

بررسی اثر نانوسلولز اصلاح شده با APTES بر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌ی ترد تایر رادیال سواری

زهرا کریمی کاشی و ایمان جوکار*

کارشناس تکنیکال آزمایشگاه (شرکت یزدتایر)

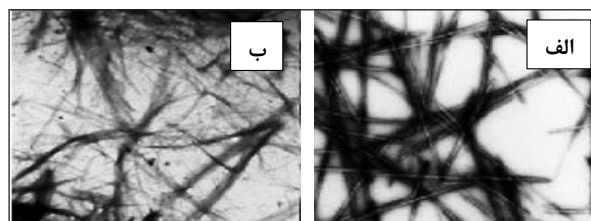
Za.karimi1367@gmail.com

چکیده: در سال‌های اخیر، استفاده از منابع تجدیدپذیر و زیست‌پایه در صنایع پلیمری به‌ویژه در تولید تایرهای رادیال سواری، به دلیل فشارهای زیست محیطی و محدودیت منابع نفتی، اهمیت ویژه‌ای یافته است. در این پژوهش، بررسی اثر نانوسلولز اصلاح شده بر خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌ی ترد تایر رادیال سواری بررسی شد. نانوسلولز استخراج شده از خمیر کاغذ صنعتی، پس از اصلاح سطحی با عامل سیلانی (۳-آمین پروپیل تری اتوکسی سیلان)، در درصدهای ۰.۲، ۰.۴ و ۰.۶ phr به فرمولاسیون آمیزه‌ی ترد اضافه شد. نمونه‌ها در دستگاه مخلوط‌کن داخلی تهیه و در دمای ۱۶۰ °C پخت شدند. نتایج آزمون‌های مکانیکی نشان داد که افزودن ۰.۴ phr نانوسلولز اصلاح شده سبب افزایش حدود ۱۸ درصدی در مقاومت کششی و ۲۳ درصدی در مقاومت به سایش نسبت به نمونه‌ی مرجع می‌شود که داده‌های دستگاه دیسپرژن نیز توزیع مناسب نانوسلولز را با ماتریس لاستیکی را تأیید می‌کنند. به‌طور کلی، استفاده از نانوسلولز اصلاح شده می‌تواند به عنوان تقویت کننده‌ی زیست‌پایه و مؤثر در بهبود عملکرد مکانیکی آمیزه‌های لاستیکی مورد استفاده در تایرها مطرح شود.

واژه‌های کلیدی: SBR، نانوسلولز، ترد تایر رادیال سواری، آمیزه لاستیکی، خواص فیزیکی، تایر سبز

مقدمه

عملکرد مطلوب تایر به شدت به خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه‌ی لاستیکی آن وابسته است. در دهه‌ی اخیر، با افزایش نگرانی‌های زیست محیطی، توجه صنعت لاستیک به سمت طراحی تایرهای سبز (Green Tires) و استفاده از مواد زیست‌پایه معطوف شده است. براساس گزارش انجمن تولیدکنندگان تایر و لاستیک اروپا (ETRMA) در سال ۲۰۲۴، حدود ۴۰ درصد از اثرات زیست محیطی تایر مربوط به استخراج و سنتز مواد اولیه نفتی است. بنابراین، جایگزینی بخشی از این مواد با منابع تجدیدپذیر می‌تواند به کاهش اثرات زیست محیطی کمک کند. نانوسلولز (Nanocellulose) که از منابع طبیعی مانند چوب، گیاهان یا ضایعات سلولزی به دست می‌آید، به دلیل چگالی پایین، استحکام کششی بالا (بیش از ۷۰۰ مگاپاسکال) و مدول یانگ بالا (حدود ۱۴۰ گیگاپاسکال)، به یکی از پرکاربردترین پرکننده‌های زیستی در کامپوزیت‌ها تبدیل شده است. این ماده در دو شکل عمده نانو کریستال سلولز (CNC) و نانوالیاف سلولز (CNF) تولید می‌شود. نانوسلولز افزون بر ارزان تر بودن، مزایای بسیاری نسبت به سایر مواد تقویت کننده دارد. به عنوان مثال، نسبت تصویر بالایی دارد، به این معنی که نسبت به حجم آن، سطح بالایی دارد که به آن خواص تقویت کنندگی عالی می‌دهد و به آن اجازه می‌دهد استحکام، سختی و دوام کامپوزیت‌های پلیمری را بهبود بخشد که در شکل ۱ تصاویر آن مشخص است.



شکل ۱- الف) نانو الیاف سلولز و ب) نانو کریستال سلولز

از دیدگاه زیست محیطی، نانوسلولز قابل تجزیه، غیرسمی و دارای منبع تجدیدپذیر است. اما چالش اصلی آن در کاربردهای لاستیکی، ناسازگاری شیمیایی بین سطح آب دوست سلولز و ماتریس آب گریز SBR است. این عدم

سازگاری سبب می‌شود نانوسلولز تمایل به تجمع داشته باشد و نتواند انتقال تنش مؤثری ایجاد کند.

برای حل این مشکل، مقالات اخیر روش‌های مختلفی از جمله اصلاح سطح با عامل‌های سیلانی، مالیک انیدرید، اسیدهای چرب و گرافت کردن کولپمرها را پیشنهاد داده‌اند که این روش‌ها با ایجاد گروه‌های عاملی سازگار با لاستیک، باعث افزایش پیوند بین فاز پرکننده و ماتریس می‌شوند.

روش استخراج نانوسلولز از خمیر کاغذ صنعتی به روش هیدرولیز اسیدی با هدف تجزیه بخش‌های آمورف دیواره‌ی سلولی الیاف سلولز و حفظ بخش‌های کریستالی برای تولید نانوالیاف با ابعاد نانومتری:

در ابتدا الیاف خمیر کاغذ صنعتی در محلول ۶۴ درصد وزنی اسیدسولفوریک در دمای ۴۵ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه با کنترل شرایط واکنش قرار داده می‌شود. اسیدسولفوریک به دلیل حمله به نواحی آمورف سلولز و جلوگیری از هیدرولیز بیش از حد و تخریب نواحی کریستالی استفاده می‌شود. پس از اتمام زمان واکنش، با افزودن حجم زیادی آب سرد یخ‌زده، واکنش متوقف شده که این کار برای رقیق کردن اسید و جلوگیری از ادامه هیدرولیز ضروری است. سپس سوسپانسیون حاصل چندین بار توسط سانتریفیوژ و دیالیز (در برابر آب دیونیزه) خالص سازی شده تا نمک‌ها و باقیمانده اسید کاملاً حذف شوند و pH به حالت خنثی برسد. برای اطمینان از جدایی کامل نانوالیاف و جلوگیری از تجمع مجدد آن‌ها، سوسپانسیون با استفاده از دستگاه فراصوت تحت تابش امواج با انرژی بالا قرار گرفته انرژی برشی ناشی از امواج فراصوت، کلوخه‌های باقیمانده الیاف را به نانوالیاف منفرد تبدیل کرده که سوسپانسیون کلونیدی شفاف از نانوسلولز با قطر متوسط ۲۰ تا ۳۰ نانومتر و طول چند میکرون حاصل می‌شود.

بخش تجربی:

نانوسلولز از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان گرفته شده و با نانوسلولز APTES(3-Aminopropyltriethoxysilane) شرکت سیگما اصلاح سطحی روی آن صورت گرفته است. اصلاح سطحی نانوسلولز با APTES با هدف تبدیل سطح آب دوست نانوسلولز به یک سطح ارگانوفیلیک برای بهبود سازگاری و ایجاد پیوند قوی با ماتریس لاستیکی انجام شد. APTES یک عامل جفت کننده سیلانی است که از دو بخش اصلی تشکیل شده است.

ساخت کشور آمریکا براساس ASTM D 5289 دردمای ۱۶۰ درجه سانتی‌گراد به‌منظور تعیین زمان پخت، زمان ایمنی پخت و حالت پخت انجام می‌شود و هدف توجیه اقتصادی واکنش پخت در کوتاه‌ترین زمان ممکن است، که نتایج این آزمون در جدول (۲) که شامل زمان برشتگی آمیزه (ts₂)، زمان پخت بهینه (t₉₀)، اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه (MH-ML) و شاخص سرعت پخت (CRI) است، آورده شده است. شاخص سرعت پخت نشان‌دهنده‌ی این اختلاف و درواقع معیاری از ماهیت سرعت پخت آمیزه‌های لاستیکی است که براساس معادله (۱) به‌دست می‌آید.

$$CRI = 100 / (t_{90} - ts_2) \quad (1)$$

جدول ۲- نتایج تست MDR آمیزه‌ها

نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
۱/۷۰	۱/۸۳	۱/۹۰	۲/۱۱
۹/۱۸	۱۰/۱۵	۱۰/۹۴	۱۰/۷۷
۰۴:۱۴	۰۳:۵۶	۰۳:۳۸	۰۳:۲۰
۰۷:۰۱	۰۶:۵۱	۰۶:۴۲	۰۶:۳۳
۳۵/۹	۳۴/۲	۳۲/۴	۳۱/۰
۷/۴۸	۸/۳۲	۹/۰۴	۸/۶۶

افزایش تدریجی MH با افزودن نانوسلولز، نشان‌دهنده‌ی افزایش چگالی پیوندهای عرضی در آمیزه است که می‌تواند ناشی از تعامل گروه‌های عاملی سیلان با زنجیرهای لاستیکی و ایجاد نقاط واکنش بیشتر در شبکه پخت باشد. کاهش تدریجی t₉₀ نیز نشان می‌دهد که حضور نانوسلولز اصلاح‌شده به‌دلیل توزیع بهتر گرما و ایجاد مراکز فعال سطحی باعث تسریع واکنش پخت می‌شود، نمونه‌ی ۳ بیشترین ΔM را دارد، که بیانگر بهترین تعادل بین انعطاف‌پذیری و تراکم شبکه‌ی پخت است و در نمونه‌ی ۴، اندکی کاهش در MH مشاهده شد که می‌تواند ناشی از افزایش ویسکوزیته در مرحله اختلاط و توزیع غیرهمگن نانوسلولز باشد.

پخت آمیزه‌ها در یک پرس الکتریکی در دمای ۱۶۰ درجه‌ی سانتی‌گراد با توجه به منحنی رئومتر آمیزه‌ها انجام گرفت. آزمون اندازه‌گیری سختی آمیزه‌ها بعد از پخت با دستگاه سختی سنج دیجیتال Mon Tech Hardness Tester HT3000، آزمون دیسپرژن با استفاده از دستگاه آلفا مطابق ASTM D 7723 و ASTM D 5289، آزمون سایش با دستگاه HIWA700 مطابق استاندارد ASTM D 5963، آزمون کشش نمونه‌های آمیزه مطابق با استاندارد ASTM D 412 با استفاده از دستگاه آزمون کشش سنتام با اعمال نیروی ثابت ۵۰۰ نیوتن در سرعت ثابت ۵۰۰ میلی‌متر در دقیقه به انجام رسیده و نتایج در جدول (۳) آورده شده است.

جدول ۳- نتایج خواص فیزیکی آمیزه‌ها

خواص	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
Dispersion (%)	۹۴/۳	۹۶/۲	۹۸/۹	۹۷/۱
Hardness	۶۵	۶۷	۶۹	۷۰
Tensile(N/cm ²)	۱۸۵	۲۰۳	۲۱۸	۲۱۲
Elongation (%)	۴۲۲	۴۷۵	۳۶۵	۳۶۰
Modulus300%(N/cm ²)	۱۳۲	۱۲۸	۱۷۹	۱۷۷
Abrasion (mm ³)	۰/۸۴	۰/۷۵	۰/۶۴	۰/۶۷

با توجه به آزمون کشش نمونه‌ها افزودن نانوسلولز اصلاح‌شده باعث افزایش مقاومت کششی و کاهش ازدیاد طول در پارگی می‌شود. نمونه‌ی ۳ بیشترین مقاومت کششی را نشان داده که به‌دلیل افزایش چگالی شبکه‌ی پخت و تعامل بهتر بین نانوسلولز اصلاح‌شده و ماتریس SBR است. کاهش ازدیاد طول در پارگی نیز به‌دلیل افزایش مدول و سختی ناشی از پرکننده است. در نمونه‌ی ۴ اندکی کاهش مقاومت کششی مشاهده شد که ممکن است به‌دلیل تجمع نانوسلولز در درصدهای بالاتر مربوط باشد که داده‌های دستگاه دیسپرژن نیز این موضوع را تأیید می‌کند. افزایش سختی با افزودن نانوسلولز اصلاح‌شده،

(۱) سر آمینی: (-NH₂) این بخش فعال است و می‌تواند با گروه‌های عاملی در ماتریس پلیمری واکنش دهد و ایجاد پیوند شیمیایی کند.

(۲) بخش آلکوکسی سیلان: (-Si(OCH₂CH₃)₃) این بخش مسئول ایجاد پیوند با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوسلولز است.

ابتدا مقدار ۲ درصد وزنی از APTES را در حلال اتانول حل کرده و مقدار کمی اسید استیک به محیط واکنش اضافه شد. انتخاب اتانول به‌دلیل قطبیت مناسب، هم APTES و هم نانوسلولز را می‌تواند در خود حل کند و یک محیط همگن برای واکنش فراهم آورد، اسید استیک به‌عنوان یک کاتالیزور عمل می‌کند و با تسریع فرایند هیدرولیز گروه‌های آلکوکسی (-OCH₂CH₃) در APTES، تشکیل گروه‌های سیلانول (-Si-OH) را سرعت می‌بخشد. گروه‌های سیلانول برای ایجاد پیوند با سطح سلولز ضروری هستند.

سپس نانو سلولز را به محلول APTES اضافه کرده و مخلوط به‌خوبی هم‌زده می‌شود تا اطمینان حاصل شود که تمامی نانوالیاف در معرض عامل اصلاح‌کننده قرار می‌گیرند، واکنش در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ ساعت، با هم زدن مداوم انجام گرفت. دمای بالا، انرژی فعال‌سازی واکنش را فراهم کرده و سرعت و بازدهی فرایند اصلاح سطح را افزایش می‌دهد.

مکانیسم واکنش

مرحله هیدرولیز: گروه‌های آلکوکسی سیلان APTES در محیط اسیدی و در حضور رطوبت جزئی، هیدرولیز شده و به گروه‌های سیلانول (Si-OH) تبدیل می‌شوند.

مرحله تراکم: گروه‌های سیلانول با گروه‌های هیدروکسیل (OH) موجود روی سطح نانوسلولز واکنش داده و پیوندهای کووالانسی پایدار Si-O-Cellulose تشکیل می‌دهند. هم‌زمان، گروه‌های سیلانول با یکدیگر نیز واکنش داده و یک شبکه پلی سیلوکسان پیوندخورده با سطح سلولز ایجاد می‌کنند.

در مرحله‌ی نهایی نانوسلولزهای اصلاح‌شده با APTES چندین بار با اتانول شسته شدند تا APTES واکنش ن داده و محصولات جانبی کاملاً حذف شده و در آون در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک‌شده تا یک پودر خشک و آماده برای اختلاط با آمیزه‌ی ترد به‌دست آید.

مواد مصرفی

مواد اولیه‌ی مورد‌استفاده برای تولید آمیزه مستر عبارت‌اند از: کائوچوی مصنوعی (SBR-1502, SBR1712)، کربن بلاک (دوده) با گرید N375، روغن آروماتیک، آنتی اوزونانت، اکسیدروی، استتاریک اسید، میکرو کریستالین واکس و نانو سلولز اصلاح‌شده و در آمیزه‌ی فاینال گوگرد و شتاب‌دهنده استفاده شد که در جدول (۱) آمده است. در مرحله‌ی مستر ابتدا SBR، دوده و نانوسلولز به مدت ۸ دقیقه مخلوط، سپس روغن و سایر افزودنی‌ها اضافه شدند.

جدول ۱- فرمولاسیون آمیزه‌ها برحسب Phr (به ازای ۱۰۰ قسمت لاستیک)

مواد	نمونه ۱	نمونه ۲	نمونه ۳	نمونه ۴
SBR-1502	۲۱/۴۶	۲۱/۴۶	۲۱/۴۶	۲۱/۴۶
SBR-1712	۱۰/۸	۱۰/۸	۱۰/۸	۱۰/۸
Carbon black	۸۰	۸۰	۸۰	۸۰
Aromatic oil	۱۲	۱۲	۱۲	۱۲
Stearic acid	۱	۱	۱	۱
TMQ	۲	۲	۲	۲
Microcrystalline Wax	۲	۲	۲	۲
Zno	۳	۳	۳	۳
nano Cellulose - APTES	۰	۲	۴	۶
TBBS	۱/۶	۱/۶	۱/۶	۱/۶
Sulfur	۱/۷	۱/۷	۱/۷	۱/۷

آزمون رئومتر (MDR): با استفاده از رئومتر پخت آلفا تکنولوژی mdr2000

نشان‌دهنده‌ی شبکه پخت متراکم‌تر است. کمترین میزان سایش در نمونه‌ی ۳ مشاهده می‌شود که ناشی از افزایش مقاومت به سایش به دلیل پرکنندگی نانوسلولز و توزیع یکنواخت آن در ماتریس لاستیکی است.

نتیجه‌گیری:

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که نانوسلولز اصلاح‌شده با APTES می‌تواند به‌عنوان یک پرکننده‌ی زیست‌پایه و تقویت‌کننده‌ی مؤثر در آمیزه‌های لاستیکی SBR مانند ترد مورد استفاده قرار گیرد. افزودن ۴ phr از این نانوسلولز به‌طور

هم‌زمان منجر به بهبود مقاومت کششی، مدول و مقاومت به سایش نسبت به نمونه‌ی مرجع شود، که ناشی از توزیع یکنواخت، سازگاری شیمیایی مناسب و تشکیل شبکه پخت متراکم‌تر است. همچنین، حضور نانوسلولز زمان پخت را کاهش داده و راندمان فرایند را افزایش می‌دهد. در مقادیر بالاتر (۶ phr)، کاهش جزئی خواص به‌دلیل احتمال تجمع نانوسلولز مشاهده شد. در مجموع، این پژوهش گامی امیدوارکننده در راستای جایگزینی منابع تجدیدپذیر، کاهش اثرات زیست‌محیطی و توسعه تایرهای سبز با عملکرد مکانیکی برتر به شمار می‌آید که می‌تواند در طراحی نسل جدید تایرهای زیست‌پایدار به‌کار گرفته شود.

مراجع

- [1] Y. Zhang et al., "Green nanocellulose-reinforced rubber composites for sustainable tire applications," *Composites Part B: Engineering*, vol. 250, p. 115456, 2023.
- [2] P. Kumar et al., "Bio-based SBR/nanocellulose composites with enhanced wear resistance," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 210, p. 110462, 2024.
- [3] H. Lee, S. Park, and J. Kim, "Surface modification of cellulose nanofibers for improved rubber compatibility," *Carbohydrate Polymers*, vol. 315, p. 120985, 2025.
- [4] S. Park and J. Kim, "Effect of bio-fillers on the mechanical and thermal properties of SBR-based tire compounds," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 141, no. 12, p. 51825, 2024.
- [5] L. Zhao, Y. Wang, and X. Chen, "Nanocellulose as a sustainable reinforcing filler for synthetic rubbers: A review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 394, p. 136210, 2024.