

بررسی اثر پلی اتیلن گلیکول و عامل اتصال سیلانی در آمیزه حاوی سیلیکا

فاطمه خودکار

رییس ارزیابی تحقیق و توسعه و کیفیت، شرکت ایران یاسا تایر و رابر

f.khodkar@gmail.com

چکیده: در این مقاله، اثر پلی اتیلن گلیکول (PEG)، و عامل اتصال سیلانی TESPT بر مشخصات پخت و خواص مکانیکی آمیزه SBR حاوی سیلیکا مقایسه شده است. برای این منظور ۵ نمونه، حاوی ۱ و ۵ پارت PEG، ۱ و ۵ پارت TESPT و نمونه شاهد تهیه شد. باتوجه به سطح اسیدی سیلیکا که موجب جذب مواد پخت می شود، نتایج نشان داد افزودن PEG و TESPT با کاهش جذب مواد پخت، موجب افزایش سرعت پخت و کاهش زمان بهینه پخت (حدود ۷۰ درصد با ۵ پارت PEG و حدود ۳۵ درصد با ۵ پارت TESPT) می شود. همچنین بهبود استحکام کششی تا ۲۳ درصد با افزودن ۵ پارت TESPT مشاهده شد. به علاوه، افزودن این دو ماده مورد بررسی موجب کاهش گرمایی شده که این ویژگی با افزودن TESPT چشم گیر تر بود. به طور کلی، افزودن PEG به منظور بهبود مشخصات پخت و افزودن TESPT به منظور بهبود خواص مکانیکی در آمیزه های حاوی سیلیکا کارایی دارد.

واژه های کلیدی: پلی اتیلن گلیکول، عامل اتصال سیلانی، سیلیکا، اثر پایین

مقدمه

کائوچوها به تنهایی خواص مکانیکی ضعیفی دارند، از این رو رایج ترین روش برای بهبود این خواص، افزودن پرکننده است. دوده رایج ترین پرکننده است، با این حال، مشکلات آلودگی آن موجب افزایش توجه به سایر پرکننده های معدنی نظیر سیلیکا شده است [۱]. ذات قطبی و سطح اسیدی سیلیکا باعث تشکیل پیوندهای هیدروژنی قوی و واکنش با مواد بازی یا قطبی (نظیر اکسید روی، اسیدهای چرب، پاداکسنده های آمینی، گلیکول ها و به ویژه شتاب دهنده ها) و در نتیجه جذب مواد پخت توسط سیلیکا می شود. به غیر از کاهش چگالی پیوندهای عرضی ناشی از اسیدی بودن سطح سیلیکا و جذب شتاب دهنده ها که بر رفتار پخت تأثیر می گذارد، لایه جذب شده مواد شیمیایی از ترشوندگی مستقیم سیلیکا و کائوچو جلوگیری می کند و در نتیجه برهم کنش سیلیکا-کائوچو را تضعیف می سازد [۲]. برای کاهش جذب شتاب دهنده بر سطح سیلیکا و بهبود مشخصات پخت، معمولاً آمین ها مانند تری اتانول آمین (TEA) و یا گلیکول ها مانند پلی اتیلن گلیکول (PEG)، دی اتیلن گلیکول (DEG) و غیره به آمیزه لاستیکی اضافه می شود [۳]. مقایسه بین PEG، DEG و TEA بر اساس مقدار مساوی، نشان می دهد که PEG ۲۰ تا ۳۰ درصد سریع تر از DEG و کندتر از TEA پخت می شود و PEG سختی بیشتر و گرانبوی بالاتری را ایجاد می کند. با افزودن ۵۰ پارت (phr) سیلیکا، حتی سیستم های پخت حاوی شتاب دهنده قوی نیز برای رسیدن به یک وضعیت رضایت بخش نیاز به استفاده از PEG دارند. هم برای آمیزه اصلی و هم برای آمیزه مجدد غلتک کاری شده، افزودن ۱ تا ۲ پارت PEG باعث افزایش زیادی در سرعت پخت و استحکام کششی و همچنین کاهش قابل توجه و مطلوب در مانایی و گرمایی می شود. مقاومت سایشی و سختی، تغییر کمی یا عدم تغییر نشان می دهد [۴]. همچنین به منظور کاهش اختلاف قطبیت سیلیکا و کائوچو و غلبه بر مشکلات ذاتی سیلیکا، عوامل اتصال سیلان دار بیس (۳-تری اتوکسی سیلیل پروپیل) تترا سولفید (TESPT) استفاده می شوند. TESPT دارای یک بخش پلی سولفیدی است که می تواند در حین فرایند پخت با کائوچو واکنش دهد و دارای گروه های اتوکسی سیلیل روی اتم سیلیسیم است که می تواند با گروه های هیدروکسیل موجود در سطح پرکننده در حین فرایند آمیزه کاری (حدود ۱۵۰ درجه سلسیوس) واکنش دهد [۵ و ۶]. در پژوهشی، اثر افزودن PEG برای پوشش دهی سطح سیلیکا به منظور محدود کردن برهم کنش های سیلیکا با مواد افزودنی و اثر افزودن TESPT برای تشکیل پیوندهای پلیمر-پرکننده به منظور

بهبود تقویت کنندگی در آمیزه بر پایه کائوچوی طبیعی بررسی شد [۷]. باتوجه به این که استفاده از TESPT و PEG می تواند اثر قابل توجهی بر مشخصات پخت و خواص مکانیکی آمیزه های لاستیکی داشته باشد، در این پژوهش، سعی شده است اثر این عوامل بر خواص آمیزه های SBR مقایسه شود.

بخش تجربی:

کلیه آمیزه ها طبق جدول ۱ طی ۲ مرحله آمیزه کاری تهیه شدند. مرحله اول درون مخلوط کن داخلی با حجم ۱/۵ لیتر و ضریب پرشوندگی ۰/۷ و سرعت موتور rpm ۷۰ انجام شد و مرحله دوم (افزودن مواد پخت) روی آسیاب دوغلتکی انجام شد. مشخصات پخت (ASTMD2084) با استفاده از رنومتر ODR3000 (MonTech، آلمان) در دمای ۱۷۰ درجه سلسیوس اندازه گیری شد. خواص مکانیکی طبق استاندارد ASTM D412 با دستگاه کشش تک محوره (شرکت سنتام، STM-20، ایران) روی نمونه های دمبلی شکل با سرعت کشش ۵۰۰ mm/min و سه بار تکرار انجام شد و مقدار متوسط استحکام کششی، از دیاد طول در نقطه پارگی و شاخص تقویت شوندگی (M300/M100) گزارش شد. همچنین استحکام پارگی طبق استاندارد ASTM D624 (دای C) انجام شد. آزمون جهندگی طبق استاندارد ASTM D1054 با دستگاه جهندگی (MonTech، آلمان) در دمای محیط اخذ شد. همچنین با دستگاه جهندگی (MonTech، آلمان) MDR 3000 Professional طبق استاندارد ASTM D8059 تحت روبش کرنش، مطابق شرایط جدول ۲، قرار گرفتند.

جدول ۱- مواد مصرفی در این پژوهش

LF-S5	LF-S1	LF-P5	LF-P1	LF-P0	Company	Ingredients
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	پتروشیمی بندر امام	SBR 1502
۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	۵۰	Evonik	Ultrasil VN3
۵	۵	۵	۵	۵	سپید نام نگین روی زاگرس	ZnO
۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	dua kuda	Stearic acid
۰	۰	۵	۱	۰	کیمیگران امروز	PEG4000
۵	۱	۰	۰	۰	Taizhou	Si69
۵	۵	۵	۵	۵	شرکت نفت ایرانول	Ar 29 Oil
۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	۰/۵	Zhedong Xiangzhu	MBTS
۱	۱	۱	۱	۱	Zhedong Xiangzhu	CBS
۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	شرکت پرتو گوگرد آسیا	Sulfur

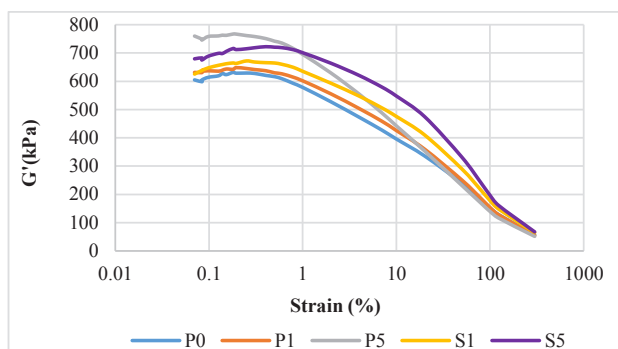
بیشترین استحکام کششی و مدول ۳۰۰ درصد را نشان دهد. به علاوه افزودن این دو ماده مورد بررسی موجب کاهش گرمایی شده که این ویژگی با افزودن TESPT چشم گیر تر بود. به طور کلی، TESPT با ایجاد برهم کنش پرکننده-کائوچو موجب بهبود خواص مکانیکی می شود.

جدول ۳- نتایج مشخصات پخت و خواص مکانیکی

S5	S1	P5	P1	P0	
Rheometry ODR @ 170 °C					
۹,۲۱	۷,۸۸	۶,۰۵	۵,۶۲	۵,۶۱	ML(Lbin)
۲۷,۸۲	۲۲,۰۰	۲۸,۰۴	۲۲,۱۹	۱۸,۱۲	MH (Lbin)
۱۸,۶۱	۱۴,۱۲	۲۱,۹۹	۱۶,۵۷	۱۲,۵۱	MH-ML (Lbin)
۱۳,۵۸	۱۹,۶	۶,۴۳	۱۱,۱۸	۲۰,۹۹	t ₉₀ (min)
۳,۷۵	۶,۳۱	۳,۲۹	۴,۹۰	۶,۱۲	ts ₂ (min)
۱۰,۱۷	۷,۵۲	۳۱,۸۴	۱۵,۹۲	۶,۷۲	CRI (%، 1/min)
Properties (Samples cured at 170°C, t ₉₀ plus 2 minutes)					
۲۰۰	۱۷۳	۱۶۳	۱۶۲	۱۶۳	Tensile (kgf/cm ²)
۳۸۱	۵۳۵	۵۹۵	۶۳۰	۶۸۹	Elongation (%)
۶۱	۵۶	۶۱	۵۶	۴۷	Hardness (Shore A)
۱,۱۶	۱,۱۶	۱,۱۷	۱,۱۷	۱,۱۸	Sp-Gr (g/cm ³)
۵۶,۹	۵۰,۶	۳۵,۲	۳۸,۷	۳۶,۶	Resilience (%)
۵۵	۵۹	۴۹	۵۱	۴۹	Tear (kgf/cm)
۳۶	۲۷	۲۴	۲۴	۱۴	Stress @ 100% (kgf/cm ²)
۱۴۷	۸۷	۶۴	۶۶	۴۶	Stress @ 300% (kgf/cm ²)
۴۰,۸	۳,۲۲	۲,۶۷	۲,۷۵	۳,۲۹	S300 / S100
Payne Effect					
۵۲۳,۶	۴۸۶,۶	۶۰۲	۴۷۶,۲	۴۶۳,۸	G'(0.50%) - G'(100%)

نتایج روبش کرنش:

به منظور بررسی برهم کنش پرکننده-پرکننده در حالت خام، اثر پائین با انجام روبش کرنش طبق استاندارد ASTM D8059 بررسی شد که نتایج آن در شکل های ۱ و ۲ آورده شده است. اثر پائین به کاهش مدول با افزایش کرنش به علت شکسته شدن شبکه پرکننده-پرکننده گفته می شود. همان طور که مشاهده می شود با افزودن PEG و TESPT اثر پائین افزایش یافته است که نشان می دهد در حالت خام هم چنان برهم کنش پرکننده-پرکننده وجود دارد و برهم کنش بین پرکننده و کائوچو در حین فرایند پخت ایجاد می شود چرا که در عامل اتصال سیلانی بخش پلی سولفیدی می تواند در حین فرایند پخت با کائوچو واکنش دهد. در واقع، اثر پائین بیشتر، به معنای درجه بالاتری از برهم کنش های پرکننده-پرکننده و هم چنین پراکنش ضعیف تر پرکننده است. نتایج نشان می دهد در مقادیر بیشتر PEG، اختلاف مدول افزایش بیشتری داشت که نشان دهنده افزایش تشکیل شبکه پرکننده است. همان طور که در پژوهشی گزارش شده است، مقادیر بیشتر PEG می تواند به عنوان روان کننده عمل کند و نیروهای برشی کمتری برای شکستن کلوخه ها و انبوهه های سیلیکا اعمال کند. بنابراین، آمیزه نهایی برهم کنش پرکننده-پرکننده قوی تر و در نتیجه اثر پائین بیشتر نشان می دهد [۹].



شکل ۱- نمودار مدول ذخیره ای بر حسب کرنش

جدول ۲- شرایط اخذ روبش کرنش طبق استاندارد ASTM D8059

Strain Sweep	
Conditioning	
۷۰	Temp (°C)
۰,۰۷	Strain (%)
۰,۱	Frequency (Hz)
۱۰	Time (min)
Strain sweep	
۱۰۰	Temp (°C)
۰,۵	Frequency (Hz)
۵۰	Strain (%)
۰,۸	
۰,۱۸	
۰,۰۷	
۸۰	
۱	Strain (%)
۰,۲	
۰,۲۵	
۰,۰۹	
۱۰۰	
۱۲۴	Strain (%)
۴	
۰,۳	
۱	
۳۰۰	
۷	Strain (%)
۰,۴	
۰,۱۲	
۱۰	
۰,۱۴	
۲۰	Strain (%)
۰,۶	
۰,۱۶	

نتیجه ها و بحث

نتایج مشخصات پخت:

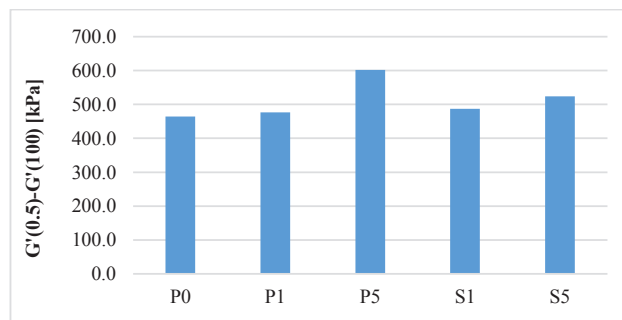
نتایج مشخصات پخت در جدول ۳ آورده شده است. همان طور که در نمونه شاهد (P0) مشاهده می شود به دلیل ذات قطبی و سطح اسیدی سیلیکا که موجب جذب مواد پخت می شود، این نمونه کمترین سرعت پخت (CRI) و بیشترین زمان پخت (t₉₀) را دارد. سیلانول های روی سطح سیلیکا با ترکیبات حاوی اکسیژن یا نیتروژن مانند گلیکول ها، آب، الکل ها، آمین ها و غیره واکنش نشان می دهند. گلیکول ها (مانند PEG) و سیلان ها (مانند TESPT) برای اصلاح سطح سیلانول های سیلیکا استفاده می شوند. در واقع این مواد، از طریق پیوند هیدروژنی، یک لایه بافر برای کاهش واکنش سیلیکا-روی فراهم می کنند. نتایج نشان می دهد افزودن PEG و TESPT با کاهش جذب مواد پخت روی سطح سیلیکا، موجب افزایش سرعت پخت و کاهش زمان بهینه پخت می شود. مشاهده شد افزودن ۵ پارت PEG زمان بهینه پخت را تا حدود ۷۰ درصد و افزودن ۵ پارت TESPT، زمان بهینه پخت را تا حدود ۳۵ درصد کاهش داده است. شایان ذکر است طبق معادله پیشنهادی Guy که بر حسب سطح ویژه و مقدار سیلیکا (phr) است، حداقل مقدار بهینه TESPT حدود ۴/۶ پارت است [۸]. از این رو، شاید در مقادیر TESPT بیشتر تأثیر آن زیاده تر باشد. حداکثر گشتاور (MH) آمیزه های حاوی PEG یا TESPT، به دلیل افزایش برهم کنش پلیمر-پرکننده، بیش از آمیزه شاهد است. اختلاف گشتاور (MH-ML) نشانه ای از چگالی کلی پیوندهای عرضی، از جمله برهم کنش های پلیمر-پلیمر، پلیمر-پرکننده و پرکننده-پرکننده را نشان می دهد. تفاوت بین MH و ML آمیزه های حاوی PEG یا TESPT بزرگ تر از آمیزه شاهد است. به طور کلی افزودن PEG و TESPT در مقایسه با نمونه شاهد موجب بهبود مشخصات پخت می شود.

نتایج خواص مکانیکی:

نتایج خواص مکانیکی در جدول ۳ آورده شده است. با افزودن PEG در استحکام کششی تغییری مشاهده نشده است، اما افزودن این ماده با افزایش ۴۳ درصد مدول ۳۰۰ درصد تأثیر بسزایی بر افزایش این ویژگی دارد. هم چنین همان طور که انتظار می رفت با افزایش مقدار PEG، افزایش طول در نقطه پارگی کاهش یافته است. در واقع گلیکول ها با اصلاح پیوندهای عرضی، تشکیل شبکه پرکننده و کلوخگی پرکننده روی خواص آمیزه تأثیر می گذارند. عامل اتصال سیلانی TESPT دارای یک بخش پلی سولفیدی است که می تواند در حین فرایند پخت با کائوچو واکنش دهد و دارای گروه های اتوکسی سیلیل روی اتم سیلیسیم است که می تواند با گروه های هیدروکسیل موجود در سطح پرکننده در حین فرایند آمیزه کاری واکنش دهد، از این رو، نقاط اتصال بیشتر و برهم کنش بیشتری می تواند بین پرکننده و کائوچو برقرار شود. این امر موجب شده تا نمونه S5

Technology, Univ. of Twente, Enschede, the Netherlands.

- [3] H.-M. Issel, L. Steger, A. Bischoff, Kautsch. Gummi Kunstst., 58, 2005, 529-533.
- [4] Norman Hewitt, "Compounding precipitated silica in elastomers", William Andrew Inc., 2007.
- [5] S. Mihara, "Reactive Processing of Silica-Reinforced Tire Rubber", PhD Thesis: 2009, Dept. of Rubber Technology, Univ. of Twente, Enschede, the Netherlands.
- [6] W. Dierkes, "Economic Mixing Of Silica-Rubber Compounds", PhD Thesis: 2015, Dept. of Rubber Technology, Univ. of Twente, Enschede, the Netherlands.
- [7] M. L. Kraleovich, J. L. Koenig, Composite Interfaces, 5, 2, 1997, 125-135.
- [8] L. Guy, S. Daudey, P. Cochet, Y. Bomal, Kautsch. Gummi Kunstst., 62, 2009, 383-391.
- [9] M. Xu, H. Xue, W. Yee Tin, H. Wang, Z. Yong, Q. Wang, Polymers, 13, 2021, 788.



شکل ۲- اثر پایین نمونه‌ها

مراجع

- [1] N. M. Ahmed, S.H. El-Sabbagh, Polym. Compos., 35, 2014, 570-580.
- [2] W. Kaewsakul, "Silica-reinforced natural rubber for low rolling resistance, energy-saving tires", PhD Thesis: 2013, Dept. of Rubber