

یک رویکرد سبز برای ساخت تایر خودترمیم‌شونده با استفاده از لاستیک بازیافتی

مرتضی عیدی^{۱*} و لیلی جوادی^۲

۱- کارشناس آزمایشگاه، مجتمع صنعتی آرتاویل تایر (گلدستون)

۲- سرپرست آزمایشگاه، مجتمع صنعتی آرتاویل تایر (گلدستون)

Mortezaeydi91@gmail.com

چکیده: پنچری تأیر یک مشکل رایج و پرهزینه است که ایمنی راننده را تهدید می‌کند. تحقیقات خودترمیم‌شوندگی مبتنی بر لاستیک تجاری، با افزایش طول عمر مواد، از اهمیت بالایی در توسعه پایدار برخوردار است. با این حال، هنوز یک چالش بزرگ برای آماده‌سازی لاستیک بازیافت‌پذیری وجود دارد که خواص خودترمیم‌شوندگی عالی را با استحکام مکانیکی خوب و قابلیت بازیافت ترکیب کند. در این مقاله، یک لایه لاستیکی خودترمیم‌شونده ساخته و در لایه داخلی تأیر قرار داده شد که قابلیت ترمیم آسیب‌های ناشی از پنچری را به‌صورت خودکار و بدون نیاز به دخالت خارجی دارد. یک لاستیک طبیعی خودترمیم‌شونده با دو پیوند عرضی براساس تعادل متنازیز دی‌سولفید و پیوند یونی فلزی-تیولاتی برگشت‌پذیر با موفقیت ساخته شد. همچنین لاستیک بازیافتی تأیر به ترکیب اضافه شد تا خاصیت خود آب‌بندی لایه لاستیکی بهبود یابد. نتایج نشان داد که لایه خودترمیم‌شونده با مش ۵۰، برای سوراخ‌هایی با قطر کمتر از ۲/۷ میلی‌متر، صد درصد ترمیم شد. در سوراخ‌های با قطر بزرگ‌تر (۳/۴ و ۴/۲ میلی‌متر)، راندمان ترمیم به ۹۵٪ تا ۹۲٪ کاهش یافت. این نتایج امیدوارکننده، راه را برای توسعه تأیرهای خودترمیم‌شونده و ضد پنچری هموار می‌کند.

واژه‌های کلیدی: خودترمیم‌شوندگی، تایلرهای هوشمند، تایلرهای ضد پنچری، پیوندهای دی‌سولفیدی، پیوند یونی فلزی-تیولاتی.

مقدمه

آسیب‌دیده به هم پیوند می‌زنند و از نشت بیشتر لاتکس جلوگیری می‌کنند. مشابه عملکرد یون‌های Ca^{2+} در پروتئین هوئین، این پژوهش از یون‌های Zn^{2+} استفاده می‌کند. این یون‌ها قادرند یک شبکه برگشت‌پذیر ایجاد کنند که به لاستیک طبیعی قابلیت خودترمیم‌شوندگی می‌بخشد. همچنین، از پیوندهای دی سولفید استفاده می‌شود که انتظار می‌رود به‌شدت به زنجیره‌های مولکولی لاستیک متصل شوند. با اتکا به این اساس، پژوهش حاضر با افزودن لاستیک‌های بازایافتی تایر، به‌منظور افزایش کارایی خودترمیم‌شوندگی، پیشرفت کرد. به‌منظور توسعه کاربردهای پایدار جدید که از نظر اقتصادی، انرژی و محیط‌زیست مناسب باشند، از لاستیک بازایافتی تایر به‌عنوان یک جایگزین “سبز” و کم‌هزینه به‌عنوان پرکننده استفاده شد. خواص ضدپنچری این لاستیک‌های خودترمیم‌شونده تحت شرایط کنترل‌شده آزمایشگاهی که محیط عملیاتی واقعی را شبیه‌سازی می‌کنند، بررسی شد.

بخش تجربی

مواد:

لاستیک طبیعی از شرکت SENG HIN Rubber در مالزی خریداری شد. اکسید روی از شرکت سپید اکسید شکوهیه و اسید استئاریک، از شرکت Minko در مالزی تهیه شدند. تری‌فیل‌فسفین (TPP) به‌عنوان کاتالیزور از شرکت مرک خریداری شدند. تیولات روی (Zinc thiolate)، ۳،۳، دی‌تی‌ودی‌پروپیونیک اسید (DTPA) هر دو به‌عنوان عامل‌ترمیم‌کننده، دی‌کیومیل‌پراکسید (DCP) به‌عنوان عامل ولکانیزاسیون، از شرکت سیگما آلدْرِیچ خریداری شدند. لاستیک بازیافتی تایر مورد استفاده در این پروژه از تایرهای خودروهای سواری و کامیون به‌دست آمده و از شرکت ایران رابر خریداری شد. سه درجه مختلف از لاستیک تایر آسیاب‌شده مورد استفاده قرار گرفت مش‌های ۱۰ و ۳۰ و ۵۰. مواد لاستیکی بازیافتی به‌عنوان پرکننده کم‌هزینه در لاستیک خودترمیم‌شونده گنجانده شدند جدول (۱).

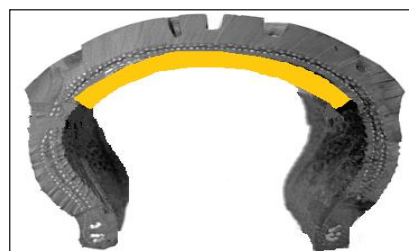
خودترمیمی را می‌توان به‌عنوان توانایی یک ماده برای ترمیم آسیب مکانیکی خود به‌صورت خودمختار یا با مداخله خارجی مانند گرما، نور، فشار و pH تعریف کرد. مواد می‌توانند پیوندهای شیمیایی شکسته شده را دوباره به هم متصل کنند تا عملکرد مکانیکی اولیه خود را بازیابند [۱]. پیوند دی‌سولفید یکی از پرکاربردترین پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر است، زیرا قابلیت تبادل دینامیک منحصربه‌فردی برای طراحی لاستیک طبیعی خودترمیم‌شونده دارد [۲]. برای ایجاد لاستیک خودترمیم‌شونده مبتنی بر یک شبکه غیرکووالانسی برگشت‌پذیر، برهم‌کنش یونی یکی از روش‌های محبوب است. برهم‌کنش یونی به‌دلیل پایداری بالا، به‌راحتی در ساختار لاستیک طبیعی قابل‌اجرا است که باعث می‌شود لاستیک‌ها رفتارهای خودترمیم‌شوندگی بالقوه و عملکرد مکانیکی عالی داشته باشند. برهم‌کنش یونی شامل جاذبه قوی بین یون‌های متضاد است، جایی که برهم‌کنش آنیون و کاتیون می‌تواند پس از قرار دادن سطوح بریده‌شده در کنار هم، در سطح ترک دوباره تشکیل شود [۳ و ۴]. امروزه، استراتژی ترکیب دو روش ترمیم متفاوت به‌عنوان یک تحول دیگر در لاستیک‌های خودترمیم‌شونده شناخته شده است، زیرا می‌تواند به‌طور هم‌زمان عملکرد مکانیکی و کارایی ترمیم را بهبود بخشد. این رویکرد در حال رشد بوده و راهی جایگزین برای غلبه بر معایب استفاده از یک شبکه ذاتی منفرد است. مطالعات اخیر نشان دادند که ترکیب پیوندهای غیرکووالانسی و پیوندهای کووالانسی برگشت‌پذیر در یک سیستم لاستیکی، باعث افزایش راندمان عالی خودترمیمی با بهبود استحکام مکانیکی می‌شود. [۵، ۶ و ۷]. این پژوهش رویکرد جدیدی را برای توسعه لاستیک طبیعی خودترمیم‌شونده ارائه می‌دهد که از مکانیسم ترمیم درخت کائوچو الهام گرفته است. لاتکس درخت کائوچو حاوی ماده‌ای به نام "لوتیونیدها" است. هنگام آسیب دیدن درخت، لوتیونیدها پاره شده و پروتئینی به نام "هوتین" آزاد می‌شود. این پروتئین با کمک یون‌های کلسیم (Ca^{2+})، دایمرهای هوتین را تشکیل می‌دهد که ذرات لاستیک را روی سطح

جدول ۱- ترکیب لاستیک خودترمیم‌شونده با گریدهای مختلف لاستیک تایر باز یافتی، مقادیر بر حسب (phr)

مواد	بدون پرکننده	۱۰ مش	۳۰ مش	۵۰ مش
NR	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
اکسید روی	۵	۵	۵	۵
اسید استناریک	۱	۱	۱	۱
DTPA	۵	۵	۵	۵
Zinc thiolate	۲۰	۲۰	۲۰	۲۰
لاستیک باز یافتی	۸	۸	۸	۸
DCP	۱٫۵	۱٫۵	۱٫۵	۱٫۵
TPP	۰٫۶	۰٫۶	۰٫۶	۰٫۶

آماده‌سازی نمونه:

لاستیک خام روی یک آسیاب دو غلطکی به مدت ۵ دقیقه در دمای °C ۱۳۵ و با سرعت چرخش ۳۰ rpm ورز داده شد، سپس در همان دما و با سرعت ۶۰ rpm به مدت ۲۰ دقیقه با روی تیولات و DTPA ترکیب شد. به مسترچ اجازه داده شد تا قبل از ترکیب با سایر مواد تا دمای اتاق خنک شود. سپس با سایر مواد در دمای اتاق ترکیب شد. در مرحله نهایی، نمونه‌ها روی دستگاه پرس ولکانیزاسیون قرار داده می‌شوند. سپس فرایند پخت تحت فشار ۱۲ MPa و در دمای °C ۱۵۰ به مدت ۲۰ دقیقه انجام می‌گیرد. در این مرحله، پیوندهای عرضی در ساختار لاستیک ایجاد شده و ماده به حالت نهایی و سخت خود می‌رسد. لاستیک ولکانیزه‌شده به قطعاتی با ابعاد طول ۱۵ cm، عرض ۷ cm و ضخامت ۵ mm برش داده و به قسمت داخلی تایر چسبانده می‌شود (شکل ۱).



شکل ۱- تصویر شماتیک چسبندگی لاستیک خودترمیم‌شونده به بخش داخلی تایر را نشان می‌دهد.

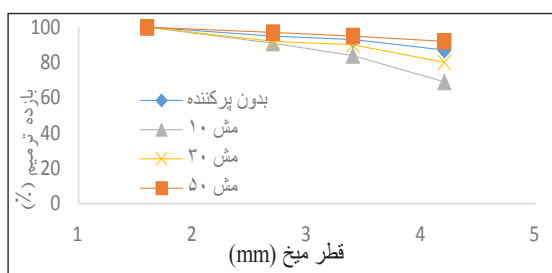
نتیجه‌ها و بحث

برای ارزیابی کامل توانایی‌های مواد خودترمیم‌شونده، باید از آزمایش‌های کاربردی استفاده شود که به‌طور مؤثر شرایط واقعی را شبیه‌سازی کنند. به همین منظور، آزمایش‌های پنچری، دما و فشار، تکرارپذیری و پایداری انجام شد. سپس تایر تا ۲۸ psi باد شد و نمونه آزمایشی پنچر شد. فشار تایر پس از ۱۰ دقیقه دوباره پایش و ثبت شد و برای محاسبه بازده ترمیم (درصد نسبت فشار پس از ترمیم به فشار اولیه) لایه لاستیکی خودترمیم‌شونده استفاده شد. در این مرحله، عملکرد ضد پنچری لایه لاستیکی خودترمیم‌شونده با گریدهای مختلف لاستیک باز یافتی از طریق آزمایش‌های پنچری ارزیابی شد. مشخص شد که نمونه پر شده با مش ۵۰ قادر است به‌طور کامل سوراخ‌های ناشی از میخ‌هایی با قطر تا ۲٫۷ mm را آب‌بندی کند (با بازده ترمیم ۱۰۰٪). در مقایسه با نمونه‌های بدون پرکننده و سایر نمونه‌های پر شده با مش ۱۰ و مش ۳۰، این نمونه پر شده با مش ۵۰ بالاترین توانایی خودآب‌بندی را در هنگام پنچر شدن با میخ‌های بزرگ‌تر با قطرهای ۳٫۴ mm و ۴٫۲ mm نشان داد. این نمونه به‌ترین عملکرد، سپس برای آزمایش‌های فشار، دما، تکرارپذیری و پایداری موردبررسی قرار گرفت.

آزمایش پنچری:

با افزایش اندازه سوراخ، بازده ترمیم کاهش می‌یابد (شکل ۲). کاهش بازده ترمیم با بزرگ‌تر شدن سوراخ به دو دلیل اتفاق می‌افتد: افزایش افت فشار و افزایش سطح

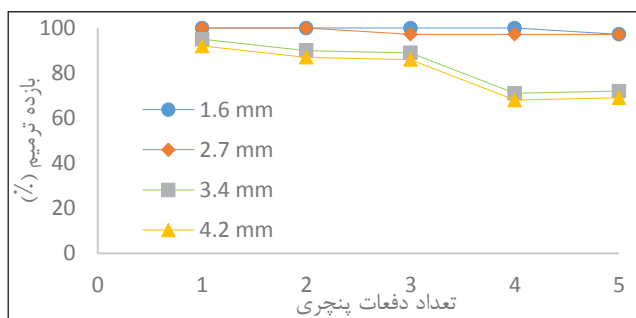
آسیب. با بزرگ‌تر شدن سوراخ‌ها، قابلیت خودترمیم‌شوندگی لاستیک کاهش می‌یابد. بازده ترمیم لایه لاستیکی با کاهش اندازه ذرات لاستیک باز یافتی افزایش می‌یابد، این بهبود عملکرد به احتمال زیاد به دلیل کاهش سفتی ماده است. سفتی کمتر ترکیب لاستیک طبیعی خودترمیم‌شونده با استفاده از لاستیک‌های باز یافتی با ذرات کوچک‌تر، نشان می‌دهد که نوار لاستیکی خودترمیم‌شونده دارای انعطاف‌پذیری و تحرک زنجیره‌ای بیشتری است. بهبود قابلیت خودآب‌بندی در نمونه حاوی مش ۵۰ کاملاً مشهود است. این نمونه می‌تواند سوراخ‌های ناشی از میخ‌های با قطر ۲٫۷ mm را کاملاً آب‌بندی کند، در حالی که نمونه بدون پرکننده تنها قادر به آب‌بندی سوراخ‌های ناشی از میخ‌های با قطر ۱٫۶ mm است. این نتیجه نشان می‌دهد که افزودن پودر لاستیک تایر باز یافتی، تأثیر مثبتی بر بهبود قابلیت خودآب‌بندی دارد. با وجود این که انعطاف‌پذیری لاستیک خودترمیم‌شونده بدون پرکننده قابل مقایسه با نسخه حاوی مش ۵۰ است، بهبود عملکرد ممکن است به دلیل کاهش حجم ماتریس لاستیکی آسیب‌دیده باشد که مکانیسم خودآب‌بندی را تسریع می‌کند.



شکل ۲- بازده ترمیم لایه لاستیکی خودترمیم‌شونده با لاستیک‌های باز یافتی مختلف که با میخ‌هایی در اندازه‌های متفاوت سوراخ شده‌اند.

آزمایش تکرارپذیری:

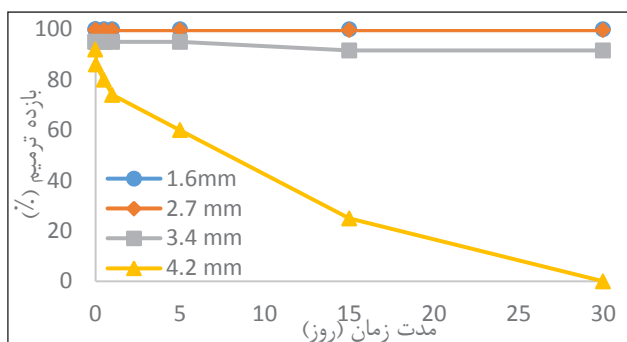
در این بخش، عملکرد ضد پنچری لایه لاستیکی مش ۵۰ بیشتر ارزیابی شد (شکل ۳). میخ با قطر ۱٫۶ mm: بازده ترمیم تا پنچری چهارم روی ۱۰۰٪ باقی ماند و سپس در پنچری پنجم به ۹۷٫۲۳٪ کاهش جزئی یافت. برای میخ ۲٫۷ mm: بازده ترمیم تا پنچری دوم ۱۰۰٪ بود، سپس در پنچری سوم به ۹۷٫۲۱٪ کاهش یافت و در پنچری‌های چهارم و پنجم ثابت ماند. برای میخ‌های ۳٫۴ mm و ۴٫۲ mm: بازده ترمیم پس از پنچری چهارم به‌طور قابل توجهی کاهش یافت و در پنچری پنجم به یک سطح ثابت رسید. تأثیر پنچری‌های مکرر بر بازده ترمیم را می‌توان با فرایند برگشت پذیر تجمع خوشه‌های یونی توضیح داد. کاهش بازده ترمیم در پنچری‌های مکرر با میخ‌های بزرگ‌تر، به دلیل چسبندگی قوی بین لاستیک خودترمیم‌شونده و میخ است. این چسبندگی قوی، به‌طور بالقوه از تشکیل ریز ترک‌های متعدد لازم برای ترمیم جلوگیری می‌کند و منجر به ایجاد ترک‌های موضعی گسترده‌تر می‌شود. در نتیجه، این ترک‌های بزرگ‌تر، فرایند ترمیم در مراحل بعدی را مختل کرده و بازده ترمیم را کاهش می‌دهند.



شکل ۳- بازده ترمیم لایه لاستیکی خودترمیم‌شونده مش ۵۰ در سوراخ‌های مکرر ایجاد شده با میخ‌هایی در اندازه‌های مختلف

آزمایش دما:

دمای تایر در طول رانندگی عادی می‌تواند تا °C ۹۰ افزایش یابد. با توجه به (شکل ۴)، بازده ترمیم با افزایش دما ابتدا کاهش و سپس افزایش می‌یابد. در



شکل ۶- بازده ترمیم لایه لاستیکی خودترمیم‌شونده مش ۵۰ در طول دوره‌های نظارتی که با میخ‌هایی در اندازه‌های مختلف سوراخ شده است.

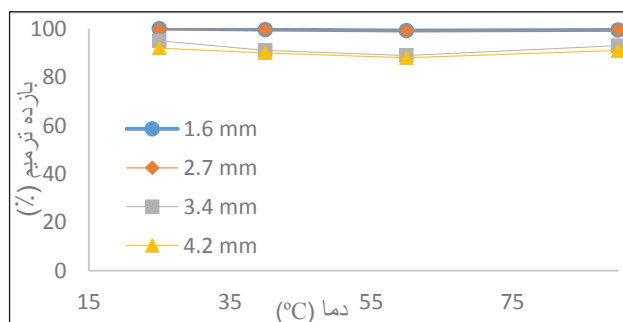
آزمایش پایداری:

شکل ۶، نتایج این آزمایش را نشان می‌دهد. لایه لاستیکی که با میخ‌ها ۱/۶ و ۲/۷ پنجر شده بود، توانست فشار تایر را در یک سطح ثابت و پایدار برای ۳۰ روز حفظ کند. این نتیجه نشان می‌دهد که ترمیم سوراخ‌های کوچک‌تر کاملاً دائمی است. برای میخ ۳/۴ mm، بازده ترمیم برای پنج روز پایدار باقی ماند، سپس پس از ۱۵ روز از ۹۵٪ به ۹۱٪ کاهش یافت و در این سطح برای باقی‌مانده دوره ۳۰ روزه ثابت ماند. برای میخ ۴/۲ mm، بازده ترمیم به تدریج و در طول زمان از ۹۲٪ به ۰٪ کاهش یافت. کاهش بازده ترمیم در طول زمان، به‌ویژه برای سوراخ‌های بزرگ‌تر، نشان می‌دهد که محل پنچری به‌طور کامل آب‌بندی نشده و باعث نشت هوا با سرعت آهسته می‌شود.

نتیجه‌گیری

برای به‌دست آوردن بالاترین میزان تعامل بین لاستیک و پرکننده، مش ۵۰ به‌عنوان گرید بهینه انتخاب شد. با افزودن مش ۵۰، عملکرد ضد پنچری لایه به‌طور قابل‌توجهی بهبود یافت. اگرچه افزودن پودر لاستیک تایر باعث افزایش سختی ترکیبات لاستیکی خودترمیم‌شونده شد، اما نمونه حاوی مش ۵۰ بهترین قابلیت خودآب‌بندی را از خود نشان داد و توانست سوراخ‌های ناشی از میخ‌هایی با قطر تا ۲/۷ mm را به‌طور کامل آب‌بندی کند. این بهبود به‌دلیل پراکندگی یکنواخت پرکننده مش ۵۰ در ماتریس لاستیکی است. این پراکندگی موجب گسترش دامنه گذار یونی شده و به ماده امکان می‌دهد تا پاسخی انعطاف‌پذیرتر به انواع و ابعاد مختلف آسیب‌ها داشته باشد و در نتیجه، در ترمیم خود، عملکرد قوی‌تری از خود نشان دهد. این مواد، راهکاری مقرون‌به‌صرفه برای مشکل پنچری تایرها ارائه می‌دهند. با توجه به سازگاری لاستیک خودترمیم‌شونده با تکنیک‌های فرآوری مرسوم لاستیک، این رویکرد پتانسیل تولید در مقیاس بزرگ و تجاری‌سازی را دارد.

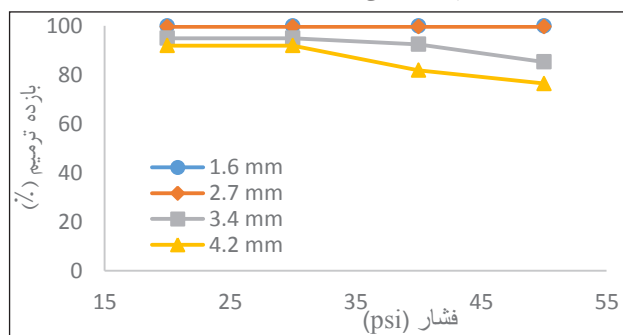
دماهای پایین: عملکرد پیوندهای یونی غالب است و بازده ترمیم بالایی را نشان می‌دهد، در حالی که پیوندهای دی‌سولفیدی عملاً غیرفعال هستند. در دماهای بالا: پیوندهای یونی کارایی خود را از دست می‌دهند، اما پیوندهای دی‌سولفیدی فعال شده و با ترمیم مجدد شبکه، این کاهش را جبران می‌کنند.



شکل ۴- بازده ترمیم لایه لاستیکی خودترمیم‌شونده مش ۵۰ در دماهای مختلف که با میخ‌هایی در اندازه‌های متفاوت سوراخ شده است.

آزمایش فشار:

برای میخ‌های ۱/۶ و ۲/۷، بازده ترمیم حتی با افزایش فشار تا ۵۰ psi نیز در ۱۰۰٪ باقی ماند (شکل ۵). این نتیجه نشان می‌دهد که برای سوراخ‌های کوچک‌تر، عملکرد ترمیم تحت تأثیر فشار قرار نمی‌گیرد. بازده ترمیم با افزایش فشار برای میخ ۳/۴ mm از ۹۵٪ به ۸۵٪، و برای میخ ۴/۲ mm از ۹۲٪ به ۷۶٪ کاهش یافت. فشار بالا می‌تواند به‌طور فیزیکی بخش‌هایی از ماده لاستیکی خودترمیم‌شونده را از محل پنچری جدا کند. این اتفاق به‌دلیل نیروهای برشی ایجادشده توسط فشار رخ می‌دهد که به‌طور مؤثر لاستیک را از ناحیه آسیب‌دیده جدا می‌سازد. با از دست رفتن ماده، توانایی لایه در آب‌بندی سوراخ مختل شده و در نتیجه، بازده ترمیم کاهش می‌یابد.



شکل ۵- بازده ترمیم لایه لاستیکی خودترمیم‌شونده مش ۵۰ در فشارهای مختلف که با میخ‌هایی در اندازه‌های متفاوت سوراخ شده است.

مراجع

- [1] Wemyss AM, Bowen C, Plesse C, Vancaeyzeele C, Nguyen GT, Vidal F, Wan C (2020) Dynamic crosslinked rubbers for a green future: a material perspective. Mater Sci Eng R Rep 141:100561. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100561>
- [2] Wang Z, Lu X, Sun S, Yu C, Xia H (2022) Preparation, characterization and properties of intrinsic self-healing elastomers. J Mater Chem B 7(32):4876–4926. <https://doi.org/10.1039/C9TB00831D>
- [3] Cheng B, Lu X, Zhou J, Qin R, Yang Y (2019) Dual cross linked self-healing and recyclable epoxidized natural rubber based on multiple reversible effects. ACS Sustain Chem Eng 7(4):4443–4455. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06437>
- [4] Canadell J, Goossens H, Klumperman B (2016) Self-healing materials based on disulfide links. Macromolecules 44(8):2536–2541. <https://doi.org/10.1021/ma2001492>
- [5] Chang K, Jia H, Gu SY (2024) A transparent, highly stretchable, self-healing polyurethane based on disulfide bonds. Eur Polym J 112:822–831. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.11.005>
- [6] Liu J, Xiao C, Tang J, Liu Y, Hua J (2020) Construction of a dual ionic network in natural rubber with high self-healing efficiency through anionic mechanism. Ind Eng Chem Res 59(28):12755–12765. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01538>
- [7] Wang X, Liang D, Cheng B (2023) Preparation and research of intrinsic self-healing elastomers based on hydrogen and ionic bond. Compos Sci Technol 193:108127. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108127>