

Robert Bosch

Rubber Nano Products (Pty) Ltd,
Port Elizabeth, Republika Południowej Afryki
rubbernano.co.za
e-mail: robert@rubbernano.co.za

Nowatorski aktywator jako zamiennik DPG poprawiający właściwości fizykomechaniczne wulkanizatów

W niniejszym artykule przedstawiono właściwości nowego aktywatora działającego jak ciecz jonowa, opartego na technologii ACTIV8, opracowanej przez firmę Rubber Nano Products (Pty) Ltd, jako zamiennika przyspieszacza – 1,3-difenyloguanidyny (DPG) i jako dodatku sieciującego. Nowatorski aktywator charakteryzuje się dobrym czasem sieciowania, a jednocześnie wykazuje bezpieczeństwo podwulkanizacji oraz powiększoną wydajność przyspieszacza oraz stwarza możliwość zmniejszenia zawartości tlenku cynku. W niniejszym artykule skupiono się na zamienniku DPG dla branży oponiarskiej oraz taśm przenośnikowych w przemyśle gumowym. Badania te są prowadzone na dwóch mieszankach gumowych zawierających kauczuk naturalny (NR) napełniony sadzą oraz kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) o wysokiej zawartości silanizowanej krzemionki. Oceniono wpływ zmiennej zawartości tlenku cynku, dodatku krzemionki, usuwania DPG, dodawania PREMIX ACTI8 (zamiennik DPG) na parametry sieciowania i właściwości mechaniczne materiałów. Dodatek PREMIX ACTI8 wpływa na zachowanie lub nawet poprawę właściwości dynamicznych wulkanizatów.

Słowa kluczowe: zamiennik DPG, aktywator, PREMIX ACTI 8, ACTIV, właściwości dynamiczne.

Novel Activator for DPG replacement and property improvement

This paper demonstrates the properties of a novel ionic liquid activator [based on ACTIV8 technology developed by Rubber Nano Products (Pty) Ltd] as a DPG (1,3-diphenylguanidine) replacement and curing additive. The novel activator shows good cure time yet demonstrates scorch safety and higher accelerator efficiency and possibility to reduce the content of zinc oxide. This paper will focus on the DPG replacement for tyre and conveyor belt segments in rubber manufacturing. This study is conducted on two main rubber compounds, a carbon black filled NR and a highly silica filled SBR which has been silanized.

The different effects of varying zinc oxide content, addition of extra silica, removal of DPG content, addition of the DPG replacements PREMIX ACTI8 on cure characteristics and mechanical properties of the materials have been evaluated. The most relevant aspect of DPG replacement is that the dynamic properties are retained or even improved.

Keywords: DPG replacement, activator, PREMIX ACTI8, ACTIV8, dynamic properties.

1. Wprowadzenie

Rola DPG działającego synergicznie z sulfenamidem jest dobrze ugruntowana w sektorze produkcji opon [1]. Zastosowanie DPG zwiększa szybkość sieciowania, poprawiając jednocześnie właściwości dynamiczne dzięki interakcji z kwasem krzemowym, ponieważ DPG jest zasadą organiczną. Efekt ten jest często postrzegany jako lepsze wyniki $\tan \delta$, które są niższe niż w przypadku wielu innych kombinacji zespołów sieciujących i środków wspomagających. Efekty

1. Introduction

The role of DPG acting synergistically with a sulfenamide is well established in the tyre manufacturing industry [1]. The use of the DPG boosts the cure speed whilst also offering advantages in dynamic properties due to its interaction with silicic acid as DPG is an organic base. This effect is often seen as improved $\tan \delta$ results that are lower than for many other cure combinations and boosters. The effects of cure boosting and rolling resistance improvement are

wspomagania utwardzania i poprawy oporów toczenia są zwykle lepsze w przypadku stosowania sulfenamidu i DPG [2].

Przemysł motoryzacyjny zmierza w kierunku eliminacji DPG, ponieważ jest on potencjalnym prekursorem aniliny. Właśnie dlatego artykuły gumowe zawierają potencjalnie niebezpieczny związek chemiczny. W niniejszym artykule omówiono zastosowanie nowatorskiego aktywatora, który może zastąpić DPG i zapewnić podobne lub lepsze właściwości produktu. Omówiony w niniejszym artykule nowatorski aktywator jest dostępny na rynku UE i na wiele nowych i interesujących sposobów wpływa na mieszanki i wyroby gumowe. W niniejszym artykule skupiono się na zamienniku DPG dla branży oponiarskiej oraz taśm przenośnikowych w przemyśle gumowym.

2. Materiały i metody

2.1. ACTIV8

Nowatorski aktywator ACTIV8 (rysunek 1), produkowany przez ESSECO Srl (Włochy) w całości z surowców zarejestrowanych zgodnie z rozporządzeniem REACH, składa się ze związku funkcjonalizowanego poli(tlenku etylenu) (PEG), który został zmieszany z SBEC (dibenzyloditiokarbaminian sodu). Grupy końcowe PEG są modyfikowane poprzez odwodnienie próżniowe przy użyciu $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (pentahydrat metakrzemianu sodu) w reakcji z grupami hydroksylowymi polimeru. Wytwarzanie tego produktu jest opisane w dokumentacji PCT [3].

2.2. PREMIX ACTI8

PREMIX ACTI8 (rysunek 2), produkowany przez RDC Srl, jest wytwarzany z mieszanki materiału



Rysunek 1. Ciecz jonowa ACTIV8
Figure 1. The Ionic Liquid ACTIV8

conventionally superior when using a sulfenamide and DPG [2].

The automotive industry is driving the trend to eliminate DPG as it is a potential precursor for aniline. This makes a potentially hazardous chemical compound inside rubber articles. This paper demonstrates the application of a novel activator comprising an ionic liquid which is capable of replacing DPG and yielding matching or improved product behaviour. The novel activator shown in this paper is available in the EU commercially and has many new and interesting effects on rubber compounds and articles. This paper will focus on the DPG replacement for tyre and conveyor belt segments in rubber manufacturing.

2. Materials and methods

2.1. ACTIV8

Produced by ESSECO Srl (Italy) with fully REACH registered raw materials, the novel activator ACTIV8 (figure 1) is comprised of an end group functionalized poly(ethylene oxide) (PEG) compound which has been co-mixed with SBEC (sodium dibenzylthiocarbamate). The end groups of the PEG are modified by vacuum dehydration using $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (sodium metasilicate pentahydrate) to react with the hydroxyl ends of the PEG polymer. The production of the product is described in a PCT filing [3].

2.2. PREMIX ACTI8

Produced by RDC Srl, PREMIX ACTI8 (figure 2) is formed by a blend of ACTIV8 material with silica then predispersed by cold extrusion process on a low melting point PEG carrier. As is normal with all RDC Srl



Rysunek 2. PREMIX ACTI8
Figure 2. The PREMIX ACTI8

ACTIV8 z krzemionką, predyspergowanej następnie w procesie wytłaczania na zimno na nośniku PEO [poli(tlenku etylenu)] o niskiej temperaturze topnienia. Jak w przypadku wszystkich predyspergowanych środków chemicznych produkowanych przez RDC Srl, jest on łatwiejszy w użyciu i umożliwia lepsze dyspergowanie podczas procesu mieszania. Połączenie z krzemionką daje pewne korzyści, które zostaną przedstawione w danych, zaprezentowanych w dalszej części artykułu.

2.3. Przedmieszki

Badanie to jest prowadzone na dwóch mieszankach gumy. Obie przedmieszki mają zastosowanie do opon, przy czym jedna zawiera kauczuk naturalny (NR) napełniony sadzą, a druga kauczuk butadienowo-styrenowy (SBR) o wysokiej zawartości silanizowanej krzemionki. W tabelach 1 i 2 (s. 12) przedstawiono skład przedmieszek kauczukowych, przygotowanych za pomocą standardowego mieszania w mikserze Banbury'ego.

Ze sporządzonych przedmieszek wykonywano na walcach mieszanki, badając wpływ zmiennej zawartości tlenku cynku, dodania dodatkowej krzemionki, usuwania DPG oraz dodania PREMIX ACTI8. Pokazano również wpływ dodatkowych przyspieszaczy: TBBS (*N-t*-butylo-2-benzotiazolosulfenamid) lub DCBS (*N*-dicykloheksylo-2-benzotiazolosulfenamid). Jednocześnie wykonano mieszanki odniesienia niezawierające PREMIX ACTI8.

2.3.1. Mieszanki NR

W tabeli 3 przedstawiono skład przygotowanych mieszanek NR. Standardowa mieszanka wykorzystuje aktywowany przez ZnO układ przyspieszaczy synergicznych CBS (*N*-cykloheksylo-2-benzotiazolosulfenamid) i DPG. Zostaje on zastąpiony przez taką samą ilość (phr) PREMIX ACTI8. Przedstawiono również efekt zmiany zawartości ZnO z 3 phr na 0,2 phr. Przedstawiono efekt dodania do mieszanki pewnej ilości niesilanizowanej krzemionki, a także dodatkowych przyspieszaczy TBBS lub DCBS.

2.3.2. Mieszanki SBR

W tabeli 4 przedstawiono skład mieszanek SBR. Podobnie jak w przypadku NR, w mieszankach tych zastąpiono DPG przez PREMIX ACTI8. Pokazano również wpływ zmiennej zawartości ZnO, dodania krzemionki i dodatkowych przyspieszaczy: TBBS lub DCBS.

2.4. Określanie właściwości mieszanek

Kinetykę wulkanizacji różnych mieszanek NR i SBR określano za pomocą reometru MDR 3000 Professional (Montech) w różnych zakresach temperatury. Mieszanki wulkanizowano w temperaturze 160°C oraz czasie t_{90} [4] oraz określano ich właściwości fizykomechaniczne.

predispersed chemicals, it is easier to use and allows better dispersion during mixing process. The combination with silica yields some advantages which will be demonstrated in the data to follow.

2.3. Masterbatches

This study is conducted on two main rubber compounds. The rubber masterbatches are both tyre applicable with one comprising a black filled NR. The second compound is a highly silica filled SBR which has been silanized. Table 1 and table 2 (p. 13) show the rubber masterbatches that were prepared using standard mixing in a Banbury mill.

The compounds are then prepared on open mill to demonstrate the different effects of varying zinc oxide content, addition of extra silica, removal of DPG content and addition of the PREMIX ACTI8. The comparison of the compound with same mole content of other accelerators: TBBS (*N-t*-butylbenzothiazole-2-sulfenamide) and DCBS (*N*-dicyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide) to sulfur is also shown.

2.3.1. NR compounds

Table 3 shows the different NR compounds that were prepared. The standard compound uses a ZnO Activated synergistic accelerators package of CBS (*N*-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide) and DPG. This is replaced by the same phr content of PREMIX ACTI8. The effect of varying ZnO from a standard content of 3 phr to 0.2 phr is also shown. The effect of adding some unsilanized silica into the mix is shown as it is known to have an interesting effect with PREMIX ACTI8. It is instructive to show the cure package with the same molecular weight of accelerators as the control compounds using DPG and CBS.

2.3.2. SBR compounds

Table 4 shows the different SBR compounds that were prepared. Similar to the NR compounds these compounds are prepared showing the replacement of the DPG with the PREMIX ACTI8. The effects of varying ZnO, addition of silica and additional accelerator, TBBS or DCBS, as in the control formulation, are also shown.

2.4. Determination of compound properties

The rheometry and cure rates of the different NR and SBR compounds are determined using as MDR 3000 Professional rheometer (Montech) at a range of different temperatures. The standard cure properties at 160°C and standard t_{90} are used to cure the compound and determine tensile strength of these compounds [4].

Wulkanizaty te następnie poddano procesowi starzenia w temperaturze 75°C przez 168 godzin. W następnej kolejności wyznaczono końcową wytrzymałość na rozciąganie (UTS) oraz określono zmianę właściwości wulkanizatów pod wpływem starzenia.

Właściwości dynamiczne tych wulkanizatów określono za pomocą urządzenia oscylacyjnego w temperaturze 60°C przy stałej częstotliwości 1 Hz.

3 Wyniki i dyskusja

Przedstawiono wyniki pomiarów reometrycznych, właściwości fizykomechanicznych oraz dynamicznych różnych mieszanek oraz wykazano różnice przy zastosowaniu PREMIX ACTI8.

3.1. Reometria

3.1.1. Reometria NR

Parametry sieciowania różnych mieszanek kauczuku naturalnego przedstawiono na rysunku 3. W przypadku mieszanek PREMIX ACTI8 czas podwulkanizacji mieszanki gumowej jest wydłużony. Widać to na przykładzie trendu czasów t_{s2} w całej serii mieszanek NR.

Pierwszą interesującą właściwością jest to, że dodatek krzemionki i jednocześnie zmniejszenie zawartości ZnO (jak w A1 i A3) powoduje wzrost czasu podwulkanizacji t_{s2} i wzrost szybkości sieciowania tych związków. Zmniejszenie zawartości ZnO zwykle powoduje skrócenie czasu i zmniejszenie modułu podwulkanizacji.

Wpływ znacznego ograniczenia zawartości ZnO można zaobserwować, porównując A3 do A5. Sieciowanie zaczyna się wolniej, a t_{90} jest krótszy. Co ciekawe, maksymalna szybkość sieciowania spada, co oznacza, że zmniejszona zawartość ZnO w niewielkim stopniu wpływa na parametry wulkanizacji.

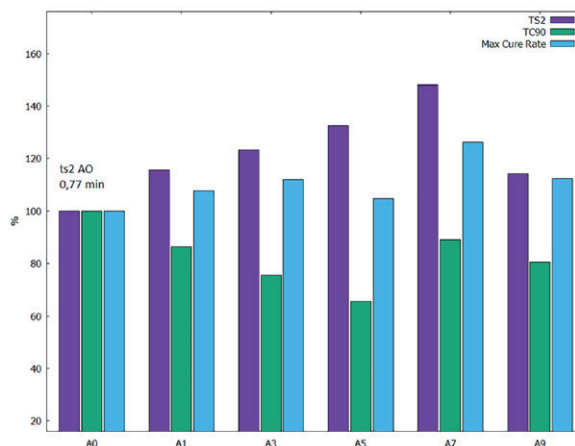
Przy zmniejszonej zawartości ZnO oraz braku DPG w celu uzyskania podobnych parametrów gumy jak w mieszance odniesienia należy uzupełnić zespół sieciujący o dodatkowy przyspieszacz – TBBS lub DCBS. Kinetyka reakcji wulkanizacji takiej mieszanki jest wyższa przy bezpieczniejszej podwulkanizacji.

3.1.2. Reometria SBR

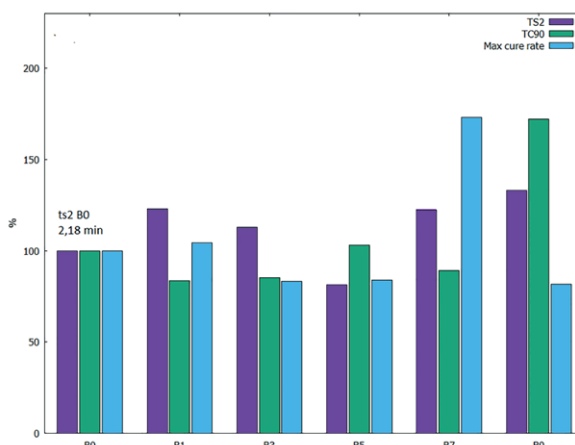
Parametry sieciowania mieszanek SBR PREMIX ACTI8 wyznaczone w reometrze w 160°C są przedstawione na rysunku 4 w porównaniu do mieszanki odniesienia z zespołem sieciującym CBS/DPG.

Bezpieczeństwo podwulkanizacji tych mieszanek jest różne w zależności od badanych mieszanek. Dodatek krzemionki jak w B1 do B3 nie poprawia czasu podwulkanizacji. Wynika to z tego, że w mieszankach tych zastosowano już krzemionkę jako napełniacz.

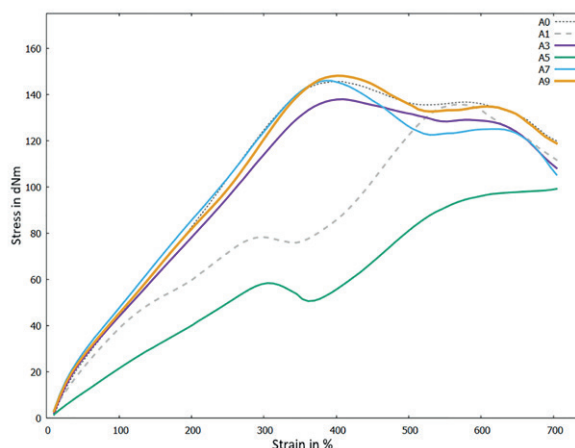
Zmniejszona zawartość ZnO, jak w B5, wskazuje na mniejsze bezpieczeństwo podwulkanizacji, z uwagi na niedostępność ZnO. Właściwości sieciujące



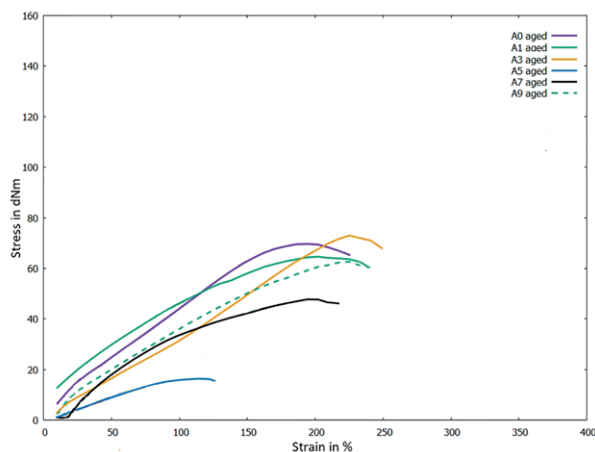
Rysunek 3. Parametry sieciowania mieszanek NR
Figure 3. Cure properties of NR compounds



Rysunek 4. Parametry sieciowania mieszanek SBR
Figure 4. Cure properties of SBR compounds

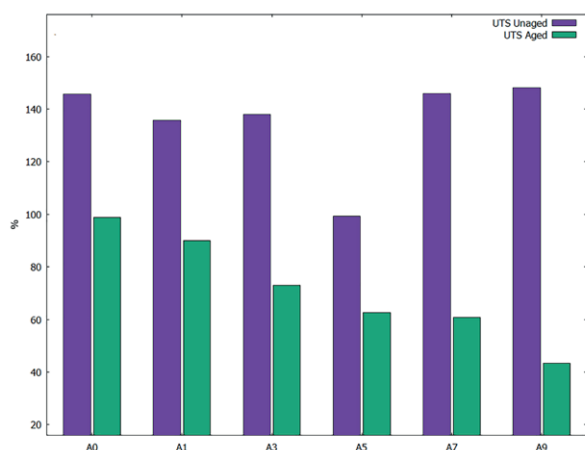


Rysunek 5. Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu wulkanizatów NR
Figure 5. Tensile properties of the NR vulcanizates



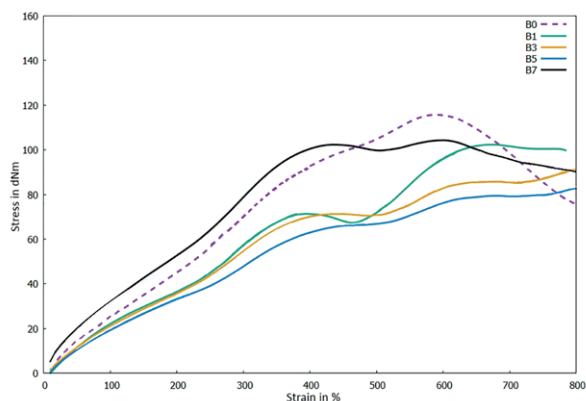
Rysunek 6. Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu wulkanizatów NR po starzeniu

Figure 6. Aged tensile properties of the NR vulcanizates



Rysunek 7. Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu wulkanizatów NR przed starzeniem i po starzeniu

Figure 7. Tensile properties of the NR vulcanizates before and after aging



Rysunek 8. Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu wulkanizatów SBR

Figure 8. Tensile properties of the SBR vulcanizates

These vulcanizates were cured then aged at 75°C for 168 h. The ultimate tensile strength (UTS) was then determined and variance in vulcanizate properties after aging were determined.

The dynamic properties of these vulcanizates are also determined at 60°C using a constant 1 Hz frequency.

3. Results and Discussion

The results of the rheometry, tensile and dynamic measurements of the different samples are shown and the differences in behaviour of the PREMIX ACTI8 are demonstrated.

3.1. Rheometry

3.1.1. Rheometry of NR

The cure properties of the different natural rubber vulcanizates are shown in figure 3. The presence of silica in PREMIX ACTI8 has demonstrated its interaction with the ionic liquid combination. The cure time of the rubber vulcanizates is delayed in the PREMIX ACTI8 vulcanizates. This is seen in the trend of the t_{s2} times across the series of NR vulcanizates.

The first interesting property is that the addition of silica and the reduction of ZnO content (as in A1 and A3) shows an increase in the scorch time t_{s2} and an increase in the cure rate of these compounds. ZnO reduction normally decreases scorch time and modulus.

The comparison of A3 to A5 shows the effect of significantly limiting the ZnO content. The cure is slower to start and the t_{90} is reduced. Interestingly enough the maximum cure rate is reduced which implies that the limited ZnO content is slightly lowering the cure process.

The comparison of this “EV” cure (higher accelerator than sulfur loading) with the same molar amount of accelerator is demonstrated in the compound A7. The mole contribution of the SBEC to accelerator loading is calculated and the mole amount of accelerator that the 2 phr of DPG would contribute is now replaced with TBBS. The required loadings to achieve this molecular weight equivalence of accelerator are used in the A7 compounds. The compelling result of this is that the maximum cure rate is greater than the DPG boosted control curve, the scorch time is longer and the t_{90} is reduced. The PREMIX ACTI8 demonstrates the scorch safety modification that the silica content affords the product.

3.1.2. Rheometry of SBR

The cure properties determined by the rheometry at 160°C of the SBR vulcanizates PREMIX ACTI8 are now discussed. These properties are shown relative to the CBS/DPG control material in figure 4.

dotaddkowego przyspieszacza jak w B7, wskazują na większe bezpieczeństwo podwulkanizacji i wyższą szybkość sieciowania, a także krótszy t_{90} w porównaniu z mieszanką odniesienia.

3.2. Wytrzymałość na rozciąganie

3.2.1. Końcowa wytrzymałość na rozciąganie NR

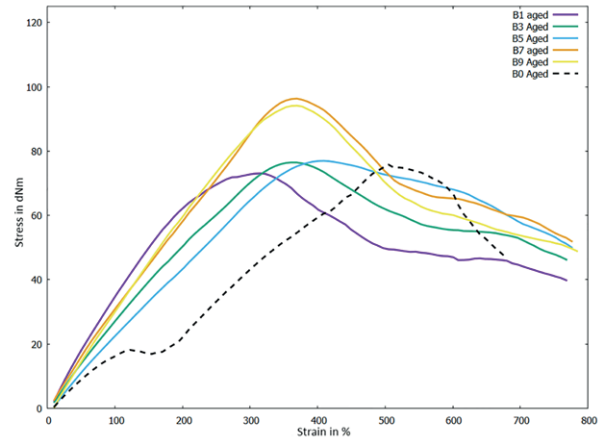
Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów NR dla PREMIX ACTI8 pokazano na rysunku 5. Wulkanizaty PREMIX ACTI8 z krzemionką jako napełniaczem wykazują podobną wytrzymałość na rozciąganie co próbka odniesienia. Krzywe naprężenia w funkcji odkształcenia dla PREMIX ACTI8 wyraźnie pokazują, że bardzo niska zawartość ZnO wynosząca 0,2 phr nie przekłada się na mocny wulkanizat, jak w A5, odkształcenie jest bardzo wysokie, a moduł i UTS są niższe.

Właściwości wytrzymałościowe wulkanizatów po starzeniu przedstawiono na rysunku 6. Starzenie odbywało się metodą na sucho w temperaturze 75°C przez łącznie 168 godzin ekspozycji. Próbka A1 po wygrzaniu była dobrym przykładem zastosowania PREMIX ACTI8 jako zamiennika DPG. Właściwości wulkanizatów NR wyraźnie ulegają pogorszeniu, co jest dla nich normalne. Względne porównanie zmian właściwości z powodu starzenia przedstawiono na rysunku 7.

3.2.2. Końcowa wytrzymałość na rozciąganie SBR

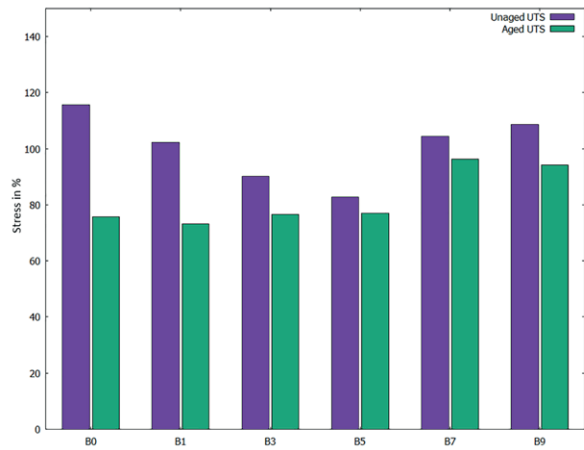
Wytrzymałość na rozciąganie wulkanizatów SBR pokazano na rysunku 8. Jest prawdopodobne, że pełne dopasowanie UTS do DPG będzie wymagało niewielkiej zmiany w proporcjach układu utwardzacza, aby osiągnąć pożądane właściwości fizyczne. W próbkach B1 do B7 zastosowano mniej akceleratora w porównaniu do kontrolnej próbki odniesienia B0 i jest to widoczne w nieco niższym UTS. Zmniejszenie zawartości ZnO powoduje obniżenie UTS i uzyskanego modułu. Rysunek 8 pokazuje również wpływ większej zawartości przyspieszacza przy użyciu DCBS z CBS w mieszance B9. Zastosowanie DCBS zamiast TBBS w celu dopasowania molowej ilości akceleratora w tej mieszance pokazuje, w jaki sposób DCBS daje wyższą UTS i moduł.

Rysunek 9 pokazuje starzenie wulkanizatów SBR. Wszystkie te wulkanizaty mają dobre właściwości po starzeniu i jest to bardzo powszechny wynik w przypadku systemów z wysokim udziałem krzemionki jako napełniacza i PREMIX ACTI8. Próbki z dodatkowym przyspieszaczem B7 i B9 mają lepsze właściwości po starzeniu niż próbka odniesienia B0. Względne zmiany po starzeniu przedstawiono na rysunku 10. Starzenie cieplne wulkanizatów SBR z udziałem PREMIX ACTI8 wykazuje lepsze właściwości niż dla mieszanek bez niego. Jest to zgodne z oczekiwaniem, gdyż mamy do czynienia z SBR z udziałem krzemionki jako napełniacza i cieczą jonową ACTIV8, przeznaczoną do interakcji z systemami z krzemionką występującą właśnie w tej roli.



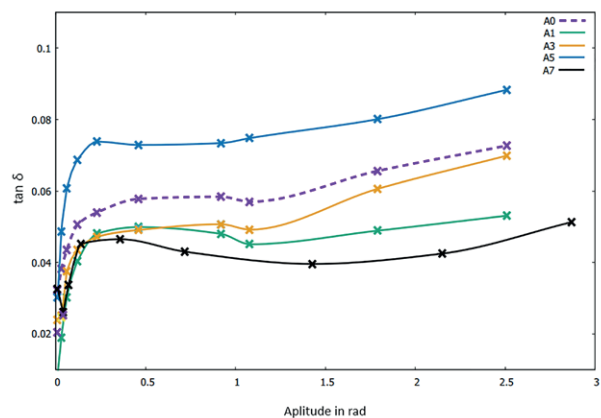
Rysunek 9. Właściwości mechaniczne przy rozciąganiu wulkanizatów SBR po starzeniu

Figure 9. Tensile properties of the aged SBR vulcanizates



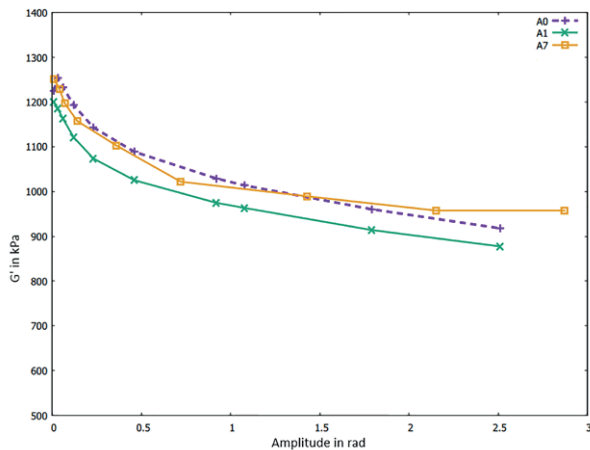
Rysunek 10. Porównawcze UTS wulkanizatów SBR po starzeniu

Figure 10. Comparative UTS of the aged SBR vulcanizates

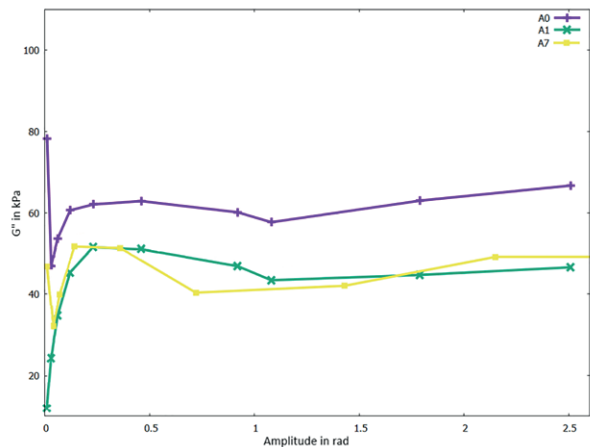


Rysunek 11. $\tan \delta$ dla NR przy użyciu przemiatania amplitudy przy 1 Hz

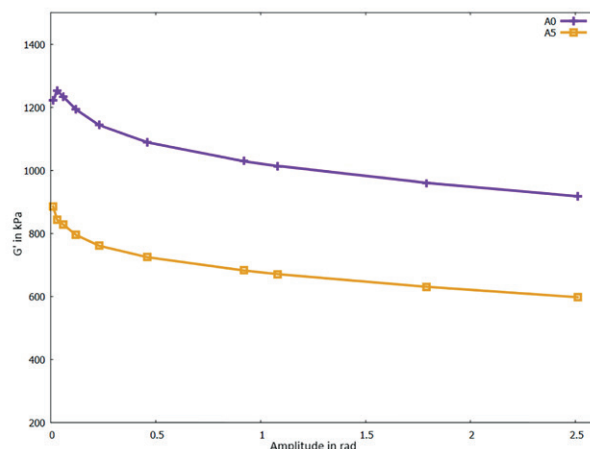
Figure 11. NR $\tan \delta$ using an amplitude sweep at 1 Hz



Rysunek 12. Moduły zachowawcze G' dla NR przy użyciu przemieszczenia amplitudy przy 1 Hz
Figure 12. NR storage moduli G' using amplitude sweep at 1 Hz



Rysunek 13. Moduły stratności G'' dla NR przy użyciu przemieszczenia amplitudy przy 1 Hz
Figure 13. NR loss moduli G'' using amplitude sweep at 1 Hz



Rysunek 14. Moduły zachowawcze G' dla NR o niskiej zawartości ZnO przy użyciu przemieszczenia amplitudy przy 1 Hz
Figure 14. Low ZnO NR storage moduli G' using amplitude sweep at 1 Hz

The scorch safety of these vulcanizates varies across the different vulcanizates studied. The addition of silica as in B1 to B3 does not improve scorch time. This is due to the compound already being silica filled. The reduced ZnO content as in B5 shows decreased scorch safety as the ZnO is not available. The cure properties of the accelerator matched cures as in B7 demonstrate scorch safety and higher cure rates as well as reduced t_{90} as compared to the control material.

3.2. Tensile strength

3.2.1. Ultimate tensile strength of NR

The tensile strength of the NR vulcanizates for PREMIX ACTI8 is shown in figure 5. The silica filled PREMIX ACTI8 vulcanizates show similar tensile strength to the control material. The stress vs strain curves for the PREMIX ACTI8 clearly show that the very low ZnO content of 0.2 phr is not resulting in a strong vulcanizate as in A5, the strain is very high and modulus and UTS are lower.

The aged properties of these vulcanizates are shown in figure 6. Aging was done with exposure to dry heat at 75°C for a total of 168 h of exposure. Vulcanizate A1 aged well and was a good example of DPG replacement using the PREMIX ACTI8. The NR vulcanizates clearly suffer a reduction in property due to aging. This is normal for NR vulcanizates. A relative comparison of the property loss due to aging is shown in figure 7.

3.2.2. Ultimate tensile strength of SBR

The tensile strength of the SBR vulcanizates is shown in figure 8. It is likely that a complete match of UTS with the DPG will require a small variation of the cure package ratios to achieve desired physical properties. The samples B1 to B7 are lower in overall accelerator than the control B0 and this is seen in slightly lower UTS. Reducing the ZnO content lowers the UTS and the modulus achieved. Figure 8 also shows the effect of the higher accelerator loading using DCBS with the CBS in compound B9. The use of DCBS over TBBS to match the molar quantity of accelerator in this compound shows how the DCBS yields higher UTS and modulus.

Figure 9 shows the aging of the SBR vulcanizates. All of these compounds aged well and this is a very common result with high silica filled systems and the PREMIX ACTI8. The equimolar accelerator compounds B7 and B9 have superior aged property over the standard B0. The relative aged properties are shown in figure 10. The aging of the SBR vulcanizates results in higher aged properties for the PREMIX ACTI8 vulcanizates. This is expected as this is a silica filled SBR and being ACTIV8 ionic liquid designed to interact with the silica filled systems.

3.3. Właściwości dynamiczne

3.3.1. Właściwości dynamiczne NR

Właściwości dynamiczne wulkanizatów NR określono za pomocą urządzenia oscylacyjnego, wyznaczając $\tan \delta$ przy stałej częstotliwości 1 Hz. Właściwości były określane za pomocą Montech MDR 3000 Professional po usieciowaniu próbek w odpowiednim t_{90} . Rysunek 11 przedstawia zmierzone dane dynamiczne. Jedyne wulkanizaty, który nie wykazuje obniżonej wartości $\tan \delta$ to wulkanizat o bardzo niskiej zawartości ZnO i słabo usieciowany. Pozostałe wykazują obniżone wartości $\tan \delta$.

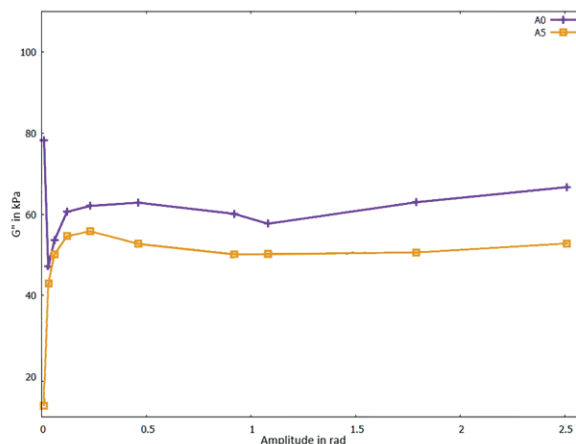
Na rysunku 12 przedstawiono moduły zachowawcze (G'), a na rysunku 13 moduły stratności (G''). W przypadku wulkanizatów NR moduł stratności jest niższy dla wulkanizatów z PREMIX ACTI8. Wartość $\tan \delta$ nie obniża się w przypadku A5, który pokazano oddzielnie na rysunku 14 i rysunku 15. W przypadku wulkanizatu o niskiej zawartości cynku okazuje się, że względna wielkość obniżenia modułu zachowawczego jest znacznie większa niż obniżenie modułu stratności z powodu niższej zawartości ZnO. Stosunek ten skutkuje przypadkiem, w którym $\tan \delta$ jest proporcjonalnie wyższe dla mieszanek NR. Przy tym stosunku przyspieszaczy i siarki nie można zmniejszyć zawartości ZnO do niskiego poziomu 0,2 phr.

3.3.2. Właściwości dynamiczne SBR

Właściwości dynamiczne wulkanizatów SBR określono za pomocą urządzenia oscylacyjnego Montech MDR 3000 Professional, po utwardzeniu próbek w odpowiednim t_{90} , wyznaczając $\tan \delta$ przy stałej częstotliwości 1 Hz.

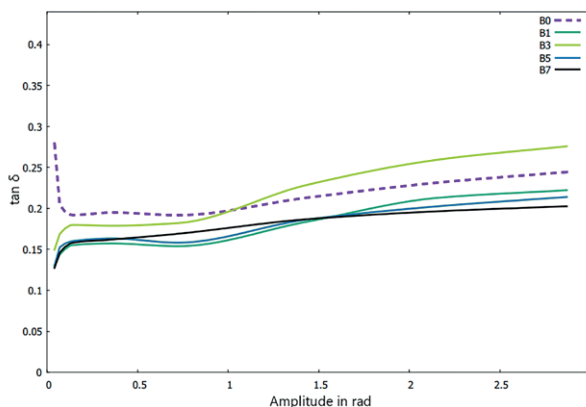
Rysunek 16 przedstawia zmierzone dane dynamiczne. Wszystkie wulkanizaty mają niższą wartość $\tan \delta$ niż w przypadku B0 przy niskiej amplitudzie, natomiast $\tan \delta$ jest wyższe przy zwiększonej amplitudzie w przypadku B3. Zjawisko to można wyjaśnić, określając zmiany rzeczywistych modułów stratności (G'') i modułami zachowawczymi (G') dla tej mieszanki. Wyniki przedstawiono na rysunku 17 dla modułów zachowawczych oraz na rysunku 18 dla modułów stratności próbek B3 i B5.

Przypadek, w którym wartość $\tan \delta$ jest lepsza niż dla próbki kontrolnej B0, jest oznaczony jak w próbkach B1 i B7 (rysunek 16). Wskazuje to na niższe opory toczenia dla tych wulkanizatów. Zawartość ZnO w B1 jest taka sama, więc nie oczekuje się żadnych zmian modułu stratności w związku z tym. Jest to pokazane na rysunku 19. Na rysunku 20 przedstawiono wpływ sieciowania na moduł zachowawczy. W rezultacie wzrost modułu zachowawczego i niewielka zmiana modułu stratności skutkuje niższym $\tan \delta$. Niska zawartość ZnO w B5 wykazywała prawidłowe $\tan \delta$ przy małej amplitudzie i wysokie przy większej amplitudzie. Badanie wpływu ilości dodatkowego



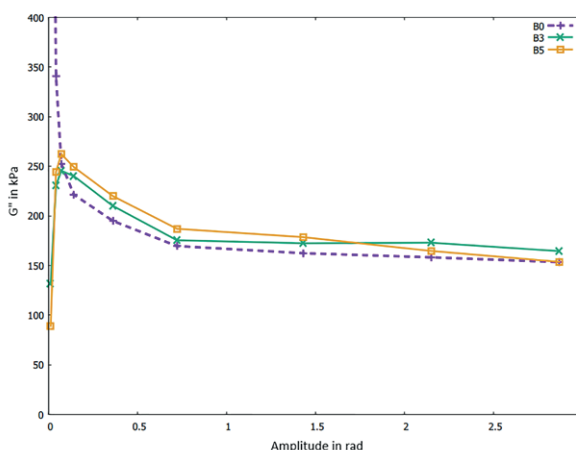
Rysunek 15. Moduły stratności G'' dla NR o niskiej zawartości ZnO przy użyciu przemiatania amplitudy przy 1 Hz

Figure 15. Low ZnO NR loss moduli G'' using amplitude sweep at 1 Hz



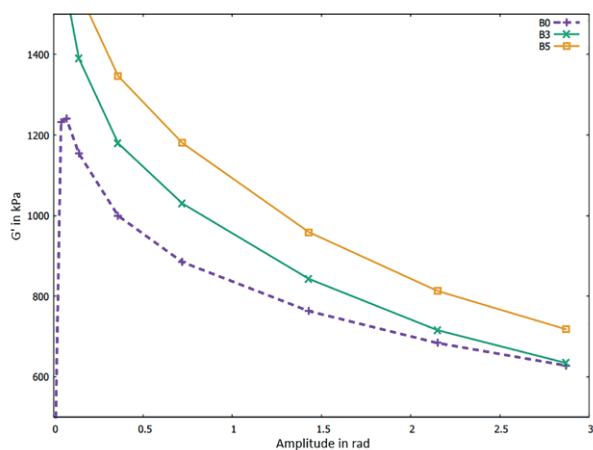
Rysunek 16. $\tan \delta$ dla SBR przy użyciu przemiatania amplitudy przy 1 Hz

Figure 16. SBR $\tan \delta$ using amplitude sweep at 1 Hz

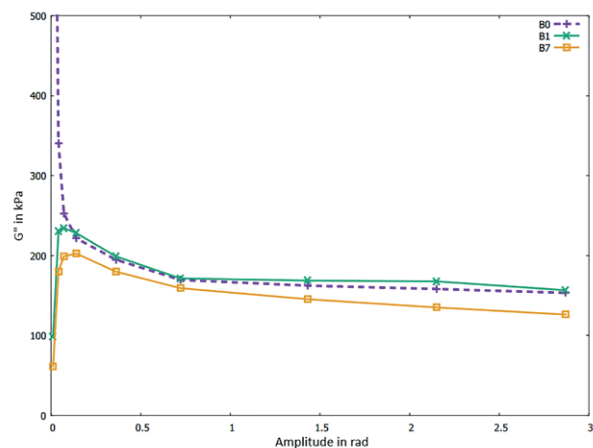


Rysunek 17. Moduł stratności G'' dla SBR, B3 i B5

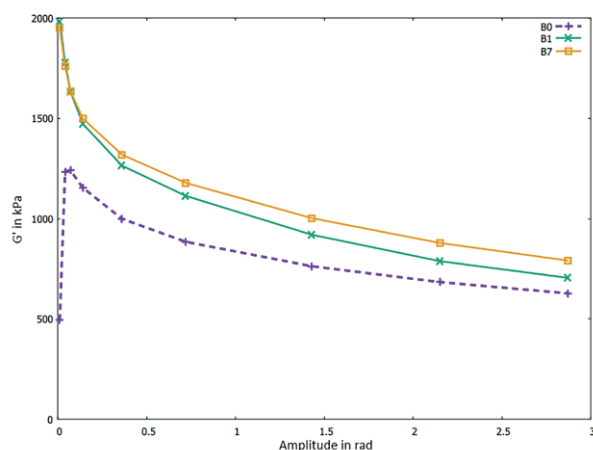
Figure 17. SBR loss modulus G'' of B3 and B5



Rysunek 18. Moduł zachowawczy G' dla SBR, B3 i B5
Figure 18. SBR storage modulus G' of B3 and B5



Rysunek 19. Moduł stratności G'' dla SBR, B1 i B7
Figure 19. SBR loss modulus G'' for B1 and B7



Rysunek 20. Moduł zachowawczy G' dla SBR, B1 i B7
Figure 20. SBR storage modulus G' for B1 and B7

3.3. Dynamic Properties

3.3.1. Dynamic properties of NR

The dynamic properties of the NR vulcanizates are determined using an amplitude sweep at constant frequency of 1 Hz. Properties are determined in a Montech MDR 3000 Professional after the samples are cured to their respective t_{90} . Figure 11 shows the dynamic data measured. The only vulcanizate which does not have lower $\tan \delta$ is the one with very low ZnO and low state of cure. The remainder of the formulations have lower $\tan \delta$.

It is instructive to consider what effects are happening to the actual loss moduli (G'') and the storage moduli (G'). These are shown in figure 12 for storage moduli and figure 13 for loss moduli. In the case of these NR vulcanizates the loss modulus is lower for the PREMIX ACT18 compounds. The $\tan \delta$ is not lower in the case of A5, which is shown separately in figure 14 and figure 15. In the case of the low zinc vulcanizate it appears that the relative amount that the storage modulus decreases is far greater than the decrease in loss modulus due to lower ZnO content. This ratio then yields a case where the $\tan \delta$ is thus commensurately higher for the NR vulcanizates. It appears at this ratio of accelerators and sulfur the ZnO cannot be reduced to the low level of 0.2 phr.

3.3.2. Dynamic properties of SBR

The dynamic properties of the SBR vulcanizates are determined using an amplitude sweep at constant frequency of 1 Hz. This is performed in a Montech MDR 3000 Professional after the samples are cured to their respective t_{90} .

Figure 16 shows the dynamic data measured. All of the sample vulcanizates have lower $\tan \delta$ than B0 at low amplitude while the $\tan \delta$ is higher at increased amplitude for B3. This phenomenon can be elucidated by determining what is happening to the actual loss modulus (G'') and the storage modulus (G') for this compound. The results are shown in figure 17 for storage moduli and figure 18 for loss moduli of samples B3 and B5.

The case where the $\tan \delta$ is better than the control sample B0 is highlighted as in samples B1 and B7 (figure 16). This indicates lower rolling resistance for these vulcanizates. The ZnO content of B1 is the same so no variation in loss modulus from the ZnO loading is expected. This is shown in figure 19. Figure 20 shows the cure impact on storage modulus. The result is that the increase storage modulus and small change to loss modulus results in lower $\tan \delta$. The low ZnO content of B5 demonstrated good $\tan \delta$ at low amplitude with high at higher amplitude. It was beyond the scope of this study to investigate the effects of the equimolar accelerator loading at this low ZnO

przyspieszacza przy tak niskiej zawartości ZnO było poza zakresem tych badań; prawdopodobnie będzie on korzystny dla właściwości mieszanki.

4. Podsumowanie

Mieszanki SBR charakteryzują się lepszymi właściwościami po starzeniu niż materiał kontrolny, podczas gdy mieszanki NR – gorszymi. Jest to prawdopodobnie efekt ilości i dystrybucji i w normalnej praktyce zawartość PREMIX ACTI8 należy zmniejszyć. W przypadku NR korzystniejsze jest stosowanie mniejszej ilości (1 phr) PREMIX ACTI8 lub dodanie krzemionki do mieszanki NR. Niewielki dodatek krzemionki ze względu na interakcje z PREMIX ACTI8 poprawia starzenie i właściwości fizykomechaniczne.

Zmniejszenie ilości ZnO pokazuje, że w przypadku mieszanek SBR potrzebna jest bardzo niska zawartość ZnO. W przypadku NR dolna granica ZnO nie mogła być taka sama jak w przypadku SBR. Jest to również wpływ zawartości krzemionki w różnych

content, it will likely be beneficial to the vulcanizate properties.

4. Conclusion

The SBR vulcanizates have superior aging to the control material while the NR is inferior. This is likely a concentration effect and in normal practice the loading of the PREMIX ACTI8 is kept lower. In NR it is better to have 1 phr of PREMIX ACTI8. This situation is also solved by the addition of silica into the NR compound. The low loading of silica will allow the ionic liquid to have good interaction and affects aging and property.

The reduction of ZnO content shows that in the case of SBR compounds very low ZnO is needed. In the case of the NR the lower limit of ZnO could not be the same as the SBR. This is also likely the impact of the silica content of the different masterbatches. Having silica present allows greater ZnO reduction.

Tabela 1. Skład przedmieszki NR

Składnik	phr
NR (SMR GP)	100
CB 550	50
Kwas stearynowy	2
Antyoksydant	2
Antyozonant	1
Łącznie	155

Tabela 2. Skład przedmieszki SBR

Składnik	phr
S-SBR	70
BR	30
CB N224	15
Krzemionka	70
Silan TESP	5,6
Kwas stearynowy	1,5
Antyoksydant	2
Antyozonant	2
Wosk	2
Olej technologiczny	38
Łącznie	235,1

Tabela 3. Skład mieszanek NR (ilości w phr)

NR	A0	A1	A3	A5	A7	A9
Przedmieszka	155	155	155	155	155	155
ZnO	3	3	1	0,2	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2
DPG	2					
Siarka	2	2	2	2	2	2
PREMIX ACTI8		2	2	2,5	2	2
Krzemionka			2	2		
TBBS					1,99	
DCBS						2,89

Tabela 4. Skład mieszanek SBR (ilości w phr)

SBR	B0	B1	B3	B5	B7	B9
Przedmieszka	235,1	235,1	235,1	235,1	235,1	235,1
ZnO	3	3	1	0,2	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2
DPG	2					
Siarka	2	2	2	2	2	2
PREMIX ACTI8		2	2	2,5	2	2
Krzemionka			2	2		
TBBS					1,99	
DCBS						2,89

przedmieszkach. Obecność krzemionki pozwala na znaczne zmniejszenie zawartości ZnO.

Mieszanki SBR (z krzemionką jako napełniaczem) wykazują doskonałe właściwości po starzeniu. W przypadku niektórych mieszanek SBR osiągnięto doskonałe zachowanie właściwości i dynamikę. Dynamika była dobra dla wszystkich mieszanek – jest to jeden z podstawowych powodów stosowania DPG, który jest skutecznie zastąpiony przez PREMIX ACTI8.

Badanie to stanowiło prekursorską pracę, mającą na celu zrozumienie, w jaki sposób można zastąpić DPG w większości systemów z kauczukami dienowymi; dalsze informacje można uzyskać od Autora lub w firmie RDC Srl¹.

The SBR vulcanizates (which are silica filled) showed excellent aging and property retention. Loading of PREMIX ACTI8 seemed effective. Excellent property retention and dynamics were achieved with some of the SBR vulcanizates. The dynamics were good for all compounds – this is one of the primary reasons for using DPG and this is effectively superseded by the PREMIX ACTI8.

This study has formed a precursor work to understanding how to replace DPG in most diene rubber systems and if any further information regarding DPG replacement is required please contact the Author or RDC Srl¹.

Table 1. NR masterbatch composition

Component	phr
NR (SMR GP)	100
CB 550	50
Stearic Acid	2
Antioxidant	2
Antiozonant	1
Total	155

Table 2. SBR masterbatch composition

Component	phr
S-SBR	70
BR	30
CB N224	15
Silica	70
TESPD Silane	5,6
Stearic Acid	1,5
Antioxidant	2
Antiozonant	2
Wax	2
Process oil	38
Total	235,1

Table 3. NR composition (amounts in phr)

NR	A0	A1	A3	A5	A7	A9
Masterbatch	155	155	155	155	155	155
ZnO	3	3	1	0,2	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2
DPG	2					
Sulfur	2	2	2	2	2	2
PREMIX ACTI8		2	2	2,5	2	2
Silica			2	2		
TBBS					1,99	
DCBS						2,89

Table 4. SBR composition (amounts in phr)

SBR	B0	B1	B3	B5	B7	B9
Masterbatch	235.1	235.1	235.1	235.1	235.1	235.1
ZnO	3	3	1	0,2	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2
DPG	2					
Sulfur	2	2	2	2	2	2
PREMIX ACTI8		2	2	2.5	2	2
Silica			2	2		
TBBS					1.99	
DCBS						2.89

¹ Giorgio Marzari: giorgio.marzari@rdcsrl.com,

Athos Negri: athos.negri@rdcsrl.com

RDC Srl

Via Monte Nevoso 16

20010 Bareggio (MI) – Włochy

Literatura / References

- [1] Debnath S., Das A., Basu D., Heinrich G., *KGK* **66**, 2013, 25–31.
- [2] Issel H.-M., Steger L., Bischoff A., *KGK* **58**, 2005, 529–533.
- [3] WO 2019/145808: https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?II=0&ND=3&adjacent=true&locale=en_EP&FT=D&date=20190801&CC=WO&NR=2019145808A1&KC=A1#
- [4] Montech, 2015, *Rubber Testing Solutions: Moving Die Rheometer and Rubber Process Analyzer Application Examples*.