

Bartłomiej Janowski*, Barbara Jankowska¹, Joanna Radwańska¹, Jarosław Rogoża, Paweł Weda¹, Radosław Kozak¹

¹ Synthos S.A. ul. Chemików 1, 32-600 Oświęcim, Poland

* Autor do korespondencji: dr inż. Bartłomiej Janowski, Synthos S.A. ul. Chemików 1, 32-600 Oświęcim; e-mail: bartlomiej.janowski@synthosgroup.com, tel. +48 33 847 22 35

Corresponding author: dr inż. Bartłomiej Janowski, Synthos S.A. ul. Chemików 1, 32-600

Oświęcim, Poland; e-mail: bartlomiej.janowski@synthosgroup.com, tel. +48 33 847 22 35

Nowe funkcjonalizowane polimeryzowane w roztworze kauczuki butadienowo–styrenowe do bieżników opon

Dwa produkowane przez Synthos, komercyjnie dostępne kauczuki Syntion 2150X1 i 2150X4, o tej samej mikrostrukturze i różnym stopniu funkcjonalizacji zostały porównane z niefunkcjonalizowanym kauczukiem referencyjnym. Zaobserwowano, że wulkanizat na bazie niżej sfunkcjonalizowanego kauczuku ma wyższą wytrzymałość na rozciąganie, wyższy moduł 300 i niższe wydłużenie przy zerwaniu, w porównaniu do wulkanizatu opartego na niefunkcjonalizowanym kauczuku referencyjnym. Natomiast dla wulkanizatu kauczuku o wyższym stopniu funkcjonalizacji charakterystyczne jest niskie wydłużenie przy zerwaniu i znacznie niższa wytrzymałość na rozciąganie, co prawdopodobnie wiąże się z grupami funkcyjnymi obecnymi w łańcuchu polimeru. W przypadku wulkanizatów opartych na obu funkcjonalizowanych kauczukach następuje znaczny spadek wartości $\tan \delta$ w 60°C (predyktor oporów toczenia). Zmniejszenie wartości predyktora oporów toczenia jest wyraźnie zależne od ilości czynnika funkcjonalizującego w kauczukach. Wartości predyktora przyczepności na mokrej nawierzchni dla wulkanizatów kauczuków sfunkcjonalizowanych wzrastają wraz ze wzrostem zawartości środka funkcjonalizującego.

Słowa kluczowe: SSBR, kauczuk funkcjonalizowany, funkcjonalizacja, krzemionka, mieszanka kauczukowa, opór toczenia, przyczepność, efekt Payne'a.

Novel functionalized solution styrene-butadiene rubbers (SSBR) for tire treads

Two commercially available continuous-polymerized rubbers made by Synthos – Syntion 2150X1 and 2150X4, with the same microstructure and different degree of functionalization has been compared with non-functionalized reference. Vulcanizate based on the lower functionalized rubber has a higher tensile strength, a higher modulus 300 and a lower elongation at break, compared to a vulcanizate based on a non-functionalized reference rubber. In contrast, for vulcanizates based on higher functionalized rubber, low elongation at break and much lower tensile strength are characteristic, which is probably connected with functional groups present in the polymer chain. In case of vulcanizates based on both functionalized rubbers, there is a significant decrease in the values of $\tan \delta$ at 60°C (rolling resistance predictor). Decreasing in rolling resistance predictor value is visibly dependent on the amount of the functionalizing agent in raw rubber. Wet grip predictor values increase with increasing functionalizing agent content.

Keywords: SSBR, functionalized rubber, functionalization, silica, rubber compound, rolling resistance, wet grip, Payne effect.

1. Wstęp

W listopadzie 2012 r. kraje członkowskie Unii Europejskiej wprowadziły oznakowanie opon samochodowych za pomocą specjalnych etykiet umieszczonych na bieżniku. Unijne etykiety opon zawierają informacje o wpływie na zużycie paliwa (opór toczenia), bezpieczeństwie (przyczepność na mokrej nawierzchni) i poziomie hałasu (rys. 1).

Opór toczenia jest związany z odwracalnym odkształcaniem opony podczas jazdy – opona odkształca się w wyniku kontaktu z nawierzchnią drogi i generuje straty energii. Im wyższy opór toczenia opony, tym większa strata energii i zużycie paliwa. W przypadku samochodów osobowych różnica w zużyciu paliwa podczas jazdy z kompletem opon klasy A w porównaniu z kompletem klasy G może wynosić około 7,5%. Z drugiej strony, w przypadku opon do samochodów ciężarowych różnica może wynosić nawet 15%. Zmniejszenie oporów toczenia jest bezpośrednio związane z redukcją emisji dwutlenku węgla, tj. ochroną środowiska.

Dobra przyczepność na mokrej nawierzchni podczas hamowania ma kluczowe znaczenie dla bezpiecznej jazdy. Zdefiniowano klasy opon od A do G (obecnie nie stosuje się D i G). Różnice między kolejnymi klasami polegają na zmniejszeniu lub zwiększeniu drogi hamowania przy prędkości 80 km/h od jednej do dwóch długości samochodu. Różnica w drodze hamowania na mokrej nawierzchni pomiędzy oponą klasy A i oponą klasy F może wynosić do 18 metrów.

Kolejnym parametrem opony umieszczonym na etykiecie jest hałas wytwarzany przez toczącą się oponę, wyrażony w decybelach – im wyższy poziom hałasu, tym więcej czarnych pasków na etykiecie.

Podobne przepisy wprowadzono również w USA, Korei Południowej i Japonii.

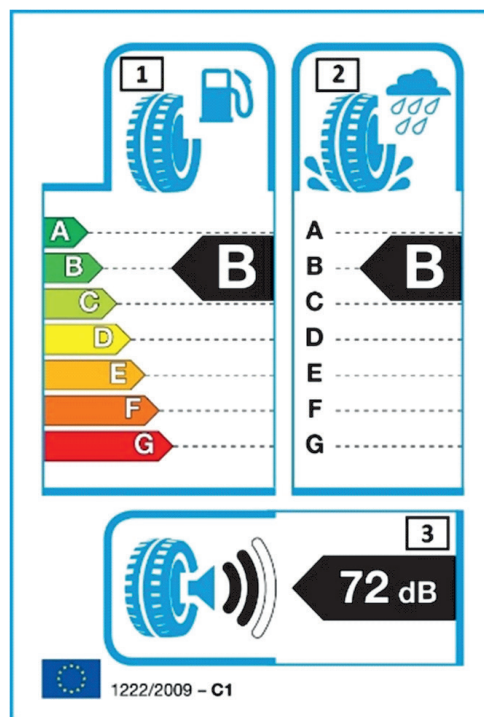
Dla oporów toczenia ogromne znaczenie mają mieszanka bieżnika, waga opony i jej konstrukcja. Ilość i rodzaj napełniacza (krzemionka wysokodispersyjna), a także zawarte w kauczuku grupy funkcyjne oddziałujące z napełniaczem również mają znaczący wpływ na opór toczenia mieszanki bieżnika [1]. Przyczepność na mokrej nawierzchni zależy od składu mieszanki bieżnika i wzoru bieżnika. Istotna jest także temperatura zeszklenia kauczuku oraz rodzaj i liczba grup funkcyjnych oddziałujących z napełniaczem [2].

Oprócz wspomnianych wyżej właściwości dynamicznych, bardzo ważnym parametrem opony jest również ścieralność. Są to trzy główne właściwości, tworzące „magiczny trójkąt”, na podstawie którego ocenia się osiągi bieżnika opon [3, 4]. W tym przypadku potrzebne są bardziej kompleksowe i innowacyjne rozwiązania – w tym funkcjonalizacja gumy [5–14].

W związku z tym, mając na uwadze osiągnięcie najlepszej kombinacji wyżej opisanych cech opony, a tym samym by nadążać za zmianami zachodzącymi

1. Introduction

In November 2012, countries that are members of the European Union introduced car tire markings with special labels placed on the tread. The tire label in the EU provides information on fuel efficiency (rolling resistance), safety (wet grip) and noise levels (Fig. 1).



Rys. 1. Europejska etykieta opony samochodowej
Fig. 1. European car tire label

Rolling resistance is related to the reversible deformation of the tire while driving – the tire deforms due to contact with the road surface and generates energy losses. The higher the rolling resistance of a tire, the greater the energy loss and fuel consumption. For passenger cars, the difference in fuel consumption between a complete set of Class A tires and a set of Class G tires can be about 7.5%. On the other hand, in case of truck tires, the difference can be as much as 15%. The reduction of rolling resistance is directly associated with a reduction in carbon dioxide emissions, i.e. environmental protection.

Good wet grip during braking is crucial for safe driving. Classes A to G were specified (with D and G not currently used). The differences between the classes lie in decreasing or increasing the braking distance at a speed of 80 km/h from one to two lengths of the car. The difference in braking distance on wet road surface between an A class tire and an F class tire can be up to 18 meters.

Another of the tire's parameters on the label is the noise produced by the rolling tire in decibels - the higher the noise level, the more black bars on the label.

Similar regulations were also introduced in the United States, South Korea and Japan.

na rynku opon w UE, Synthos rozpoczął w 2011 r. program badawczo-rozwojowy, którego efektem było wprowadzenie na rynek nowoczesnych kauczuków SBR [15–18].

2. Część doświadczalna

2.1. Przygotowanie mieszanek

Dwa dostępne w handlu kauczuki produkowane przez Synthos metodą polimeryzacji ciągłej – Syntion 2150X1 i 2150X4, o tej samej mikrostrukturze i różnego rodzaju funkcjonalizacji (odpowiednio koniec łańcucha i koniec /środek łańcucha) zostały porównane z niefunkcjonalizowanym kauczukiem referencyjnym (tab. 1). Oba badane kauczuki zawierają ten sam rodzaj grup funkcyjnych w szkieletcie polimerowym. Grupy te wykazują silne interakcje chemiczne z ugrupowaniami silanolowymi na powierzchni krzemionki.

Mieszanki zostały przygotowane w oparciu o wzorcowy skład dla bieżnika opony samochodu osobowego, z krzemionką jako głównym napełniaczem (tab. 2).

Sporządzanie mieszanek kauczukowych odbywało się w trzech etapach (tab. 3). Pierwszy i drugi etap wykonano w miazarce zamkniętej typu Banbury. Po pierwszym etapie mieszanka była odstawiana na 24 godziny w celu kondycjonowania, przed trzecim etapem – odstawiana na 4 godziny. Trzeci etap mieszania był wykonywany na laboratoryjnej walcierce dwuwalcowej. W celu przygotowania próbek do badań wszystkie mieszanki były sieciowane w temperaturze 170°C w czasie t_{95} pomnożonym przez 1,5.

2.2. Metodyka

Pomiar lepkości Mooneya (ML(1+4)/100)

Oznaczenie wykonano wg ASTM D 1646-07, przy użyciu dużego rotora w warunkach podgrzewania wstępnego – 1 minuta, czas pracy rotora – 4 minuty w temperaturze 100°C, z wykorzystaniem

Tabela 1. Charakterystyka użytych kauczuków

Table 1. Characteristics of rubbers used

Kauczuk/Rubber	Lepkość Mooneya/ Mooney viscosity ML(1+4)/100 [MU]	Styren związany/ Bound styrene [% mas.]	Zawartość winylu/Vi- nyl content on rubber [% mas.]	T_g [°C]
Kauczuk referencyjny/Reference	72	20	50	-24
Syntion 2150X1	67	21	50	-23
Syntion 2150X4	65	21	50	-23

For rolling resistance, the tread compound, the weight of the tire and its design are of utmost importance. The amount and type of filler (highly dispersible silica) as well as rubber containing functional groups interacting with the filler have a significant impact on the tread compound rolling resistance [1]. Wet grip depends on the composition of the tread compound and the tread pattern. The glass transition temperature of the rubber as well as the type and number of functional groups interacting with the filler are also important [2].

In addition to the dynamic properties mentioned above, abrasion is also very important tire performance parameter. These are the three main properties that create “magic-triangle” based on which the performance of tires tread is assessed [3, 4]. In this case, more comprehensive and innovative solutions are needed - including rubber functionalization [5–14].

Therefore, bearing in mind that to achieve the best set of the above-described features of the tire, and thus keeping up with the changes taking place on the EU tire market, Synthos started its research and development program in 2011, which resulted in the introduction of modern SBR rubbers on the market [15–18].

2. Experimental

2.1. Preparation of the compounds

Two commercially available continuous-polymerized rubbers made by Synthos – Syntion 2150X1 and 2150X4, with the same microstructure and different type of functionalization (end chain and end chain/in chain respectively) has been compared with non-functionalized reference (Tab. 1). Both tested rubbers contain the same kind of functional groups in the polymer backbone. These groups show strong chemical interactions with silanol moieties on the silica surface.

Compounds were prepared on the basis of the model formula of a passenger car tire tread, with silica as the main filler (Tab. 2).

Compounding of the rubbers was performed in three steps (Tab. 3). The first and second step were performed in a Banbury type of internal mixer (1.6 liter Farrel). After first stage the compound was allowed to stand for 24

Tabela 2. Skład mieszanki
Table 2. Compound composition

Składniki/Components	Zawartość/Amount [cz. mas.]		
Kauczuk referencyjny/Reference	75	–	–
Syntion 2150X1	–	75	–
Syntion 2150X4	–	–	75
SYNTECA 44 ¹	25	25	25
Krzemionka Zeosil 1165 MP ² / Silica Zeosil 1165 MP ²	80	80	80
Sadza ISAF – N234 ³ / Carbon Black ISAF - N234 ³	10	10	10
Olej TDAE ⁴ /TDAE oil ⁴	37,5	37,5	37,5
ZnO ⁵	3	3	3
6PPD ⁶	2	2	2
Kwas stearynowy ⁷ /Stearic Acid ⁷	2	2	2
Silane Si 69 ⁸	6,4	6,4	6,4
TBBS ⁹	1,7	1,7	1,7
DPG ¹⁰	2	2	2
Siarka/Sulphur	1,5	1,5	1,5

- ¹ Kauczuk butadienowy produkowany w technologii polimeryzacji w roztworze na katalizatorze neodymowym, zawierający ok. 97% formy *cis* – produkt Synthos
² Produkt Solvay
³ Produkt Cabot Corporation
⁴ VivaTec 500, produkt Klaus Dahleke KG
⁵ Produkt Slovzink
⁶ Vulkanox 4020/LG, produkt Lanxess
⁷ Tefacid RG, produkt AarhusKarlshamn Sweden AB
⁸ bis(3-trietoksylilopropyl)tetrasulfan, produkt Evonik
⁹ *N*-*tert*-butylo-2-benzotiazolosulfenamid – Luvomaxx TBBS, produkt Lehmann & Voss & Co. K
¹⁰ 1,3-difenyloguanidyna – Denax, produkt Draslovka a.s.

- ¹ Butadiene rubber produced by a technology of polymerization in solution, based on neodymium catalyst, contains approximately 97% of *cis* structure – a product of Synthos
² A product of Solvay
³ A product of Cabot Corporation
⁴ VivaTec 500, a product of Klaus Dahleke KG
⁵ A product of Slovzink
⁶ Vulkanox 4020/LG, a product of Lanxess
⁷ Tefacid RG, a product of AarhusKarlshamn Sweden AB
⁸ Bis[3-(triethoxysilyl)propyl]polysulfide, a product of Evonik
⁹ *N*-*tert*-butyl-2-benzothiazolesulfenamide - Luvomaxx TBBS, a product of Lehmann & Voss & Co. K
¹⁰ 1,3 – diphenylguanidine - Denax, a product of Draslovka a.s.

wiskozymetru Mooneya MV 2000, firmy Alpha Technologies.

Analiza własności przetwórczych gumy (RPA)

Charakterystykę utwardzania mieszanek kauczukowych mierzono na bezrotorowym reometrze RPA2000, Alpha Technologies). Pomiar prowadzono zgodnie z normą ASTM D 6204 w temperaturze 170°C. Efekt Payne'a dla surowych mieszanek określono w następujących warunkach: 100°C, 0,33 Hz, oraz odkształcenie od 1 do 90%.

Właściwości mechaniczne

Próbę rozciągania wykonano na maszynie wytrzymałościowej (Zwick/Roell Z005 z głowicą pomiarową 1 kN plus ekstensometr lightXtens) wg PN-ISO 37:2007. Próbkę w kształcie wiosełka zostały wycięte z wulkanizatów. Próbkę rozciągano w temperaturze pokojowej (23 ± 2°C). Średnie właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu wyznaczono z pięciu próbek.

Dynamiczna analiza mechaniczna (DMA)

Predyktory właściwości bieżnika opon zostały wyznaczone przy użyciu dynamicznego analizatora mechanicznego DMA 450+ Metravig z dołączonym czujnikiem siły 450 N w warunkach ścinania. Do próbek zastosowano sinusoidalne odkształcenie cykliczne. Geometria próbek była następująca: próbki z pojedynczą szczeliną ścinającą, o średnicy 10 mm i długości około 23 mm (2 mm próbki). Zmianę temperatury prowadzono w następujących warunkach: temperatura

hours in order to be conditioned. For the third stage the compound was allowed to condition for 4 hours. Third step of mixing was done on a lab sized two roll mill. To prepare the samples for testing, all compounds were cured at 170°C for t_{95} multiplied by 1.5.

2.2. Techniques

Mooney viscosity measurement (ML(1+4)/100)

Determined based on ASTM D 1646-07, using an large rotor under the conditions of preheating – 1 minute, rotor operating time – 4 minutes at temperature 100°C; using MV 2000 Mooney viscometer, Alpha Technologies.

Rubber process analysis (RPA)

Cure characteristics of the rubber compounds were measured on a rotorless shear rheometer (RPA; Rubber Process Analyzer RPA2000, Alpha Technologies). Measurement was carried on according to ASTM D 6204 at 170°C. Payne effect of raw compounds was determined at the following conditions: 100°C, 0.33 Hz, and strain from 1 to 90%.

Mechanical properties

Tensile testing was performed on a tensile machine (Zwick/Roell Z005 with measurement head 1 kN plus extensometer lightXtens) according to PN-ISO 37:2007. The dumbbell-shaped test specimens were

Tabela 3. Procedura mieszania
Table 3. Mixing procedure

Etap 1 / First step	Mieszarka zamknięta / Internal mixer
Prędkość wirnika / Rotor speed	60 obr./min / 60 rpm
Temp. początkowa / Start temp	30°C
Współczynnik napełnienia / Load factor	70%
Sekwencja mieszania / Mixing sequence	0 min kauczuki / 0 min rubbers
	1 min ½ krzemionki + ½ silanu / 1 min ½ silica + ½ silane
	2 min ½ krzemionki + ½ silanu + olej TDAE + kwas stearynowy + ZnO + 6PPD / 2 min ½ silica + ½ silane + TDAE oil + stearic acid + ZnO + 6PPD
	4 min mieszanie / 4 min sweep
	5 min mieszanie / 5 min sweep
	6 min opróżnianie / 6 min dump
Temp. opróżniania / Dumping temp	≈ 150°C
Etap 2 / Second step	Mieszarka zamknięta / Internal mixer
Prędkość wirnika / Rotor speed	75 obr./min / 75 rpm
Temp. początkowa / Start temp	50°C
Współczynnik napełnienia / Load factor	Ok. 68,5% / About 68.5%
Sekwencja mieszania / Mixing sequence	0 min mieszanka z pierwszego etapu / 0 min mix from the first step
	1 min sadza / 1 min carbon black
	4 min mieszanie / 4 min sweep
	5 min opróżnianie / 5 min dump
Temp. opróżniania / Dump temp	150–155°C
Etap 3 / Third step	Walcarka dwuwalcowa / Two roll mill
Temp. walców / Rollers temp	50°C
Sekwencja mieszania / Mixing sequence	0 min – 0,5 min mieszanka z drugiego etapu + zespół sieciujący / 0 min – 0.5 min mix from the second step + curatives
	0,5 min – 3,5 min obustronne nacinanie co każde 0,5 min / 0.5 min – 3.5 min both side cut after every 0.5 min
	3,5 min – 8 min sześciokrotne walcowanie mieszanki na walcu tylnym / 3.5 min – 8 min six times rolover mix onto rear roller
	Po 8 min czterokrotne walcowanie mieszanki dla uformowania arkusza / After 8 min four times rolover the compound to form a sheet

w zakresie od -50°C do $+65^{\circ}\text{C}$, odkształcenie dynamiczne 2%, szybkość nagrzewania: $2,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, częstotliwość odkształceń: 10 Hz, maksymalna siła: 160 N.

Wyznaczono następujące predyktory właściwości bieżnika opon: opór toczenia mierzony jako $\tan \delta$ w temperaturze 60°C (im niższa wartość, tym lepiej), trakcję na mokrej nawierzchni mierzoną jako $\tan \delta$ w temperaturze 0°C (im wyższa wartość, tym lepiej) oraz kierowalność na suchej nawierzchni jako G' w temperaturze 30°C (im wyższa wartość, tym lepiej).

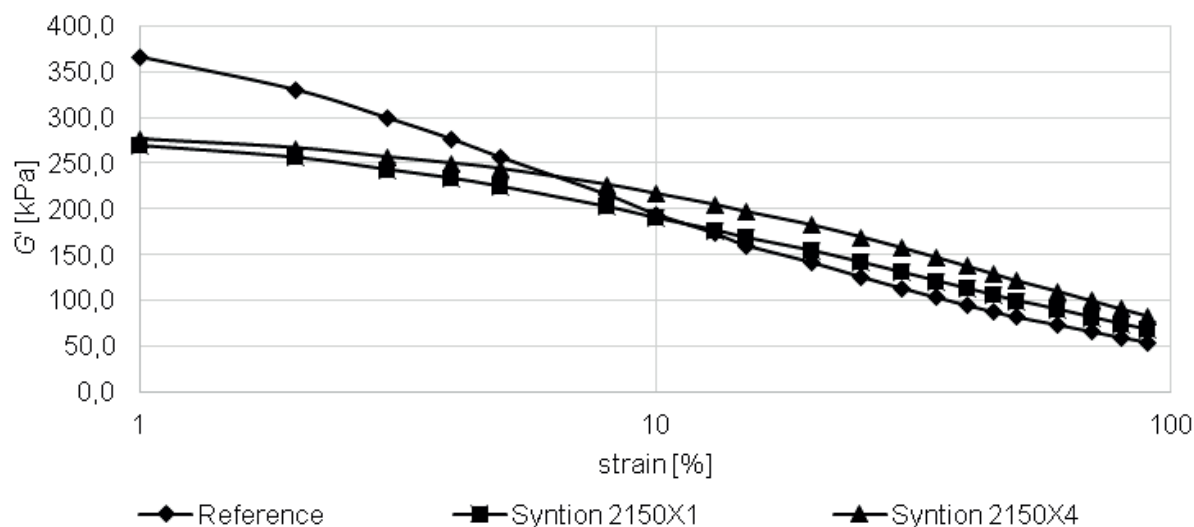
3. Wyniki i dyskusja

3.1. Lepkość Mooneya

Dla mieszanek zmierzono wartości lepkości Mooneya (ML 1+4/100°C). Kompozycje oparte na polimerach funkcjonalizowanych charakteryzują się znacznie wyższą lepkością Mooneya w stosunku do niefunkcjonalizowanego wzorca (tab. 4). Wzrost lepkości Mooneya wraz ze wzrostem stopnia funkcjonalizacji kauczuku jest również wyraźnie widoczny i prawdopodobnie powiązany z rosnącą liczbą wiązań

Tabela 4. Wartości lepkości Mooneya mieszanek
Table 4. Mooney viscosity values of the compounds

Próbka/ Sample	MV mieszanki / MV compound [MU]
Mieszanka referencyjna/Reference	67
Syntion 2150X1	78
Syntion 2150X4	86



Rys. 2. Pomiary efektu Payne'a dla niezulkanizowanych mieszanek
Fig 2. Payne effect measurements of the raw compounds

cut from vulcanized rubbers. The specimens were stretched at room temperature ($23 \pm 2^{\circ}\text{C}$). The average tensile properties for each composite were determined from five specimens.

Dynamic mechanical analysis (DMA)

The tire predictors were determined using DMA 450+ Metravib with the attached 450N load cell in shear. A sinusoidal cyclic deformation was applied to the samples. Samples geometry was as follows: single gap shear specimens, 10 mm in diameter and approximately 23 mm in length (2 mm of sample). The temperature sweeps were carried out under following conditions: temperature range from -50°C to $+65^{\circ}\text{C}$, 2% dynamic strain, heating rate: $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, frequency of deformation: 10 Hz, max. force: 160 N.

The tire predictors were determined as follows: rolling resistance measured as $\tan \delta$ at 60°C (lower the value the better), wet traction measured as $\tan \delta$ at 0°C (higher the value the better), and dry handling as G' at 30°C (higher the value the better).

3. Results and discussion

3.1. Mooney viscosity

Compounds Mooney viscosity values (ML 1+4/100°C) were measured. Compound based on functionalized polymers are characterized by significantly higher Mooney viscosity to unfunctionalized reference (Tab. 4). Increase in Mooney viscosity with increasing rubber functionalization degree is also clearly visible and probably connected with increasing number of chemical bonds between polymer chains and silica surface.

chemicznych pomiędzy łańcuchami polimerowymi a powierzchnią krzemionki.

3.2. Efekt Payne'a

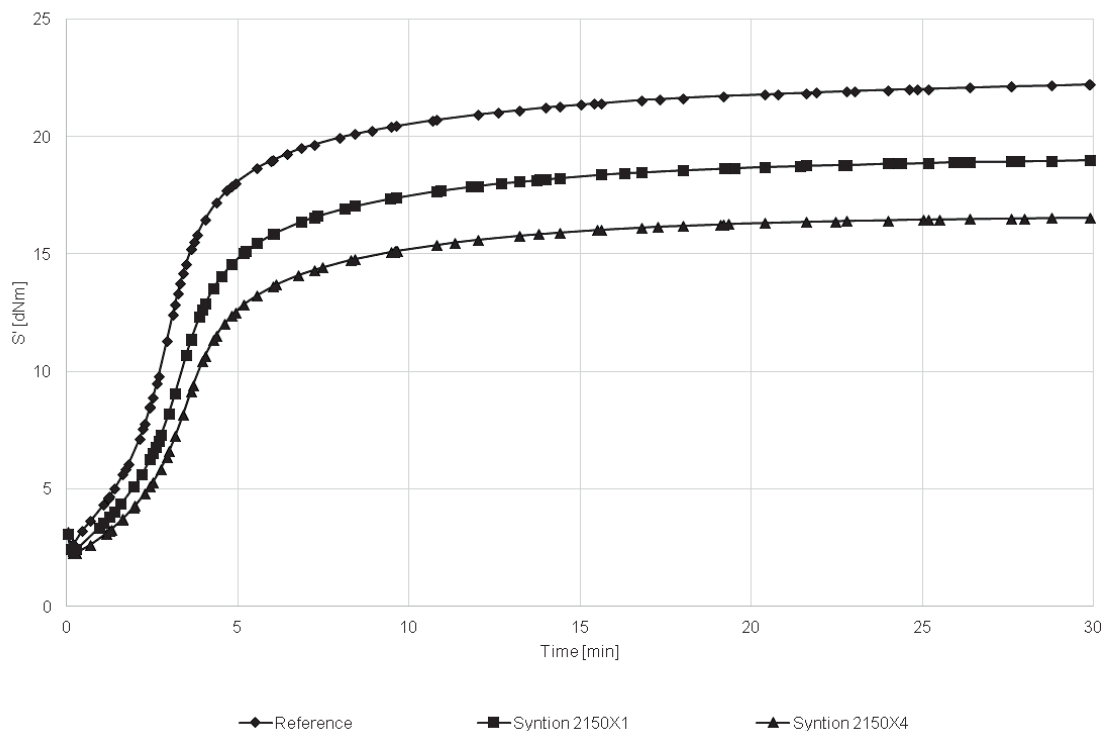
Efekt Payne'a w mieszankach kauczukowych mierzono za pomocą bezrotorowego reometru ścinającego (rys. 2). Efekt Payne'a przypisuje się na ogół deformacyjnemu pękaniu i odtwarzaniu słabych wiązań fizycznych łączących aglomeraty napełniacza, można go zatem uznać za miarę mikrodyspersji napełniacza [19].

Wyniki przedstawione w tab. 5 wskazują, że dla obu funkcjonalizowanych kauczuków, przy wzrastającej zawartości monomeru funkcyjnego w kauczuku, wartości efektu Payne'a maleją.

Zjawisko to jest prawdopodobnie związane ze wzrostem liczby wiązań polimer-napełniacz przy rosnącej zawartości monomeru funkcyjnego w makrocząsteczkach kauczuku. Im mniejsza wartość efektu Payne'a, tym lepsza jest mikrodyspersja napełniacza w mieszance, co zazwyczaj odpowiada mniejszym stratom energii związanym m.in. z niszczeniem sieci napełniacza i prowadzi do niższych wartości predyktora oporu toczenia.

3.3. Charakterystyki procesu wulkanizacji

Krzywe wulkanizacji rejestrowano w temperaturze 170°C za pomocą analizatora RPA. Zaobserwowano duże różnice w charakterystyce utwardzania porównywanych mieszanek (rys. 3).



Rys. 3. Krzywe wulkametryczne
Fig. 3. Vulcanometric curves

3.2. Payne effect

The Payne effect of rubber compounds was measured with use of rotorless shear rheometer (Fig. 2). The Payne effect is generally attributed to deformation-induced breakage and recovery of weak physical bonds linking filler clusters, thus it can be considered as a measure of the filler micro-dispersion [19].

Results shown in Tab. 5 indicate that for both functionalized rubber, with the increasing content of functional monomer in the rubber, the values of the Payne effect decrease.

This phenomenon is probably related to the increase in the number of polymer-filler bonds with the increasing content of functional monomer in rubber macromolecules. The lower the value of the Payne effect, the better the micro-dispersion of the filler in the compound, which usually corresponds to the lower energy losses associated, among others, with breaking the filler network and leads to lower values of the rolling resistance predictor.

Tabela 5. Efekt Payne'a dla niezvulkanizowanych mieszanek
Table 5. Payne effect of the raw compound

Próbka/ Sample	$\Delta (G'1-G'20)$ [kPa]
Mieszanka referencyjna/Reference	224
Syntion 2150X1	115
Syntion 2150X4	93

Tabela 6. Parametry wulkanizacji
Table 6. Curing parameters

Próbka / Sample	M_H [dNm]	M_L [dNm]	ΔM ($M_H - M_L$) [dNm]	t_2 [min]	t_{90} [min]
Mieszanka referencyjna/ Reference	22,2	2,7	19,6	1,24	8,9
Syntion 2150X1	19,0	2,4	16,7	1,59	9,4
Syntion 2150X4	16,6	2,3	14,3	2,0	9,6

Parametry takie jak: moment początkowy (M_L), moment końcowy (M_H) i czas podwulkanizacji (t_2) były niższe dla próbek zawierających kauczuki funkcjonalizowane (tab. 6). Widać również wyraźnie, że w przypadku obu rodzajów gum na bazie kauczuków funkcjonalizowanych, wraz ze wzrostem zawartości monomeru funkcyjnego w kauczuku, wartość różnicy między maksymalnym i minimalnym momentem obrotowym ($M_H - M_L$) zaskakująco maleje, co może świadczyć o malejącej gęstości usieciowania kauczuków. Może to być związane z bardzo dobrą dyspersją napelnacza, co powoduje, że mieszanka jest „miękką”, jednak wyjaśnienie tego zjawiska na obecnym etapie prac nie było możliwe i wymaga pogłębionych badań.

Właściwości mechaniczne

Określono właściwości mechaniczne wulkanizatów – wytrzymałość na rozciąganie (TS), wydłużenie przy zerwaniu (E_B) oraz moduły przy 100% ($M100\%$) i 300% ($M300\%$) wydłużenia (tab. 7).

Wulkanizat na bazie niżej funkcjonalizowanego kauczuku ma większą wytrzymałość na rozciąganie, wyższy moduł 300 i mniejsze wydłużenie przy zerwaniu, w porównaniu do wulkanizatu na bazie niefunkcjonalizowanego kauczuku wzorcowego. Natomiast dla wulkanizatów na bazie kauczuku wysoko funkcjonalizowanego charakterystyczne jest małe wydłużenie przy zerwaniu i znacznie mniejsza wytrzymałość na rozciąganie, co prawdopodobnie wiąże się z grupami funkcyjnymi obecnymi w łańcuchu polimerowym. Ich zwiększona ilość powoduje zwiększenie ilości wiązań pomiędzy łańcuchami polimerowymi a napelniaczem, a w rezultacie prowadzi do zmniejszenia elastyczności wulkanizatów. Efekt ten może być skompensowany przez dodanie odpowiednich dodatków poprawiających przerobowość.

3.5. Właściwości dynamiczno–mechaniczne

Analizę dynamiczno-mechaniczną z przemianami temperaturą (rys. 4) przeprowadzono w warunkach ścinania. Wyniki przedstawione w tabeli 8 są wartościami głównych predyktorów właściwości bieżnika opony.

3.3. Characteristics of the vulcanization process

Vulcanization curves were recorded at 170°C using rubber process analyser. Big differences in curing characteristic for the compared compounds were observed (Fig. 3).

Parameters like: initial torque (M_L), ultimate torque (M_H) and scorch (t_2) were lower for samples containing functionalized rubbers (Tab. 6). It is also clearly visible that for both functionalized rubbers, as the content of functional monomer in the rubber increases, the value of the difference between the maximum and minimum torque ($M_H - M_L$) surprisingly decreases, which may indicate a decreasing density of the rubber network. This could be connected with very good filler dispersion which results in “softer” compound, however explanation of this phenomenon at the current stage of research was not possible and it requires of in-depth investigations.

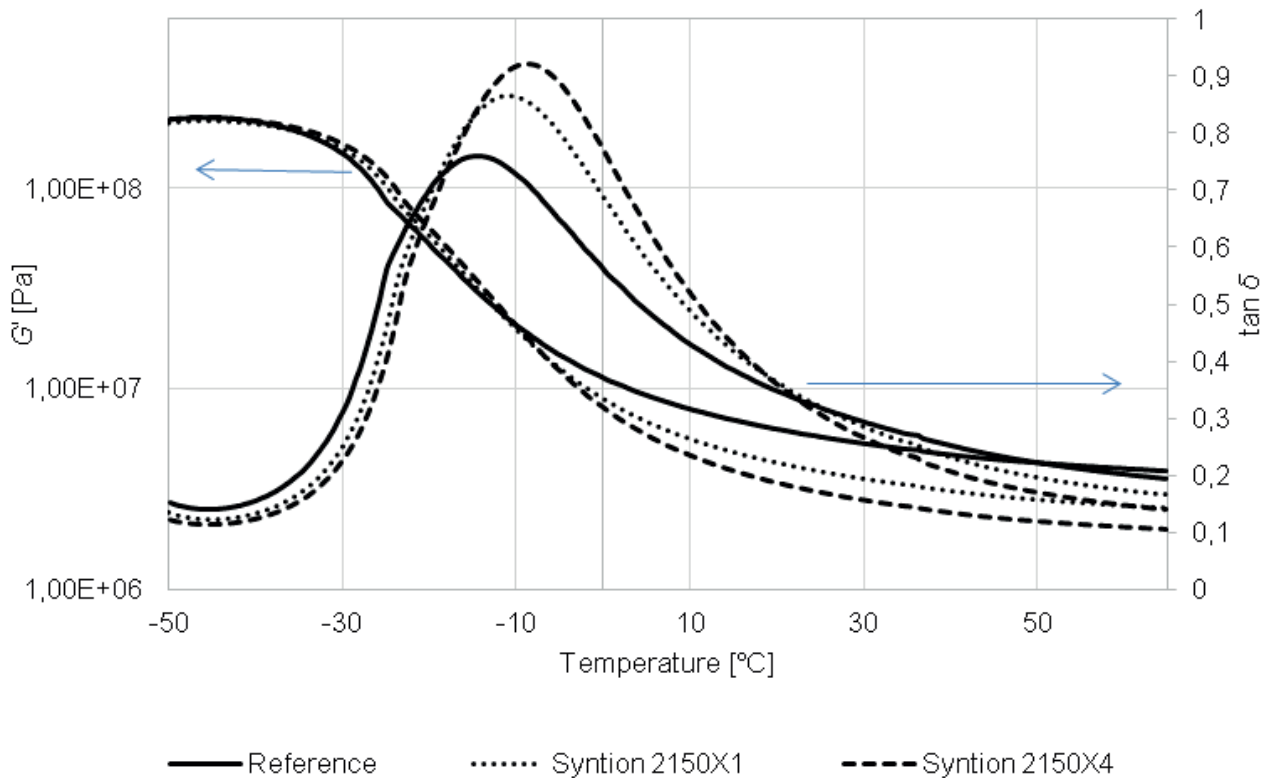
3.4. Mechanical properties

Mechanical properties of vulcanizates – tensile strength (TS), elongation at break (E_B) and moduli at 100% ($M100\%$) and 300% ($M300\%$) of elongation were determined (Tab. 7).

Vulcanizate based on the lower functionalized rubber has a higher tensile strength, a higher modulus 300 and a lower elongation at break, compared to a vulcanizate based on a non-functionalized reference rubber. In contrast, for vulcanizates based on higher functionalized rubber, low elongation at break and much lower tensile strength are characteristic, which is probably connected with functional groups present in the polymer chain. Their increased amount results in an increase in the number of bonds between the polymer chains and the filler, and as a result leads to a decrease in vulcanizate elasticity. This effect can be compensated by the addition of processing agents.

Tabela 7. Właściwości mechaniczne wulkanizatów
Table 7. Mechanical properties of vulcanizates

Próbka / Sample	$M100\%$ [MPa]	$M300\%$ [MPa]	TS [MPa]	E_B [%]
Próbka referencyjna/ Reference	3,1	13,3	14,7	325
Syntion 2150X1	3,2	14,3	15,5	318
Syntion 2150X4	3,2	0,0	13,5	268



Rys. 4. Współczynnik strat mechanicznych ($\tan \delta$) i moduł zachowawczy wulkanizatów (G') w funkcji temperatury
Fig. 4. Loss factor ($\tan \delta$) and storage modulus (G') for vulcanizates as a function of temperature

W przypadku wulkanizatów opartych na obu kauczukach funkcjonalizowanych występuje znaczny spadek wartości $\tan \delta$ w temperaturze 60°C (predyktor oporu toczenia) – odpowiednio o 13% i 27% (tab. 8) dla Syntion 2150X1 i 2150X4, w stosunku do referencyjnego wulkanizatu na bazie kauczuku niefunkcjonalizowanego. Spadek wartości współczynnika oporu toczenia jest wyraźnie zależny od ilości czynnika funkcjonalizującego w kauczuku. Sugeruje to, że zastosowanie uzyskanych kauczuków w mieszankach bieżnikowych opon pozwoli na znaczne zmniejszenie oporów toczenia, a tym samym oszczędność paliwa.

W porównaniu z odpowiednimi wartościami referencyjnymi predyktory przyczepności na mokrej nawierzchni wzrastają wraz ze wzrostem zawartości czynnika funkcjonalizującego odpowiednio o 23% i 37% dla kauczuków Syntion 2150X1 i 2150X4 (tab. 8). Wraz ze wzrostem zawartości monomeru funkcyjnego zmniejsza się wartość predyktora właściwości prowadzenia na suchej nawierzchni (G' w temp. 30°C) dla wulkanizatów na bazie obu polimerów. Jest to najprawdopodobniej związane z poprawą mikrodyspersji napełniacza wraz ze wzrostem zawartości grup funkcyjnych w kauczuku. Problem ten może być łatwo rozwiązany poprzez zwiększenie ilości napełniacza. Wszystkie badane kauczuki mają praktycznie takie same wartości temperatury zeszklenia, jednak istnieją znaczne różnice w temperaturach maksimum $\tan \delta$ dla wulkanizatów

3.5. Dynamic-mechanical properties

Temperature sweep dynamic-mechanical analysis was performed in shear mode (Fig. 4). The results presented in the Table 8 are the values of the main tire tread performance predictors.

In the case of vulcanizates based on both functionalized rubbers, there is a significant decrease in the values of $\tan \delta$ at 60°C (rolling resistance predictor) – by 13% and 27% (Tab. 8) for Syntion 2150X1 and 2150X4 respectively, in relation to the non-functionalized rubber reference. Decreasing in rolling resistance predictor value is visibly dependent on the amount of the functionalizing agent in raw rubber. This suggests the use of the obtained rubbers in tire treads

Tabela 8. Wartości głównych predyktorów właściwości bieżnika dla wulkanizatów

Table 8. Tire tread performance main predictors values for the vulcanizates

Próbka/Sample	$\tan \delta$ (60°C)	$\tan \delta$ (0°C)	G' [30°C] [MPa]	Temp. max $\tan \delta$ [°C]
Próbka referencyjna / Reference	0,201	0,562	5,33	-14,3
Syntion 2150X1	0,174	0,689	3,54	-10,9
Syntion 2150X4	0,146	0,772	2,79	-8,9

opartych na poszczególnych kauczukach. Dane przedstawione w tabeli 8 wyraźnie pokazują, że wraz ze wzrostem stopnia funkcjonalizacji, maksimum $\tan \delta$ przesuwa się w kierunku wyższych temperatur. Prawdopodobnym wyjaśnieniem tego zjawiska jest unieruchomienie łańcuchów polimerowych na powierzchni krzemionki, wynikające z silnego oddziaływania grup funkcyjnych gumy z grupami silanolowymi napełniacza. W rezultacie prowadzi to do zmniejszenia ruchliwości segmentów sieci polimerowej, co skutkuje wzrostem temperatury maksimum $\tan \delta$. Przesunięcie temperatury zeszklenia dla wulkanizatów zawierających kauczuki funkcjonalizowane ma również pozytywny wpływ na wartości predyktora przyczepności na mokrej nawierzchni. Niskie wartości współczynnika oporu toczenia i jednocześnie wysokie wartości współczynnika przyczepności na mokrej nawierzchni są szczególnie pożądane i pozwalają na produkcję opon o właściwościach zrównoważonych pomiędzy bezpieczeństwem a oszczędnością paliwa.

4. Wnioski

Dwa dostępne na rynku kauczuki produkowane metodą polimeryzacji ciągłej przez firmę Synthos – Syntion 2150X1 i 2150X4, o tej samej mikrostrukturze i różnym stopniu funkcjonalizacji (Syntion 2150X1 średnio funkcjonalizowany i Syntion 2150X4 wysoko funkcjonalizowany) zostały porównane z niefunkcjonalizowanym kauczukiem wzorcowym. Mieszanki oparte na polimerach funkcjonalizowanych charakteryzują się znacznie wyższą lepkością Mooneya w porównaniu z niefunkcjonalizowanym wzorcem, co jest prawdopodobnie wynikiem chemicznego wiązania pomiędzy łańcuchami polimerowymi a powierzchnią krzemionki. Ponadto badania wykazują, że w przypadku obu kauczuków funkcjonalizowanych, wraz ze wzrostem zawartości monomeru funkcyjnego w kauczuku, wartości efektu Payne'a maleją. Im niższa jest wartość efektu Payne'a, tym lepsza jest mikrodyspersja napełniacza w mieszaneczce, co zazwyczaj odpowiada mniejszym stratom energii w oponie. Wulkanizat na bazie niżej funkcjonalizowanego kauczuku ma większą wytrzymałość na rozciąganie, wyższy moduł 300 i mniejsze wydłużenie przy zerwaniu, w porównaniu z wulkanizatem na bazie niefunkcjonalizowanego kauczuku wzorcowego. Natomiast dla wulkanizatów na bazie kauczuku wysoko funkcjonalizowanego charakterystyczne jest małe wydłużenie przy zerwaniu i znacznie mniejsza wytrzymałość na rozciąganie, co prawdopodobnie wiąże się z grupami funkcyjnymi obecnymi w łańcuchu polimerowym. Ich zwiększona ilość powoduje zwiększenie ilości wiązań pomiędzy

compounds will allow a significant reduction in rolling resistance and thus fuel savings.

Compared to the corresponding reference wet grip predictor values increase with increasing functionalizing agent content by 23% and 37% for Syntion 2150X1 and 2150X4 respectively (Tab. 8). With increasing the functional monomer content the dry handling predictor (G' at 30°C) of vulcanizates decreases for both polymers. This is most likely related to the improvement of the filler micro-dispersion with the increase in the content of functional groups in the rubber. This issue can be easily solved by increasing the amount of filler. All examined rubbers have virtually the same values of glass transition temperature, however there are significant differences in temperatures of maximum $\tan \delta$ for vulcanizates based on particular rubbers. Data presented in Tab. 8 clearly show that as the degree of functionalization increases, temperature of maximum $\tan \delta$ is shifted towards higher temperatures. A probable explanation for this phenomenon is the immobilization of polymer chains on the silica surface, due to the strong interaction of the rubber functional groups with the silanol groups of the filler. As a result, this leads to a decrease in the mobility of the polymer network segments, which results in an increase in the maximum $\tan \delta$ temperature. The glass transition temperature shift for vulcanizates containing functionalized rubbers also has a positive effect on the wet grip predictor values. Low values of the rolling resistance predictor and at the same time high values of the wet grip predictor are particularly desirable and allow the production of tires with balanced properties between safety and fuel economy.

4. Summary

Two commercially available continuous-polymerized rubbers made by Synthos – Syntion 2150X1 and 2150X4, with the same microstructure and different degree of functionalization (Syntion 2150X1 medium-functionalized and Syntion 2150X4 highly-functionalized) has been compared with non-functionalized reference. Compounds based on functionalized polymers are characterized by significantly higher Mooney viscosity, compare to unfunctionalized reference, which is probably the result of chemical bonding between polymer chains and silica surface. Furthermore studies show that for both functionalized rubber, with the increasing content of functional monomer in the rubber, the values of the Payne effect decrease. The lower the value of the Payne effect, the better the micro-dispersion of the filler in the compound, which usually corresponds to the lower energy losses of the tire. Vulcanizate based on the lower functionalized rubber has a higher tensile strength, a higher modulus

łańcuchami polimerowymi a napełniaczem, a w rezultacie prowadzi do zmniejszenia elastyczności wulkanizatów. Efekt ten może być zrekompensowany przez dodanie środków przetwórczych.

W przypadku wulkanizatów opartych na obu kauczukach funkcjonalizowanych występuje znaczny spadek wartości $\tan \delta$ w temp. 60°C (predyktor oporu toczenia) – odpowiednio o 13% i 27% dla Syntion 2150X1 i 2150X4, w stosunku do referencyjnego kauczuku niefunkcjonalizowanego. Spadek wartości predyktora oporu toczenia wyraźnie zależy od ilości czynnika funkcjonalizującego w kauczuku surowym. W porównaniu z próbką referencyjną wartość predyktora przyczepności na mokrej nawierzchni wzrasta wraz ze wzrostem zawartości czynnika funkcjonalizującego odpowiednio o 23% i 37% w przypadku kauczuków Syntion 2150X1 i 2150X4. Niskie wartości współczynnika oporu toczenia i jednocześnie wysokie wartości współczynnika przyczepności na mokrej nawierzchni są szczególnie pożądane i umożliwiają produkcję opon o właściwościach zrównoważonych pomiędzy bezpieczeństwem a oszczędnością paliwa.

300 and a lower elongation at break, compared to a vulcanizate based on a non-functionalized reference rubber. In contrast, for vulcanizates based on higher functionalized rubber, low elongation at break and much lower tensile strength are characteristic, which is probably connected with functional groups present in the polymer chain. Their increased amount results in an increase in the number of bonds between the polymer chains and the filler, and as a result leads to a decrease in vulcanizate elasticity. This effect can be compensated by the addition of processing agents.

In case of vulcanizates based on both functionalized rubbers, there is a significant decrease in the values of $\tan \delta$ at 60°C (rolling resistance predictor) - by 13% and 27% for Syntion 2150X1 and 2150X4 respectively, in relation to the non-functionalized rubber reference. Decreasing in rolling resistance predictor value is visibly dependent on the amount of the functionalizing agent in raw rubber. Compared to the corresponding reference wet grip predictor values increase with increasing functionalizing agent content by 23% and 37% for Syntion 2150X1 and 2150X4 respectively. Low values of the rolling resistance predictor and at the same time high values of the wet grip predictor are particularly desirable and allow the production of tires with balanced properties between safety and fuel economy.

5. Literatura / References

1. Futamura S. Goldstein A.A., *Rubber Chem. Technol.*, 2016, **89**, 1.
2. Veiga V.D.A., Rossignol T.M., Crespo J., da Silva Crespo J., Carli L.N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2017, **134**, 45334.
3. Liu X., Zhao S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 2008, **108**, 3038.
4. Seo B., Kim K., Lee H., Lee J.-Y., Kwag G.-H., Kim W., *Macromol. Res.*, 2015, **23**, 466.
5. Sun Z., Huang Q., Zhang L., Wang Y., Wu Y., *RSC Adv.*, 2017, **7**, 38915.
6. Hsu B., Halasa A., Bates K., Zhou J., Hua K.-C., Ogata N., *Nippon Gomu Kyokaishi*, 2006 **79**, 117.
7. *Pat. US 6252008 B1*, 2001.
8. *Pat. EP 0773231 B1*, 2002.
9. Rocha T.L.A.C., Schuster R.H., Jacobi M.M., Samios D., *KGK-Kaut. Gummi. Kunst.*, 2004, **57**, 656.
10. Braum M.V., Jacobi M.A.M., *Rubber Chem. Technol.*, 2017, **90**, 173.
11. Qiao H., Chao M., Hui D., Liu J., Zheng J., Lei W., Zhou X., Wang R., Zhang L., *Compos. Part B*, 2017, **114**, 356.
12. Liu X., Zhao S., Zhang X., Li X., Bai Y., *Polymer*, 2014, **55**, 1964.
13. Robak B., Rogoża J., Łapkowski M., *J. Elastom. Plast.*, 2018, **51**, 244.
14. *Pat. US 6365668 B1*, 2002.
15. *Pat. WO 2016/162528 A1*, 2016.
16. *Pat. WO 2016/162482 A1*, 2016.
17. *Pat. WO 2018/065486 A1*, 2018.
18. *Pat. WO 2019/030064 A1*, 2019.
19. Payne A.R., Whittaker R.E., *Rubber Chem. Technol.*, 1971, **44**, 440.