

بررسی اثر استفاده از پلی یورتان دوگانه دوست دسته‌ای به عنوان عامل پیونددهنده در آمیزه‌های حاوی سیلیکای رسوبی

الهام آقاغفاری

مجتمع صنعتی آرتاویل تایر (گلدستون)

aghaghaffari@uma.ac.ir

چکیده: استفاده از پرکننده‌های معدنی مانند سیلیکا در آمیزه‌های لاستیکی باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود، اما پیوند شیمیایی ضعیف بین سیلیکا و ماتریس لاستیکی محدودیت‌هایی ایجاد می‌کند. اخیراً از سیلان‌های مختلف جهت پراکنش سیلیکای رسوبی در کامپاندهای حاوی آن استفاده شده است. در کار پژوهشی حاضر از عامل پیونددهنده PU (پلی یورتان دوگانه دوست دسته‌ای) به همین منظور در کامپاندهای حاوی سیلیکا در تایرهای رادیال استفاده شد. این پلی یورتان با گروه‌های فعال خود به طور هم‌زمان با سطح هیدروکسیل دار سیلیکا و زنجیره‌های لاستیک واکنش می‌دهد و شبکه‌ای مقاوم در محل اتصال ایجاد می‌کند. نتایج نشان داد که استفاده از عامل PU منجر به پراکندگی بهتر سیلیکا، افزایش سرعت پخت، افزایش مقاومت کششی و پارگی، کاهش فرسودگی و بهبود الاستیسیته دینامیکی در کامپاندهای آزمایشی A1 و B1 می‌شود. این روش می‌تواند به تولید آمیزه‌های لاستیکی با کارایی بالا و عمر طولانی‌تر منجر شود و جایگاه مهمی در صنایع تایر و لاستیک‌های مهندسی داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: پلی یورتان دوگانه دوست دسته‌ای، سیلیکای رسوبی، پراکنش، عامل پیونددهنده، کامپاند

مقدمه

در سال‌های اخیر از پرکننده سیلیکای رسوبی به جای دوده به دلیل ویژگی‌های خاصی که به آمیزه لاستیکی می‌دهد جهت بهبود خواص فیزیکی و دینامیکی کامپاند استفاده شده است [۱ تا ۳]؛ اما از آن‌جاکه سیلیکا ماده‌ای معدنی است و روی سطح ذرات سیلیکا گروه‌های قطبی سیلانول و سیلوکسان قرار دارند وجود این گروه‌های قطبی هیدروکسیل بر روی سطح سیلیکا باعث تشکیل انبوه‌ها و کلوخه‌هایی با پیوند هیدروژنی می‌شوند وجود این کلوخه‌ها سبب ایجاد مشکلاتی در آمیزه‌های لاستیکی حاوی سیلیکا از جمله پراکنش ضعیف و فرایند پذیری سخت این آمیزه می‌شود [۴]. یکی از راه‌های مرسوم برای بهبود و پراکنش ماده معدنی سیلیکا در پلیمرهای آلی اصلاح سطح سیلیکا و ایجاد گروه‌های سطحی آلی و یا آب‌گریز بر سطح سیلیکا است که با این روش سیلیکا به ماده‌ای شبه آلی تبدیل شده و با پلیمر سازگار می‌شود. پیشرفت‌های زیادی در این زمینه انجام شده و از عوامل پیونددهنده مختلف از قبیل NXT سیلان‌ها برای پخش سیلیکا استفاده شده است [۵]. در پژوهش حاضر نیز از نوعی پلی یورتان دوگانه دوست دسته‌ای که دارای قطعه‌های آب‌دوست و آب‌گریز در سطح پلیمر است به همین منظور استفاده شد (شکل ۱). به دلیل ویژگی دوگانه این پلیمر می‌تواند از یک طرف با بخش‌های آب‌گریز خود با ماتریکس لاستیک اندرکنش دهد و از طرف دیگر با بخش‌های آب‌دوست خود با توده سیلیکا حاوی گروه‌های هیدروکسیل پیوند هیدروژنی دهد و جذب سطحی سیلیکا شود و در نتیجه موجب بهبود توزیع ذرات پرکننده، کاهش تجمع و افزایش پیوند بین پرکننده و ماتریس می‌شود.

هدف این مطالعه بررسی اثرات پلی یورتان دوگانه دوست دسته‌ای به عنوان عامل اتصال‌دهنده در آمیزه‌های حاوی سیلیکا و تحلیل تأثیر آن بر خواص مکانیکی، دینامیکی و پایداری حرارتی آمیزه‌های لاستیکی است. نتایج این پژوهش می‌تواند به بهینه‌سازی فرایند تولید لاستیک‌های با کارایی بالا و افزایش عمر مفید آن‌ها کمک کند.

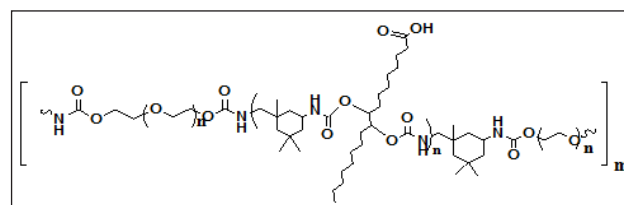
بخش تجربی

به منظور تهیه پلی یورتان دوگانه دوست دسته‌ای ابتدا در یک بالن ایزوفوران دی ایزوسیانات (IPDI)، دی هیدروکسی استئاریک اسید (DHA) با مقدار تعیین شده به همراه ۱۵ cc حلال MEK و یک قطره کاتالیست DBTDL ریخته شد و دمای واکنش تا ۸۰ °C افزایش یافت. سپس واکنش تحت شرایط خلغ و گاز نیتروژن تا ۲۴ ساعت ادامه یافت تا زنجیره پلیمری کامل شود. سپس پس از ۲۴ ساعت گرم ۰/۰۵ گرم (۰/۰۰۰۵ مول) پلی اتیلن گلیکول ۱۰۰۰ به محیط واکنش اضافه شد و سپس واکنش با همان شرایط تا ۲۴ ساعت دیگر ادامه یافت. پس از اتمام واکنش، حلال با استفاده از روتاری خشک شد و سپس رسوب برجای مانده در کمترین مقدار MEK حل و به روش رسوب‌گیری در ضد حلال یعنی n-هگزان رسوب‌گیری شد. در نهایت پس از چندین بار خالص‌سازی PU بهره واکنش ۹۸٪ به دست آمد [۶].

کلیه مسترچ‌ها در بنبوری ۲/۵ لیتری آزمایشگاه ساخت شرکت سماک تولید شد و کامپاندهای فاینال روی میل آزمایشگاهی دوغلتکی به طول غلتک ۶۲۰ mm و قطر ۲۳۰ mm با سرعت ۱۲ rpm با PHR گزارش شده در جدول ۱ تولید شد.

نتیجه‌ها و بحث

داده‌های مربوط به نتایج تست‌های انجام شده بر روی آمیزه‌ها در جدول ۲ ارائه شده است. براساس داده‌های موجود در این جدول، در نتایج رثومتري پارامترهای t_{90} ، t_{25} و MSt در نمونه‌های A1 و B1 کمتر هستند یعنی در نمونه‌های حاوی PU سرعت واکنش و لکانیزاسیون به صورت جزیی افزایش و زمان پخت کاهش یافته است که بیانگر این است که سامانه‌ی PU-سیلیکا به عنوان مرکزهای فعال‌تر



شکل ۱- ساختار پلی یورتان دوگانه دوست دسته‌ای

جدول ۱- فرمولاسیون آمیزه‌های تهیه‌شده

B2(PHR)	B1(PHR)	A2 (PHR)	A1 (PHR)	Ingredient
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	SMR 20 CIIR (CBR1066) Reclaimed Butyl
۴۵	۴۵	۳۲	۳۲	Carbon N330
۳	۲	۶	۳	Aromatic Oil
۱۲	۱۲	۴	۴	ZnO
۲	۲	۲	۲	Stearic Acid
۲	۲	۱	۱	TMQ
۱	۱	۱	۱	SP 1068 Resin
۱۴	۱۴	۲۲	۲۲	Percipitated silica
-	-	۲۰	۲۰	Kaolin
۱	۱	-	-	IPPD
۲	۲	-	-	Resorcinol
۰.۵	۰.۵	-	-	Organo Cobalt Salt
۶	۶	-	-	HMMM
۱	۱	-	-	MBS (Accelerator)
۳	۳	۲	۲	OT 20 (In Soluble Sulfur)
۱	۱	-	-	Zinc Stearate
-	-	۱.۳	۱.۳	TBBS
۰.۲	۰.۲	-	-	PVI
۱	۱	-	-	Durez 29095
-	۱	-	۳	PU

جدول ۲- داده‌های مربوط به تست‌های انجام‌شده روی آمیزه‌ها

B2	B1	A2	A1	Ingredient
۳۷.۵	۵۰	۳۷	۳۶	Mooney viscosity
۱۴:۲۸	۱۳:۵۶	۱۴:۳۰	۱۰:۴	Scorch Time (min)
۱.۸۲	۱.۹۸	۲.۴۳	۲.۲۷	Cure Time(t90) (min)
۶۰.۳	۶۹.۴	۷۲.۵	۶.۹	ML (KgF-cm)
۳۷.۳۵	۴۰.۳۵	۲۹.۶۳	۳۲.۵۲	MH (KgF-cm)
۰.۶۹	۰.۸۰	۰.۹۷	۰.۸۹	ts2 (min)
۶۳	۶۴	۵۸	۶۳	Hardness (shore A)
۱۷۳	۱۸۵	۱۴۶	۱۶۳	Tensile (KgF/cm ²)
۴۸۱	۴۷۸	۵۵۶	۵۳۸	Elongation (%)
۷۷.۸	۸۳.۲۵	۶۵.۷	۷۳	M300% (KgF/cm ²)
۹۰	۹۴	۲۷	۶۲	Dispersion (%)

برای شروع واکنش‌های گوگردی عمل می‌کند و مسیر پخت را تسهیل می‌نماید. این ویژگی از دیدگاه صنعتی بسیار مهم است زیرا می‌تواند منجر به کاهش زمان چرخه‌ی فرایند و صرفه‌جویی انرژی در مقیاس تولید شود. در نمونه‌های A1 و B1 نسبت به A2 و B2 تا حدودی افزایش یافته است؛ بنابراین مدول و سختی آمیزه‌ها نیز افزایش خواهد یافت چنانکه نتایج تست مدولاس و سختی آمیزه‌ها نیز شواهدی بر این امر است که نشان از افزایش برهم‌کنش‌های مؤثر میان زنجیره‌های پلیمری و پرکننده‌ها است؛ بنابراین، بهبود خواص مکانیکی نظیر مدول و سختی، افزون‌بر بالا بودن گشتاور نهایی، ناشی از افزایش بازده انتقال تنش در فصل مشترک پرکننده-پلیمر است. بدین ترتیب، انرژی اعمال‌شده به سامانه به‌جای آنکه صرف لغزش یا تجمع ذرات سیلیکا شود، به‌طور مستقیم به زنجیره‌های پلیمری منتقل می‌شود. این پدیده موجب افزایش مقاومت به خستگی و کاهش رشد ترک در طی بارگذاری‌های چرخه‌ای خواهد شد. افزون‌بر این به‌دلیل ویژگی‌های شایشی بهتر، شاخص تقویتی به‌واسطه‌ی استفاده از PU افزایش یافته است. چنانچه از داده‌های تست Dispersion مشهود است به‌واسطه استفاده از PU در نمونه‌های A1 و B1 درصد پراکنش بهبود چشمگیری یافته است که دلیل بر کاهش تداخل‌های پرکننده - پرکننده و افزایش برهم‌کنش‌های پلیمر- پرکننده و پراکندگی بهتر سیلیکا در مقایسه با آمیزه‌های شاهد است.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر پلی‌یورتان دوگانه دوست دسته‌ای به‌عنوان عامل اتصال و جفت‌کننده در آمیزه‌های تقویت‌شده توسط دو پرکننده دوده و سیلیکا بررسی شد. نتیجه حاکی از اثر قابل توجه این عامل بر رفتار پخت و همچنین ویژگی‌های مکانیکی دارد. برخلاف پیونددهنده‌های سیلانی NXT در حضور عامل پیونددهنده PU زمان ایمنی و زمان پخت کاهش و سرعت پخت افزایش می‌یابد. استفاده از این پلیمر افزون‌بر کاهش زمان میکس، افزایش پخش سیلیکا و تقویت آمیزه لاستیکی به‌دلیل جایگزین شدن با روغن آروماتیک می‌تواند در فرایند تولید تایرهای سبز رادیال مؤثر باشد. همچنین در مقایسه با سایر عوامل جفت کننده قیمت خیلی مناسبی داشته و از لحاظ اقتصادی مقرون‌به‌صرفه است؛ بنابراین، استفاده از پلی‌یورتان دوگانه دوست دسته‌ای به‌عنوان عامل اتصال‌دهنده یک راهکار مؤثر برای تولید آمیزه‌های لاستیکی با کارایی بالا، عمر طولانی و خواص مکانیکی و دینامیکی بهینه محسوب می‌شود. این روش می‌تواند به‌ویژه در صنایع تایر، قطعات مهندسی لاستیکی و سایر کاربردهای صنعتی ارزش‌افزوده قابل توجهی ایجاد کند[®]

مراجع

- [1] Bernal-Ortega, P., et al. (2025). Improved Rubber Performance Through Phenolic Resin-Modified Silica: A Novel Coupling Mechanism for Enhanced Recyclability. *Polymers*, 17(11), 1437.
- [2] Neethirajan, J., et al. (2022). Functional rubber composites based on silica-silane reinforcement for green tire application: the state of the art. *Functional Composite Materials*, 3(1), 7.
- [3] Zhai, X., et al. (2023). Designing a coupling agent with aliphatic polyether chain and exploring its effect on silica/natural rubber nanocomposites under the action of non-rubber contents. *Polymers*, 15(3), 674.
- [4] Sek, M. M., et al. (2024). Interfacial coupling efficiency of functionalised rubbers on silica surfaces. *Surfaces and Interfaces*, 44, 103719.
- [5] ten Brinke, J. W. (2002). Silica reinforced tyre rubbers: mechanistic aspects of the role of coupling agents.6
- [6] Aghaghafari, E., et al. (2019). A novel olive oil fatty acid-based amphiphilic random polyurethane: Micellization and phase transfer application. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 583, 123951.