

مطالعات RPA در بررسی تأثیر نحوه سیلانیزه کردن سیلیکا در آمیزه ترد

آکو یاری^{۱*} و محمد صالحی^۲

۱- رئیس بخش آزمایشگاه، لاستیک بارز کردستان

۲- مدیر واحد نظام پیشنهادات، لاستیک بارز کردستان

akoyari63@gmail.com

چکیده: در این پژوهش، تأثیر روش های مختلف سیلانیزه کردن سیلیکا بر ویژگی های رئولوژیکی، فرایندی و همچنین مکانیکی آمیزه های بر پایه کائوچوی استایرن بوتادیان محلولی (SSBR) مورد بحث و بررسی قرار گرفت. دو رویکرد سیلانیزاسیون حین اختلاط و پیش سیلانیزه کردن سیلیکا مقایسه شد. آزمون های RPA، مونی ویسکوزیته، اثر پین، چگالی شبکه، پخش پذیری و خواص کششی نمونه های تهیه شده انجام شد. نتایج نشان داد نمونه دارای سیلیکای پیش سیلانیزه، مونی ویسکوزیته کمتر، اثر پین کاهش یافته و پراکنش بهتری نسبت به حالت سیلان دار کردن حین اختلاط دارد که منجر به کاهش برهم کنش پرکننده-پرکننده و بهبود کیفیت آمیزه می شود. باوجود مشابهت خواص پخت، چگالی شبکه و استحکام کششی دو نمونه، استفاده از سیلیکای پیش سیلانیزه می تواند به کاهش زمان و هزینه فرایند و بهبود برخی خواص فرایندی کمک کند. معایب این روش از جمله نیاز به مرحله آماده سازی و استفاده از حلال، فرصتهایی جهت تحقیقات تکمیلی به منظور بهینه سازی فرایند فراهم می آورد.

واژه های کلیدی: سیلیکا، سیلانیزاسیون، SSBR، اثر پین، RPA

مقدمه

یکی از اجزای حیاتی و تعیین کننده در خواص ترکیبات لاستیکی، بخش پرکننده است. در این میان ترکیبات پر شده با سیلیس-سیلان در مقایسه با ترکیبات پر شده با کربن سیاه، استحکام کششی و پارگی بهتری، مقاومت سایشی بالاتر، مقاومت غلتشی و هیسترزیس پایین تر و همچنین چنگ زنی در جاده خیس بهبود یافته برای لاستیک های زمستانی دارند [۱].

با این حال سیلیکا به دلیل ماهیت قطبی خود، تمایل دارد که از طریق پیوندهای هیدروژنی یک شبکه پرکننده قوی ایجاد کند و به صورت ذرات ریز تجمع یابد و در نتیجه به خوبی در ماتریس لاستیک توزیع نشود. این تجمع منجر به کاهش کیفیت محصول نهایی، کاهش استحکام و ایجاد نقاط ضعف در لاستیک شود؛ بنابراین افزودن یک عامل اتصال برای شکستن این شبکه ها ضروری است [۲].

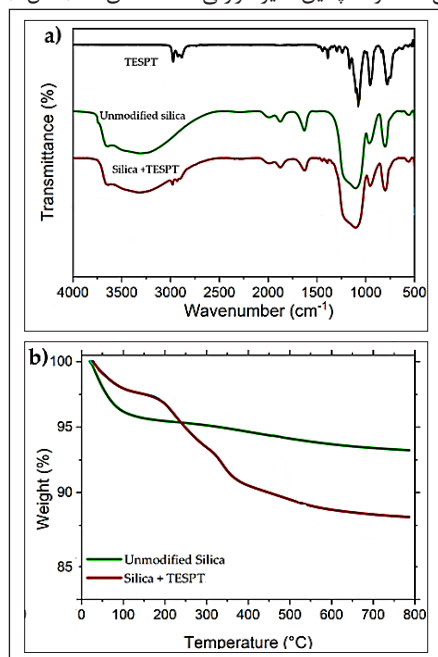
چندین روش برای اختلاط سیلیکا در آمیزه، معرفی شده است. در روش اختلاط سنتی، کائوچو، سیلیس و سیلان هم زمان به میکسر اضافه می شوند، به طور معمول یک مرحله اختلاط اضافی برای دستیابی به پوشش دهی خوب سطح سیلیس و کنترل بار حرارتی کامپاند مورد نیاز است. در نتیجه، این روش اختلاط زمان بر و انرژی بر است. افزودن این، اتانول به عنوان محصول جانبی واکنش سیلانیزاسیون تولید می شود که باعث کاهش راندمان اختلاط و مانع از جفت شدن سیلیس-سیلان در ترکیب می شود [۳].

روش جایگزین استفاده از سیلیس پیش سیلانیزه شده است. در این روش سیلیکا قبل از میکس سیلانیزه می شود؛ بنابراین در این روش مرحله دوم اختلاط مجدد و سیلانیزاسیون در میکسر لازم نیست و انتشار اتانول دیگر مشکلی ایجاد نمی کند. با این حال، از نقطه نظر اختلاط و با توجه به کاهش مدت زمان اختلاط، افزودن یک کمک فرایند می تواند موجب سهولت فرایند اختلاط شود [۴].

در این مطالعه از کائوچو استایرن بوتادیان محلولی (SSBR) به دلیل خواص منحصر به فرد و یکنواخت در تهیه یک آمیزه مشابه با آمیزه ترد تایر استفاده شده است. برای تعیین اینکه آیا ترکیبات جایگزین واقعاً بهتر از ترکیبات مخلوط شده معمولی هستند یا خیر، به بینش بیشتری در مورد تأثیر زمان اختلاط و کمک فرایند بر خواص ترکیبات SSBR-سیلیکا نیاز است. نتیجه این پژوهش می تواند منجر به تغییر در تهیه ترکیبات SSBR-سیلیکا به روشی مطلوب تر از نظر زمان و هزینه شود.

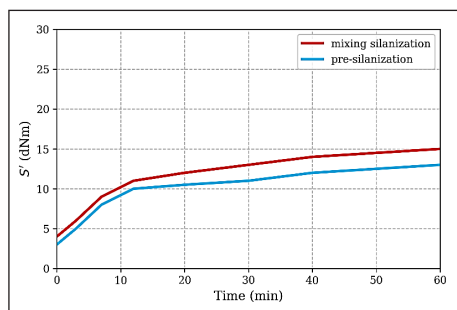
بخش تجربی

برای تهیه آمیزه مورد مطالعه، کائوچو استایرن بوتادیان محلولی (SSBR) انتخاب شد. همچنین از سیلیکا ULTRASIL 7000 گرانولی به عنوان فیلر استفاده شده است. ماده TESPT (لود شده بر دوده) نقش عامل سیلانیزه کننده را ایفا خواهد کرد. روغن آروماتیک، استئاریک اسید، میکرو کریستالین واکس، رزین هیدروکربنی، 6PPD و پپتایزر به عنوان کمک فرایند و محافظت کننده به کار گرفته می شوند. همچنین یک سیستم پخت کارا با استفاده از گوگرد، DPG و CBS و اکسید روی انتخاب شده است. به منظور پیش سیلانیزه کردن سیلیکا، سیلیکا و TESPT در حلال تولوئن مخلوط شدند و به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۸۰ °C حرارت به هم زده شدند. سپس مخلوط فیلتر شد و در آن قرار داده شد تا باقی مانده حلال حذف شود. تأیید پوشش دهی سیلیکا با استفاده از طیف سنجی FTIR و همچنین آنالیز حرارتی TGA محقق شد (شکل ۱).



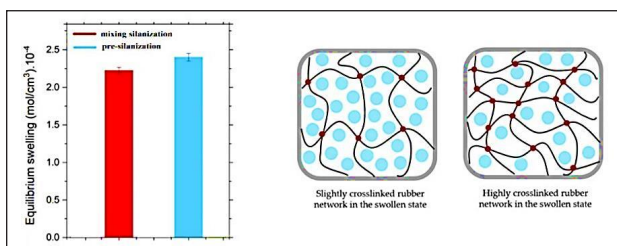
شکل ۱-

نمودار پخت نمونه‌های مورد آزمایش بسیار شبیه به یکدیگر و با اختلاف ناچیز حاصل شده‌اند. احتمالاً به این دلیل که فرایند سیلانیزاسیون سیلیکا در حین دوره پخت تکمیل می‌شود و عملکرد نهایی دو آمیزه مشابه به یکدیگر است. همچنین با توجه که کم بودن برهمکنش فیلر-فیلر و به تبع آن کم بودن احتمال تشکیل خوشه‌های فیلر، فرایند پخت از سرعت بالایی برخوردار است (شکل ۴).



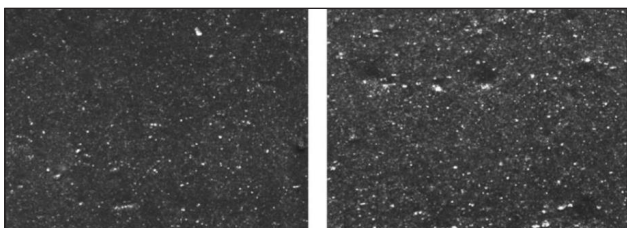
شکل ۴-

پس از انحلال آمیزه پخته‌شده در تولوئن و مقایسه میزان کراس لینک ایجادشده بین فیلر و پلیمر، تفاوت خاصی بین دو نوع آمیزه مشاهده نمی‌شود و مانند مرحله قبل می‌توان دلیل این پدیده را تکمیل فرایند سیلانیزاسیون سیلیکا در حین دوره پخت عنوان کرد (شکل ۵).



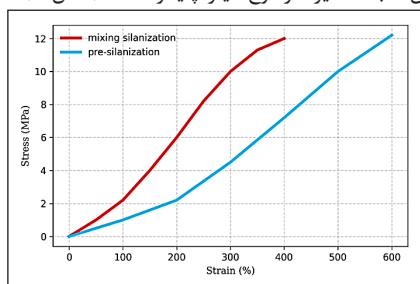
شکل ۵-

بررسی میزان پخش و پراکندگی سیلیکا در سطح آمیزه به روش تصویربرداری نوری و به‌وسیله دستگاه دیسپر تستر، کارایی مناسب هر دو روش را اثبات می‌کند. همان‌گونه که در تصاویر مشخص است، افزون‌بر پراکندگی مناسب، سایز ذرات و خوشه‌های تشکیل شده است. با توجه به اینکه در تصویربرداری از آمیزه پخت شده استفاده می‌شود، شباهت میزان پخش و پراکندگی تأییدی بر نظریه تکمیل فرایند سیلانیزاسیون سیلیکا در حین دوره پخت است (شکل ۶).



شکل ۶-

بررسی الانگیشن رنگ‌های تولیدشده از هر دو آمیزه و همچنین مدول‌های اعمال شده، شباهت و نزدیکی نتایج را نشان می‌دهد. با توجه به نوع نمودار نیروهای داخل شبکه آمیزه از نوع فیلر پلیمر است (شکل ۷).



شکل ۷-

جهت فرایند اختلاط آمیزه از یک میکسر آزمایشگاهی ۲ لیتری با ضریب پرشوندگی ۸۰ درصد و با دمای اولیه ۱۰۰ °C و سرعت روتور ۵۰ دور بر دقیقه استفاده شد.

بررسی‌های صورت گرفته

۱. رفتار پختی: نمودار پخت آمیزه با استفاده از دستگاه RPA 3000 شرکت مونتک، در دمای ۱۶۰ °C و با فرکانس ۱٫۶۷ هرتز مورد مطالعه قرار گرفت.

۲. مونی ویسکوزیته: با استفاده از مونی ویسکومتر مونتک و با شرایط (ML (1 + 4), 100°C) بررسی شد.

۳. اثر پین: با استفاده از دستگاه RPA 3000 شرکت مونتک با روش روبش کرنش از ۵۶ تا ۱۰۰ درصد، در فرکانس ۱٫۶۷ هرتز و در دمای ۶۰ °C مورد ارزیابی قرار گرفت.

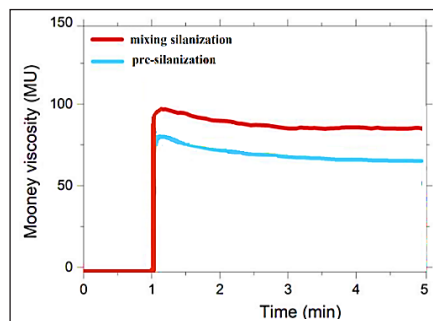
۴. چگالی شبکه تشکیل شده: برای بررسی میزان کراس لینک ایجادشده از روش انحلال آمیزه پخته‌شده در تولوئن (به مدت ۷ شبانه‌روز و در دمای محیط) استفاده شد.

۵. دیسپرز: پخش و پراکندگی فیلر به روش تصویربرداری نوری و به‌وسیله دستگاه دیسپر تستر شرکت مونتک سنجیده شد.

۶. خواص تنسایل: خواص کششی و مقاومتی کامپاندهای تولیدشده با روش رینگ و با دستگاه زویک رول با یکدیگر مقایسه شد.

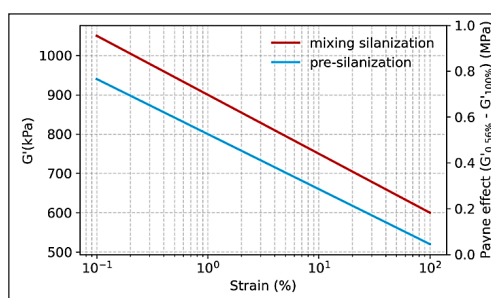
نتیجه‌ها و بحث

ویسکوزیته مونی دو نمونه مورد مطالعه در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه‌ای که سیلیس از قبل اصلاح شده است در مقایسه با نمونه‌ای که حین اختلاط سیلانیزه شده، مونی ویسکوزیته به‌طور قابل توجهی کمتر است. این امر احتمالاً به دلیل برهم‌کنش‌های کمتر پرکننده-پرکننده نمایان شده است. از این آزمایش می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که روش پیش سیلانیزاسیون به‌منظور پوشش‌دهی و پراکنش سیلیکا در داخل آمیزه، مؤثرتر از فرایند سیلانیزاسیون حین اختلاط است (شکل ۲).



شکل ۲-

اثر پین در مورد نمونه‌های مورد مطالعه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. اثر پین نمادی از میزان برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده است. هرچه این نوع برهم‌کنش‌ها کمتر باشد به تبع آن اثر پین تقلیل خواهد یافت. در آزمایش صورت گرفته، تفاوت بین مدول‌های ذخیره در کرنش ۵۶ تا ۱۰۰ درصد بررسی شده است. همان‌طور که در تصویر مشهود است، کمترین اثر پین برای نمونه‌ای از پیش اصلاح شده به دست آمد؛ که بار دیگر بیان می‌دارد پیش سیلانیزاسیون می‌تواند پخش و پراکنش سیلیکا را بهبود ببخشد (شکل ۳).



شکل ۳-

نتیجه‌گیری

در این مطالعه روش پیش سیلانیزه کردن به‌عنوان یک گزینه جایگزین در سیلان دار کردن سیلیکا در آمیزه‌های سیلیکایی معرفی شد. با توجه به نتایج به‌دست آمده و برخی ویژگی‌های تقویت‌شده، از جمله مونی ویسکوزیته مناسب (کاهش خطر اسکورچ آمیزه حین اکسترودرینگ)، خواص پختی مناسب، دیسپرژن بهتر

و خواص کششی بهتر، می‌توان در صورت نیاز از این روش در برخی موارد جهت کاهش زمان درگیر بودن میکسر و بهبود کیفیت آمیزه (با در نظر گرفتن کاربرد تعریف‌شده) استفاده کرد. البته باید توجه داشت که این روش معایبی همچون پیش آماده‌سازی و استفاده از حلال نیز دارد که می‌توان آن را فرصتی جهت تحقیقات بیشتر جهت بهینه‌سازی روش در نظر گرفت^{۱۱}

مراجع

- [1] Sae-Oui, P., Sirisinha, C., & Hathapanit, K. (2005). The effect of silane coupling agents on the properties of silica-filled rubber compounds. *Polymer Testing*, 24(3), 364-369.
- [2] Ten Brinke, J. W., Debnath, S. C., Reuvekamp, L. A. E. M., & Noordermeer, J. W. M. (2003). The influence of silane coupling agents on the properties of silica-reinforced styrene-butadiene rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 76(3), 545-561.
- [3] Khalili Mahani, A., & Daneshfar, R. (2021). Review of silica surface modification methods in polymer composites. 1st Conference on Research in Engineering Sciences and Applied Sciences.
- [4] Karimi, R., Torbati-Fard, N., Hosseini, S. M., Alimardani, M., Mah-Tabani, A. H., & Razzaghi-Kashani, M. (2016). Review of silica surface modification methods with polymeric agents and their use in rubber composites. *Iranian Rubber Industry Journal*, 20(82), 22-35.