4,88
$tg \delta_{(-10)}$	0,483	0,716	0,868
$tg \delta_{(0)}$	0,372	0,564	0,606
$tg \delta_{(60)}$	0,152	0,234	0,166

Znaczenie symboli: patrz Tabela 1; symbols explanation: see Table 1

Mieszanki sporządzone z udziałem tych kauczuków charakteryzowały się podobną podatnością na sieciowanie, ale właściwości wulkanizatów, czego należało oczekiwać, były odmienne. Największy stopień usieciowania i odporność na ścieranie wykazywały wulkanizaty serii SBR. Wulkanizaty CF-SBR/BR lub EF-SBR/BR, w porównaniu z wulkanizatami zawierającymi konwencjonalny SBR, charakteryzowały się wprawdzie mniejszym

stopniem usieciowania i gorszą odpornością na ścieranie, ale miały wyraźnie zwiększoną przyczepność do oblodzonej i mokrej nawierzchni, przy akceptowalnej wartości oporów toczenia. Najkorzystniejsze wyniki przyczepności do oblodzonej i mokrej nawierzchni oraz obniżonych oporach toczenia uzyskano dla wulkanizatów mieszanin zawierających kauczuk butadienowo-styrenowy funkcjonalizowany na końcu jego makrocząstek, tj. EF-SBR/BR, Tab. 3.

Wyniki naszych badań są jakościowo zgodne z doniesieniami literatury, a dalszą poprawę właściwości wulkanizatów CF-SBR/BR i EF-SBR/BR można zapewne uzyskać, zmieniając stopień usieciowania kauczuków w tych mieszaninach. Oddzielnym i wymagającym dalszych badań zagadnieniem jest także wpływ ilości CA na właściwości mieszanek i wulkanizatów zawierających krzemionkę o innej aktywności, w tym relacja zawartości CA z liczbą grup HO-Si<sub>n</sub> na powierzchni jej cząstek oraz stopień podstawienia tych grup przez reszty CA, a ponadto osiągnięty stopień deaglomeracji i zdyspergowania cząstek napełniaczy w ośrodku elastomerowym.

## 4. Podsumowanie

Wyniki naszych badań są kolejnym dowodem na znany fakt, że nie ma takiego składu mieszanki, zawierającej nawet najstarszej wybrany kauczuk lub kauczuki oraz wszystkie inne składniki, który umożliwiłaby wytwarzanie usieciowanego produktu i finalnego wyrobu charakteryzującego się jednocześnie wszystkimi najlepszymi właściwościami, a ponadto akceptowalną ceną zastosowanych składników oraz akceptowalnymi kosztami wytwarzania, przetwarzania i wulkanizacji. Wynika stąd konieczność kompromisu, z uwzględnieniem tych właściwości produktu finalnego, które są najważniejsze oraz niezbędne podczas stosowania i użytkowania wyrobu w zróżnicowanych warunkach temperatury, obciążenia i środowiska.

Odnosi się to w szczególności do składu i warunków przetwarzania mieszanek kauczukowych stosowanych do wytwarzania bieżników opon samochodowych.

## Literatura

1. Rauline R. (Michelin Group): EP 0501227A1 (1992).
2. Dow Corning: „Technology breakthrough leads to greener, safer motoring“, <http://www.dowcorning.com>; nr: 01-3108A-01 (2010).]
3. Flanigan C.M., Beyer L., Klekamp D., Rohweder D.: *Rubber World* 2012, 243(2), 18.
4. 4<sup>th</sup> Dresden Workshop “Green” Tire Concept; May 6, 2011: [tu.dresden.de/die\\_tu\\_drei](http://tu.dresden.de/die_tu_drei).
5. Chakraborty S., Shah D.: *Rubber World* 2013, 244(9), 37.
6. Rzymiski W.M., Krause K.-H., Jentsch J.: *Plaste u. Kautschuk* 1991, 38, 193.

7. Rzymiski W.M.: *Polimery* 1991, **36**, 409.
8. Job K.A.: *Rubber World* 2014, **245**(3), 27.
9. Wagner M.P.: *Rubber Chem. Technol.* 1976, **49**, 703; *Rubber Chem. Technol.* 1977, **50**, 356; *Elastomerics* 1981(8), 40.
10. Nakamura M.: *Tire Technol. Intern. Annual Edition* 1999, 14.
11. Sarkawi S.S.: *Rubber World* 2012, **243**(11), 26.
12. Martin J.J., Okel T.: *Rubber World* 2013, **244**(11), 19.
13. Lei Wang, Suhe Zhao: *J. Appl. Polymer Sci.* 2010, **118**, 338.
14. Morris M.D., Al Th.: *Rubber World* 2010, **241**(2), 15.
15. Timothy A. Okel: *Rubber World* 2011, **242**(9), 30.
16. Wang K., Kutsovsky Y., Zhang P., Mehos G., Murphy L.J., Mahmud K.: *Kautschuk, Gummi Kunstst.* 2002, **55**(1–2), 33.
17. Ren H., Qu Y., Zhao A.: *Chinese J. Chem. Eng.* 2006, **14**(1), 93.
18. Joshi P.G., Cruse R.W., Pickwell R.J., Weller K.J., Hofstetter M.H., Pohl E., Stout M.F., Osterholtz F.D.: *Rubber @ Plastics News* 2002, **9**(9), 38.
19. Kim K.-J., White J.L.: *Composite Interfaces* 2002, **9**(6), 541.
20. Pengdhorn Sae-oui, Sirishna Ch., Thepsuwan U., Hattapanit K.: *Europ. Polymer J.* 2006, **42**(3), 479.
21. Hartshorn Ch.: *Tire Technol. Intern. Annual Edition* 2007, 74.
22. Klockmann O., Friehtmelt R.: *Tire Technol. Intern. Annual Edition* 2007, 94.
23. Hasse A., Klockmann O.: *Rubber, Fibres, Plastics* 2008, **3**(1), 22.
24. Jiang P., Kounavis J., Alfonso J., Sloan W., Pohl E., Stout M.: *Rubber World* 2009, **240**(9), 40.
25. Gerster M., Fagouri C., Peregi E.: *Tire Sci. Technol.* 2010, **38**(1), 80.
26. Jae Young Ko, Prakashan K.U.A.: *J. Elastomers and Plastics* 2012, **44**(6), 549.
27. Blume A., Fähr J., Morisse C.: *Rubber World* 2012, **243**(9), 24.
28. Monthey S., Nienaber J., Saewe M.: *Rubber World* 2014, **245**(2), 15.
29. Kaewasakul W., Sahakaro K., Dierkes W.K., Noordermeer W.M.: *Kautschuk, Gummi Kunstst.* 2014, **67**(5), 33; *Polymer Engineering & Science* 2015, **55**(4), 836.
30. Arrighi V., McEwen I., Quian H., Serrano Prieto M.B.: *Polymer* 2003, **44**, 6259.
31. Zhang Z.T., Balard H., Donnet J.-B.: *Kautschuk, Gummi Kunstst.* 2004, **57**, 587.
32. Qu L., Yu G., Xie X., Wang L., Zhao Q.: *Polymer Composites* 2013, **34**, 1575.
33. Miyatake K., Ohama S., Kawahara Y., Urano A., Kimura A.: *Sci Technol. Rev.* 2007(13), 21.
34. Groß Th.: *Tire Technol. Intern. Annual Edition* 2007, 120.
35. Agrawal S.L., Parmar B.S.: *Tire Technol. Intern. Annual Edition* 2011, 54.
36. Hardy D., Steinhäuser N., Gross Th.: *Tire Technol. Intern. Annual Edition* 2011, 96.
37. Redaktion: *Rubber Review* 2015, 24; [www.rubber.pl](http://www.rubber.pl)
38. Kloppenburg H., Gross Th., Hardy D.: *Rubber* 2013, **24**(9), 24.
39. Smejda-Krzewicka A., Rzymiski W.M.: *Funkcjonalizowane kauczuki butadienowo-styrenowe i ich zastosowanie*, str. 190–194 w: Steller R., Żuchowska D. (red.): *Modyfikacja Polimerów. Stan i perspektywy w roku 2013*, Tempo s. c., Wrocław 2013, 519 s.
40. Reuekamp L.A.E.M., ten Brinke J.W., van Swaaij P.J., Noordermeer J.W.M.: *Kautschuk, Gummi Kunstst.* 2002, **55**(1–2), 41; *Rubber Chem. Technol.* 2002, **75**, 187.
41. Ten Brinke J.W., Debnath S.C., Reuekamp L.A., Reuekamp L.A.E.M., Noordermeer J.W.M.: *Composites Sci. Technol.* 2003, **63**, 1165.
42. Hidehiko Dohi, Shin Horiuchi: *Langmuir* 2007, **23**(24), 12344.
43. Blume A., El-Roz M., Thibault-Starzyk T.: *Kautschuk, Gummi Kunstst.* 2013, **66**(10), 63.
44. 555. Rzymiski W. M., Smejda-Krzewicka A., Rogoża J., Ochendusko A.: „Einfluss von ausgewählten Silika-Füllstoffen auf die Eigenschaften von Mischungen und Vulkanisaten der Kautschukverschnitte”, referat sekcyjny: <Internationale Wissenschaftliche Tagung „PolyMerTec<sup>14</sup>“ gemeinsam mit dem 14. Problemseminar „Deformation und Bruchverhalten von Kunststoffen“>, Merseburg 25–27. Juni 2014. *Tagungsband (płyta CD)*; s. 113–120.
45. Rzymiski W. M., Smejda-Krzewicka A.: „Über die Mitwirkung des Kopplungsmittels und Silika-Füllstoffes in den funktionalisierten Butadien-Styren-Kautschuk enthaltenden Elastomerverschnitten“, referat sekcyjny V 3.1: <24. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren „Technomer 2015“>, Chemnitz, 12. und 13. November 2015. *Tagungsband (CD-ROM): Elastomertechnik V3.1*, s. 1–8.