

بررسی اثر استفاده از نشاسته خام ذرت و نشاسته اصلاح شده به عنوان پرکننده زیستی در آمیزه رویه تایر سواری

الهام آقاغفاری^{۱*}، لیلی جوادی^۲ و داود مهدوی^۳

۱- رئیس تحقیق و توسعه و آزمایشگاه اختلاط، مجتمع صنعتی آرتاویل تایر

۲- رئیس آزمایشگاه آنالیز، مجتمع صنعتی آرتاویل تایر

۳- مدیر واحد تکنولوژی، مجتمع صنعتی آرتاویل تایر

aghaghaffari@uma.ac.ir

چکیده: باتوجه به اثرات مخرب دوده به عنوان پرکننده غالب در آمیزه های لاستیکی بر روی محیط زیست و همچنین افزایش مصرف سوخت های فسیلی در تایرهای ساخته شده با این پرکننده و در راستای تحقق و اجرای قانون ریج (Reach) که برای حفظ سلامت و محیط زیست تدوین شده است. در این پژوهش اثر جایگزینی بخشی از دوده با پرکننده زیستی همانند نشاسته خام ذرت و نشاسته اصلاح شده با استتاریک اسید در فرمولاسیون آمیزه ترد تایر بررسی شد. نشاسته اصلاح شده با استتاریک اسید به وسیله واکنش استری شدن سنتز شد و به وسیله طیف سنج مادون قرمز مورد بررسی قرار گرفت. این ماده با خاصیت آبگریزی بهبود یافته، قابلیت سازگاری بهتر با ماتریس لاستیکی را فراهم کرد. از این رو، چندین نمونه آمیزه با درصد های مختلف جایگزینی دوده با نشاسته های مذکور تهیه و خواص مکانیکی، رئولوژیکی و پخت آن ها مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که استفاده از نشاسته اصلاح شده نسبت به نشاسته خام باعث کاهش چگالی و کاهش وزن نمونه و افزایش چسبندگی و آبگریزی، مدول الاستیک و حداکثر گشتاور آمیزه شده و زمان پخت (T_{90}) را تا حدی کاهش داد و در بهینه ترین درصد از نشاسته اصلاح شده بهبود چشم گیری در خواص مکانیکی و رئومتری نسبت به نمونه مرجع با دوده مشاهده شد. این نتایج نشان دهنده پتانسیل بالای نشاسته اصلاح شده با استتاریک اسید به عنوان جایگزین جزئی دوده در آمیزه های ترد تایر، به منظور کاهش هزینه ها و افزایش سازگاری زیست محیطی است.

واژه های کلیدی: پرکننده، نشاسته، پراکنش، آمیزه لاستیکی، قانون ریج

مقدمه

صنعت لاستیک، به ویژه در تولید تایر، به طور گسترده ای به استفاده از پرکننده هایی مانند دوده (کربن بلک) متکی است که نقش کلیدی در بهبود خواص مکانیکی، پخت و عملکرد نهایی آمیزه ها ایفا می کند. با این حال، استخراج و فرآوری دوده دارای اثرات زیست محیطی قابل توجهی است و هم زمان با افزایش تقاضا برای مواد پایدار و زیست پایه، توجه پژوهشگران به جایگزین های طبیعی همانند استفاده از سیلیکای رسوبی در کنار دوده به منظور بهبود خواص فیزیکی و دینامیکی کامپاند و یا استفاده از پرکننده های زیستی دیگر همانند نشاسته جلب شده است [۱ و ۲]. نشاسته، به عنوان یک پلی ساکارید طبیعی، از منابع تجدید پذیر استخراج می شود و قابلیت استفاده به عنوان پرکننده زیستی را دارد [۳]. اما به دلیل ماهیت آبدوست و پراکندگی ضعیف در ماتریس های پلیمری آبگریزی، کارایی آن در آمیزه های لاستیکی محدود است. برای غلبه بر این محدودیت، اصلاح شیمیایی پرکننده ها با اسیدهای چرب و آبگریز شدن سطوح آن نیاز است [۴ تا ۶]. به عنوان نمونه با اصلاح سطح نشاسته از طریق واکنش استری شدن، می توان انواع گروه های آبگریز در سطح نشاسته قرار داد تا موجب افزایش سازگاری آن با ماتریس لاستیکی، کاهش جذب رطوبت و بهبود پراکندگی شود. از این رو، در پژوهش حاضر، با جایگزینی بخشی از دوده با نشاسته خام و نشاسته اصلاح شده با استتاریک اسید در آمیزه های ترد، باهدف کاهش استفاده از منابع فسیلی سعی شد خواص مکانیکی، رئومتری و فرایندپذیری آمیزه ها نیز حفظ یا حتی بهبود یابد. نتایج این مطالعه نشان می دهد که نشاسته اصلاح شده با استتاریک اسید، نسبت به نشاسته خام و نیز پرکننده های زیستی استفاده شده در پژوهش های پیشین، عملکرد رئولوژیکی و مکانیکی بهتری از خود نشان می دهد، که آن را به یک جایگزین امیدوارکننده برای استفاده صنعتی در آمیزه های تایر تبدیل می کند.

بخش تجربی

نشاسته اصلاح شده با استتاریک اسید از طریق واکنش استری شدن سطح نشاسته در حلال اتانول و دمای کنترل شده تهیه شد و درصد های مختلفی از نشاسته اصلاح شده (۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ PHR) به عنوان پرکننده جایگزین دوده N375 در تهیه مستر رویه تایر مورد استفاده قرار گرفت. کلیه مستر بچه ها در بنبوری ۲/۵ لیتری آزمایشگاه کارخانه آرتاویل تایر 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 ۱۲ PHR گزارش شده در جدول ۱ تولید شد و در نهایت خواص رئومتری، مکانیکی (استحکام کششی، مدول الاستیک، انعطاف پذیری) با استفاده از دستگاه رئومتر، ویسکومتر و تنسایل مورد ارزیابی قرار گرفت.

جدول ۱- فرمولاسیون آمیزه های تهیه شده

Ingredient	A1 (PHR)	A2 (PHR)	A3 (PHR)	A4 (PHR)	A5 (PHR)	A6 (PHR)
SBR 1502	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵
SBR 1712	۹۳٫۷	۹۳٫۷	۹۳٫۷	۹۳٫۷	۹۳٫۷	۹۳٫۷
BR	۲۴٫۲	۲۴٫۲	۲۴٫۲	۲۴٫۲	۲۴٫۲	۲۴٫۲
Carbon N375	۸۲٫۶	۷۵٫۱۸	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵
Starch (Filler)	-	۵	-	-	-	-
Starch-Modified (Filler)	-	-	۵	۱۰	۱۵	۲۰
Aliphatic Oil	۸٫۶	۸٫۶	۸٫۶	۸٫۶	۸٫۶	۸٫۶
ZnO	۳	۳	۳	۳	۳	۳
Stearic Acid	۳	۳	۳	۳	۳	۳
TMQ	۲	۲	۲	۲	۲	۲
IPPD	۱٫۲	۱٫۲	۱٫۲	۱٫۲	۱٫۲	۱٫۲
CBS (Accelerator)	۱٫۵۲	۱٫۵۲	۱٫۵۲	۱٫۵۲	۱٫۵۲	۱٫۵۲
Soluble Sulfur	۱٫۷۵	۱٫۷۵	۱٫۷۵	۱٫۷۵	۱٫۷۵	۱٫۷۵
PVI	۰٫۱۵	۰٫۱۵	۰٫۱۵	۰٫۱۵	۰٫۱۵	۰٫۱۵

نتیجه‌ها و بحث

که با ایجاد خلأهای موضعی، مقاومت در برابر جریان شبکه پلیمری را کاهش داده و ویسکوزیته را پایین آورده است اما جای‌گزینی بخشی از دوده با نشاسته اصلاح‌شده موجب افزایش آب‌گریزی سطح پرکننده، بهبود پراکندگی و افزایش تماس مؤثر با زنجیره‌های پلیمری می‌شود؛ بنابراین نمونه‌های حاوی نشاسته اصلاح‌شده، مانند A3، رفتار رئولوژیکی نزدیک به نمونه شاهد را حفظ کرده‌اند. افزایش درصد نشاسته اصلاح‌شده هرچند موجب افزایش برهم‌کنش‌های پرکننده-پرکننده و احتمال کلوخه شدن شده و MH را کاهش داده، اما ML را به دلیل اصطکاک داخلی بالاتر و بهبود تماس فازی افزایش داده است. از منظر خواص مکانیکی، کاهش سختی و مقاومت سایشی در نمونه‌های حاوی نشاسته یا نشاسته اصلاح‌شده به دلیل ضعف برهم‌کنش و تجمع ذرات مشاهده شد. اگرچه نشاسته اصلاح‌شده نسبت به نشاسته خام مقاومت سایشی بهتری دارد، اما افزایش مقدار پرکننده موجب افزایش سایش می‌شود. کاهش چگالی آمیزه‌های حاوی نشاسته و نشاسته اصلاح‌شده، مزیتی کلیدی برای کاهش وزن تایر، بهبود مصرف سوخت و کاهش اثرات زیست‌محیطی به‌شمار می‌آید. درنهایت، بهینه‌سازی میزان نشاسته اصلاح‌شده می‌تواند به بهبود خواص عملکردی و دوام تایر منجر شود.

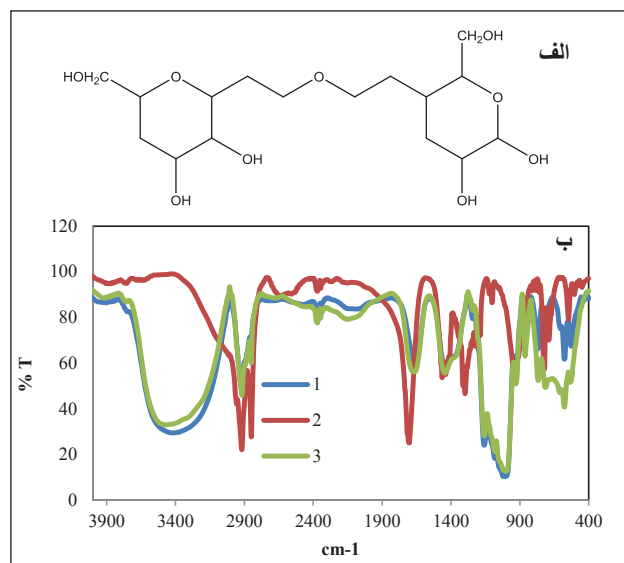
جدول ۲- داده‌های مربوط به تست‌های انجام‌شده روی آمیزه‌ها

Ingredient	A1	A2	A3	A4	A5	A6
Mooney viscosity (mL1+4 at 130 °C)	۵۲٫۱۳	۴۹٫۸	۵۱٫۲۱	۵۳٫۳۲	۵۵٫۷	۵۹٫۱
Scorch Time (min)	۲۵٫۴۶	۲۹٫۲	۲۸٫۱۵	۲۸٫۲۱	۲۹٫۸	۳۱
Cure Time(t90) (min)	۲٫۳۶	۲٫۶۱	۲٫۴۷	۲٫۴۳	۲٫۵۳	۲٫۶۰
ML (KgF-cm)	۷٫۶۲	۵٫۹۷	۷٫۰۱	۷٫۴۳	۷٫۶۷	۷٫۸۸
MH (KgF-cm)	۳۱٫۶۷	۲۶٫۰۲	۲۹٫۸۹	۳۱٫۵۶	۲۹٫۵۸	۲۸٫۵۸
ts2 (min)	۱٫۲۶	۱٫۳۱	۱٫۳۰	۱٫۲۹	۱٫۳۲	۱٫۳۳
Density	۱٫۱۷۷	۱٫۱۵۱	۱٫۱۴۹	۱٫۱۴۶	۱٫۱۴۲	۱٫۱۴۰
Hardness (shore A)	۶۳	۵۷	۶۲	۶۳	۶۰	۵۸
Tensile (KgF/cm ²)	۱۸۰٫۹	۱۶۱٫۶	۱۷۷٫۲۳	۱۸۰٫۱۷	۱۷۰٫۲	۱۵۰٫۵۶
Elongation (%)	۴۳۱٫۰۳۳	۴۲۸٫۳۴۸	۴۵۸٫۸۷	۵۲۲٫۸۷	۳۴۶	۶۷۴٫۳۶
M300% (KgF/cm ²)	۱۰۷٫۷	۱۱۷٫۴	۱۰۶٫۱۳	۹۱٫۳۹	۹۹٫۸	۵۸٫۷۲
Dispersion (%)	۸۹٫۰۴	۹۰٫۸	۹۴٫۷	۹۶٫۱	۹۵٫۷	۹۴٫۸
Abrasion (mg)	۱۱۲	۱۲۳	۱۱۴	۱۱۶	۱۲۰	۱۲۹

نتیجه‌گیری

به‌طور کلی، استفاده از نشاسته اصلاح‌شده با استئاریک اسید به‌عنوان جای‌گزین جزئی دوده در آمیزه ترد تایر، منجر به بهبود قابل‌توجهی در خواص رئولوژیکی و مکانیکی در مقایسه با نشاسته خام شد. این ماده زیست‌پایه، با کاهش جذب رطوبت، بهبود سازگاری با ماتریس لاستیکی و افزایش استحکام آمیزه، کاهش وزن نمونه و مصرف سوخت می‌تواند به‌عنوان جای‌گزینی پایدار و اقتصادی برای بخشی از دوده در صنایع لاستیک‌سازی مطرح شود. هم‌چنین، این رویکرد می‌تواند در راستای توسعه مواد سبز و کاهش وابستگی به منابع فسیلی مؤثر واقع شود.

طیف FTIR نمونه استئاریک اسید، نشاسته ذرت و نشاسته اصلاح‌شده با استئاریک اسید در شکل ۱ نشان داده‌شده است. در طیف نشاسته خام، باند گسترده مربوط به کشش گروه هیدروکسیل (OH-) در محدوده ۳۳۰۰ تا ۳۵۰۰ cm⁻¹، باند کششی کشیده C-H گروه‌های متیل و متیلن (CH₃ و CH₂) در ۲۸۵۰ تا ۲۹۳۰ و کشش حلقه و پیوندهای اتر (C-O-C) و الکل (C-O) در ساختار قندی نشاسته در محدوده ۱۰۰۰ تا ۱۱۵۰ cm⁻¹ و باندهای خمشی و ارتعاشات (C-H) حلقه در محدوده ۷۱۲ تا ۹۳۰ cm⁻¹ مشاهده می‌شود. پس از اصلاح با استئاریک اسید، باند کششی گروه هیدروکسیل (OH-) کوتاه‌تر و جابه‌جا شد که نشان‌دهنده شرکت تعدادی از گروه OH نشاسته در واکنش استری شدن است. حضور باندهای مربوط به کشش C-H در محدوده ۲۸۵۰ تا ۲۹۵۰ cm⁻¹ نشانه حضور زنجیره بلند آلکان استئاریک اسید روی سطح نشاسته است.



شکل ۱- الف) ساختار واحد تکرارشونده در نشاسته ذرت ب) طیف FT IR (KBr)

نشاسته ذرت (۱)، استئاریک اسید (۲) و نشاسته اصلاح‌شده با استئاریک اسید (۳)

تحلیل داده‌های جدول ۲ نشان می‌دهد که حضور پرکننده‌های نشاسته و نشاسته اصلاح‌شده تأثیر قابل‌توجهی بر رفتار ولکانیزاسیون و خواص رئولوژیکی آمیزه‌ها دارد. افزایش مقادیر t_{90} ، t_{10} و MSt در نمونه‌های حاوی نشاسته نسبت به نمونه شاهد (A1) نشان‌دهنده کاهش سرعت واکنش ولکانیزاسیون و افزایش زمان پخت است که احتمالاً به دلیل تداخل نشاسته با فرایند شبکه‌سازی است. کاهش مقدار MH در نمونه A2 نسبت به A1 نشان‌دهنده کاهش تقویت‌کنندگی پرکننده نشاسته نسبت به دوده است که این امر موجب افت مدول و سختی می‌شود. این پدیده ناشی از کاهش برهم‌کنش مؤثر بین زنجیره‌های پلیمری و ذرات نشاسته، هم‌چنین پراکندگی نامطلوب آن در ماتریس لاستیکی غیرقطبی است. کاهش ML نیز تأییدی بر سطح ویژه کمتر و تجمع ذرات نشاسته است.

مراجع

- [1] Neethirajan, J., & MI, K. (2025). Thermo-oxidative aging and its influence on the performance of silica, carbon black, and silica/carbon black hybrid fillers-filled tire tread compounds. *Journal of Polymer Research*, 32(4), 1-16.
- [2] Inphonlek, S., et al. (2025). Synergistic Effects of Hybrid Bio-Fillers and Modified Natural Rubber on Natural Rubber Composite Properties. *Polymers*, 17(5), 632.
- [3] Palanisamy, C. P., et al. (2020). A comprehensive review on corn starch-based nanomaterials: Properties, simulations, and applications. *Polymers*, 12(9), 2161.
- [4] Jang, S. M., et al. (2013). Study on properties of natural rubber compound using starch as filler.
- [5] Sultana, A., et al. (2025). Effect of stearic acid modification on properties of pearl millet starch. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 15(6), 8745-8753.
- [6] George, J., Sreekala, M. S., & Thomas, S. (2001). A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering & Science*, 41(9), 1471-1485.