

تأثیر سلولز نانوکریستال به عنوان پرکننده ثانویه بر خواص مکانیکی و سایشی آمیزه رویه تایر سبز

احسان مرادی گنجه و مهدی رزاقی کاشانی*

گروه مهندسی پلیمر، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

Mehdi.razzaghi@modares.ac.ir

چکیده: امروزه در تلاش برای توسعه مواد لاستیکی سازگار با محیط زیست، استفاده از افزودنی‌های تجدیدپذیر و پایدار که بتوانند به بهبود خواص مکانیکی کمک کنند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه، سلولز نانوکریستال به عنوان پرکننده ثانویه به همراه سیلیکا اصلاح سطحی شده برای کاربرد رویه تایر سواری سبز به کار گرفته شده است. این انتخاب به دلیل ویژگی‌ها و عملکردهای منحصر به فرد سلولز نانوکریستال و همچنین کمک به زیست تخریب پذیری تایر است. برای دستیابی به عملکرد تقویت کنندگی مناسب سلولز نانوکریستال در لاستیک، پراکندگی بالا ضروری است. برای دستیابی به این مهم از مسترچ سازی با روش اختلاط مایع و انعقاد لاتکس استایرن بوتادی‌ان آمولسیون استفاده شده است. این روش به دلیل آبدوستی سلولز نانوکریستال و پراکنش خوب آن در لاتکس استایرن بوتادی‌ان انتخاب شد. از جهت دیگر به دلیل سازگاری کم خواص سطحی سلولز قطبی و ماتریس لاستیکی غیرقطبی می‌توان با روش مسترچ سازی به دلیل قرار گرفتن ذرات سلولز نانوکریستال بر روی مایسل‌های لاتکس از بازگشت ذرات به هم و کلوخه شدن آن‌ها جلوگیری کرد و همچنین به پراکنش بهتر ذرات در ماتریس لاستیکی (آمیزه اصلی رویه تایر) کمک کرد. استفاده از سلولز نانوکریستال به عنوان پرکننده ثانویه با درصدهای پایین باعث بهبود پراکنش پرکننده اصلی (سیلیکا) و بالا رفتن استحکام آمیزه در حدود ۱۶ درصد، مدول ۱۹ درصد و کاهش سایش تا حدود ۱۰ درصد شد.

واژه‌های کلیدی: پرکننده ثانویه، نانو الیاف، تایر سبز، سلولز نانوکریستال، اختلاط شیرآبه‌ای

مقدمه

کامپوزیت‌های لاستیکی معمولاً با ذراتی مانند دوده، کربنات کلسیم، سیلیکات‌های آلومینیوم، تالک، میکا و سیلیکا پر می‌شوند تا فرایندپذیری، خواص فیزیکی و هزینه را بهبود بخشند. پرکننده‌ها خواص بهبودیافته‌ای مانند استحکام کششی، مقاومت در برابر سایش، پایداری حرارتی، خواص سدگری و رسانایی الکتریکی را فراهم می‌کنند. [۱ و ۲] در صنعت لاستیک، به‌ویژه در کاربردهای مربوط به تایر، دوده و سیلیکا متداول‌ترین پرکننده‌های تقویت کننده هستند؛ زیرا اثرات تقویتی برجسته‌ای دارند به‌طور مثال افزودن دوده به ترکیبات تایر موجب افزایش استحکام، مدول، مقاومت در برابر پارگی و مقاومت سایشی می‌شود و سیلیکا نیز برای کاهش مقاومت غلشی و تجمع گرما در تایر مورد استفاده قرار می‌گیرد و همچنین استحکام، مدول، و مقاومت سایشی بالایی دارد [۳]. باوجود اثرات تقویتی قابل توجه این پرکننده‌ها، محدودیت‌هایی نیز برای استفاده از آن‌ها وجود دارد. دوده‌ها عمدتاً از منابع فسیلی غیرقابل تجدید تولید می‌شوند. با توجه به کاهش منابع فسیلی و تأثیرات منفی زیست محیطی آن‌ها، نیاز فزاینده‌ای به توسعه‌ی موادی با منشأ منابع تجدیدپذیر وجود دارد. افزون بر این، چگالی بالای دوده (۱/۸ گرم بر سانتی متر مکعب) و سیلیکا (۲/۰ گرم بر سانتی متر مکعب) در مقایسه با پلیمرها (مثلاً ۰/۹۲ گرم بر سانتی متر مکعب برای لاستیک طبیعی) باعث می‌شود چگالی لاستیک پر شده نسبتاً زیاد شود که این مسئله تأثیر منفی بر بهره‌وری سوخت خودروها دارد. با توجه به این نقاط ضعف سلولز نانوکریستال به عنوان یک رده نوظهور از نانو مواد بسیار جلب توجه کرده است. این توجه ناشی از ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد آن‌هاست که از جمله این خواص می‌توان به تجدیدپذیری، قابلیت تجزیه پذیری زیستی، چگالی پایین (۱/۶ گرم بر سانتی متر مکعب)، نسبت طول به قطر (نسبت منظر) بالا، سطح ویژه زیاد، قابلیت اصلاح سطحی آسان و ویژگی‌های مکانیکی برجسته اشاره کرد. جالب توجه است که مدول یانگ محوری سلولز نانوکریستال با الیاف کولار برابر و حتی بیشتر از فولاد گزارش شده است. طبق یک مطالعه‌ی نظری، مدول یانگ یک بلور ایده‌آل از سلولز برابر با ۱۶۷/۵ گیگاپاسکال است [۴]. این ویژگی‌ها سلولز نانوکریستال

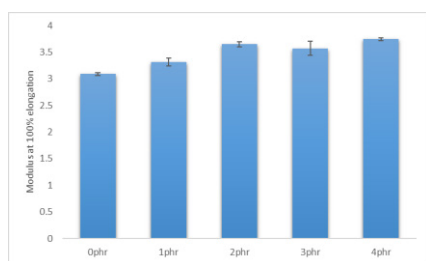
را به گزینه‌ای بسیار امیدبخش برای استفاده به عنوان پرکننده تقویتی در کامپوزیت‌های لاستیکی به‌ویژه در صنعت تایر تبدیل کرده است. در سال‌های اخیر برای بهبود پراکنش پرکننده‌ها نانوسایز در کامپوزیت‌های الاستومری از روش‌های جدید نظیر اختلاط محلولی، اختلاط شیرآبه‌ای، اختلاط مذاب و اسپارش درجا استفاده می‌شود. روش اختلاط شیرآبه‌ای به دلیل وجود زمینه آبی بجای حلالی از نظر زیست محیطی بیشتر مورد توجه قرار دارد. مزیت این روش امکان پراکنش پرکننده‌های آبدوست مانند سلولز در زمینه لاستیکی در فاز آبی است که اجازه پراکنش مناسب ذرات پرکننده بدون اصلاح سطح آن‌ها را فراهم می‌کند. در این پژوهش نیز برای رسیدن به بهترین پراکندگی سلولز نانوکریستال بدون اصلاح سطحی از روش اختلاط فاز مایع در بستر لاتکس استایرن بوتادی‌ان استفاده شده است. مشاهده شد که سلولز نانوکریستال بر روی سرعت پخت، چگالی پیوندهای عرضی، استحکام، مدول و سایش آمیزه تأثیرگذار بوده است [۵].

بخش تجربی

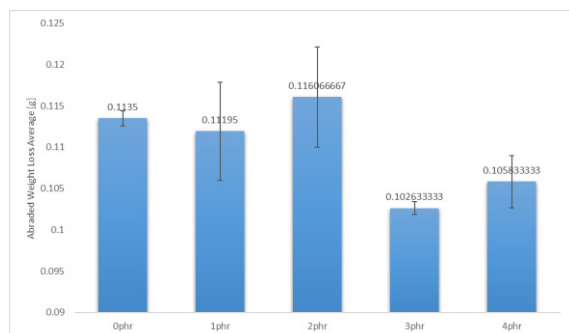
مواد و آمیزه سازی

ژل سلولز نانوکریستال ۸٪ از شرکت نانو نوین تهیه شد. لاتکس استایرن بوتادی‌ان ۱۵۰۲ از پتروشیمی تخت جمشید تهیه شد. ژل سلولز نانوکریستال با نسبت‌های وزنی مشخص برای ساخت مسترچ‌های ۱ تا ۴ phr به لاتکس استایرن بوتادی‌ان اضافه شد. ترکیب در ابتدا با استفاده از مخلوط کن مکانیکی به مدت ۱۰ دقیقه مورد اختلاط قرار گرفت سپس برای اختلاط بهتر در دو بازه ۵ دقیقه با استفاده از دستگاه التراسونیک همگن سازی شد. مخلوط همگن سلولز نانوکریستال و لاتکس استایرن بوتادی‌ان با استفاده از اسید فرمیک ۲۵٪ منعقد شد. مسترچ منعقد شده را برای جدا شدن اسید به‌طور کامل ابتدا به کمک آب دیونیزه به‌خوبی شسته و سپس در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۸ ساعت خشک شد. مسترچ‌های ساخته شده با نسبت‌های ۱ تا ۴ phr به آمیزه رویه تایر سبز (حاوی سیلیکا-سیلان) اضافه و با استفاده از غلتک آزمایشگاهی نهایی شد. ترکیب بندی آمیزه‌ها در جدول ۱ آمده است.

درجه با ۵۰۰ دور آماده‌سازی و ۳ تکرار ۲۰۰۰ دور انجام شده است. میانگین جرم ذرات جدا شده در شکل ۵ گزارش شده است. میانگین جرم ازدست‌رفته از حدود ۰/۱۱۳۵ گرم به حدود ۰/۱۰۲۶ گرم رسیده است.



شکل ۲- استحکام کششی آمیزه‌ها



شکل ۳- میانگین جرم ازدست‌رفته

نتیجه‌گیری

در این پژوهش کارایی و اثربخشی افزودن مقدار جزئی سلولز نانوکریستال به آمیزه رویه تأثیر سواری سبز موردبررسی قرار گرفته شد است. این پژوهش نشان می‌دهد که بازدهی سیستم پرکننده ترکیبی از سلولز نانوکریستال به غلظت آن در آمیزه بستگی دارد. به‌دلیل خواص سطحی متفاوت سلولز نانوکریستال و ماتریس لاستیکی در مقادیر پایین سلولز نانوکریستال تا حدود ۳ phr به‌دلیل اثر هم‌افزایی با سیلیکا در پراکنش بهتر ذرات باعث بهبود خواص آمیزه‌ها شده و در مقادیر بالاتر به‌دلیل تجمع ذرات سلولز نانوکریستال باعث کاهش عملکرد شده است. مطالعه بر روی رتومتر پخت نشان داد که افزودن سلولز نانوکریستال باعث مقدار کمی کاهش در پیوندهای عرضی شده و سرعت پخت نیز مقدار کمی افزایش یافته است؛ اما به‌دلیل پخش بهتر ذرات سیلیکا کاهش پیوندهای عرضی باعث کاهش استحکام نشده و در آزمون کشش نشان داده شد که استحکام و مدول به‌ترتیب ۱۶ و ۱۹ درصد افزایش یافته است. همچنین به‌دلیل استحکام و نسبت منظر بالا در ذرات سلولز نانوکریستال در هنگام رشد ترک مسیر ترک بعد از رسیدن به این ذرات منحرف می‌شود و ایجاد این حالت زیگزاگ در ترک باعث کاهش سرعت جدا شدن ذرات در اثر سایش و در نتیجه باعث کاهش میزان سایش می‌شود که آزمون سایش اکرون عددی در حدود ۹/۶ درصد را برای کاهش سایش نشان می‌دهد.

جدول ۱- فرمولاسیون آمیزه مستر

دهنده تشکیل مواد	0Phr	1Phr	2Phr	3Phr	4Phr
SSBR	65	65	65	65	65
ESBR	18.5	18.5	18.5	18.5	18.5
BR	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
CNC	0	1	2	3	4
Silica	61.2	61.2	61.2	61.2	61.2
X50-S	10	10	10	10	10
ZnO	2	2	2	2	2
St.Acid	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82
MC Wax	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
6PPD	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
DPG	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
CBS	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
Sulfur	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6

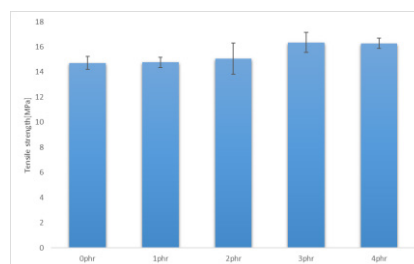
آزمون‌ها

آزمون رتومتری با دستگاه رتومتر گوتک در دمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد و زاویه ۱± درجه مطابق با استانداردهای ASTM D2084 انجام شد و نتایج در جدول ۲ گزارش شده است. افزودن سلولز نانوکریستال باعث افت اختلاف گشتاور که نشان‌دهنده کاهش چگالی پیوندهای عرضی است شده، همچنین زمان آغاز پخت و زمان پخت نهایی مقداری کاهش یافته که نشان‌دهنده تأثیر و به مقدار کمی افزایش در سرعت پخت است.

جدول ۲- نتایج آزمون رتومتری

آمزه	Ts2(m:s)	Tc90(m:s)	Tc90-Ts2	MH(dN.m)	ML(dN.m)	DT(MH-ML)
0Phr	2.48	6.52	4.05	55.36	15.49	39.88
1Phr	2.25	6.14	3.48	56.78	17.56	39.22
2Phr	2.19	6.02	3.43	56.73	17.91	38.82
3Phr	2.1	5.59	3.48	57.55	19.64	37.91
4Phr	2.01	6.18	4.16	58.89	20.08	38.8

آزمون کشش با دستگاه سنتام STM-5 طبق استاندارد ASTM D412 برای بررسی خواص استحکامی ماده انجام شد و نتایج آن در شکل‌های ۱ تا ۳ گزارش شده است. استحکام کششی در نمونه شاهد از حدود ۱۴/۷ مگاپاسکال به حدود ۱۶/۳ مگاپاسکال در آمیزه حاوی ۳ phr از سلولز نانوکریستال رسیده است. همچنین مدول در کرنش صددرصد نیز از ۳/۰۹ مگاپاسکال به حدود ۳/۷ مگاپاسکال رسیده است.



شکل ۱- مدول آمیزه‌ها در کرنش ۱۰۰٪

آزمون سایش با استفاده از دستگاه ساینده اکرون با بار ۲ پوند و در زاویه ۱۵

مراجع

- [1] B.M. Trinh, T.M., Hydrophobic esterification of cellulose nanocrystals for epoxy reinforcement. Polymer Journal, 2018.
- [2] X. Wu, C.L., X. Zhang, Z. Zhou, Conductive natural rubber/carbon black nanocomposites via cellulose nanowisker templated assembly: tailored hierarchical structure leading to synergistic property enhancements. Chem, 2015.
- [3] Tizazu H. Mekonnen, T.A.-L., Sassan Hojabrb, Richard Berryb, Investigation of the co-coagulation of natural rubber latex and cellulose nanocrystals aqueous dispersion. elsevier, 2019.
- [4] Syed Danish Ali, I.E.I., Marco Emilio Orlandi, Luca Castellani, Thomas Hanel, Luca Zoia, Novel CNC/silica hybrid as potential reinforcing filler for natural rubber compounds. APPL. POLYM, 2019.
- [5] S Karbasizadehesfahani, M.R., A review on the application of cellulose nanocrystal as a hybrid filler in rubber compounds. iranrubbermag, 1402.