

تأثیر باند استایرن در بهبود خواص فیزیکی - دینامیکی ترد رادیال سواری بر پایه SBR

پروانه آقارضایی^{۱*}، محمد سعیدی^۲ و رضا مهدوی^۳

۱- اداره طراحی آمیزه و پخت، گروه صنعتی بارز

۲- اداره کل تحقیقات و توسعه، گروه صنعتی بارز

۳- کارشناسی ارشد مهندسی پلیمر، اداره آمیزه گروه صنعتی بارز

Agharezaei_p@barez.org

چکیده: مقدار استایرن در کائوچو مصنوعی استایرن-بوتادیان (SBR) به عنوان یکی از پارامترهای مؤثر بر خواص آمیزه‌های لاستیکی می‌تواند باعث تغییر در بسیاری از خواص عملکردی تایر مانند کاهش یا افزایش مصرف سوخت، چنگ‌زنی به سطح خیس، مقاومت سایشی و ... شود که این موضوع در صنعت تایر مورد توجه آمیزه‌کاران صنایع لاستیک قرار گرفته است. برای مثال عملکرد خستگی تایر، شاخص اصلی ارزیابی مواد لاستیکی مورد استفاده در تایر است و بسیاری از مطالعات نشان داده که عمر خستگی دینامیکی مواد کامپوزیت لاستیکی با افزایش مقدار استایرن کمتر می‌شود. در این مطالعه، تأثیر مقدار استایرن در چهار نوع کائوچو استایرن بوتادیان با درصدهای متفاوت باند استایرن و با نسبت پلیمری SBR/NR=70/30 PHR در آمیزه‌های تستی، بر همکنش با پرکننده‌ها بر عملکرد خستگی دینامیکی، مقاومت غلتشی و چسبندگی به سطح خیس بررسی شد و نتایج آزمون‌های خواص فیزیکی دینامیکی حاکی از آن است که آمیزه ESB 1763 با Tg پایین‌تر، کمترین مقدار اتلاف در 70°C و بهترین عملکرد خستگی را دارد در حالی که آمیزه ESB 1739 برای چنگ‌زنی به سطح خیس بهتر بوده و دو نوع کائوچو SSBR 6270، SSBR 72612 رفتار واسطه‌ای از خود نشان می‌دهند.

واژه‌های کلیدی: استایرن-بوتادیان، ترمزگیری، Wet Grip، Tan δ ، رشد ترک، Bound Styrene

مقدمه

کائوچو استایرن بوتادیان یکی از پرکاربردترین انواع کائوچوهای مصنوعی در صنعت لاستیک است که خواص فیزیکی و عملکردی نزدیک به کائوچو طبیعی را دارا است. این کائوچو، یک کوپلیمری از بوتادیان و استایرن بوده که در برخی از زمینه‌ها به دلیل فرایندپذیری عالی، مقاومت در برابر سایش و مقاومت در برابر پیری حتی عملکرد بهتری نسبت به کائوچو طبیعی نشان می‌دهد. با این حال، نوع فرایند پلیمریزاسیون این کائوچو (امولسیون یا محلولی)، درصد باند استایرن و مقدار وینیل می‌تواند خواص نهایی آمیزه لاستیکی را به شدت تحت تأثیر قرار دهند. هدف از این مطالعه بررسی تأثیر مقدار باند استایرن، در چهار نوع کائوچو استایرن-بوتادیان با ساختارهای متفاوت بر خواص فیزیکی و مکانیکی ترد رادیال سواری است [۲].

بخش تجربی

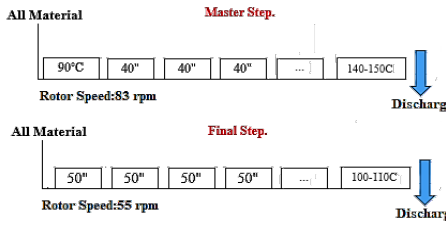
در این پژوهش از یک آمیزه مدل آزمایشگاهی، براساس ترد رادیال سواری بر پایه پلیمرهای SBR و NR استفاده شده است. در این پژوهش ۴ آمیزه لاستیکی با چهار نوع SBR تجاری (ESBR 1763، SSBR 6270، SSBR 72612، ESB 1739) از شرکت پتروشیمی Versalis ایتالیا و Kumho کره جنوبی استفاده شد. خواص معمول هر دو سری E-SBR و S-SBRها در جدول ۱ آورده شده است. فرایند اختلاط آمیزه‌های لاستیکی با میکسر آزمایشگاهی BB2 انجام شد. این فرایند در دو مرحله (یک مستر و یک فاینال) انجام و مسترها، پس از طی یک شیفت نگهداری با شرایط یکسان فاینال (جدول ۲) شدند سپس از همه آمیزه‌های تولیدشده آزمون‌های موردنظر به عمل آمد.

ترد تایر که در تماس مستقیم با سطح جاده است به دلیل تأثیر قابل توجه آن بر خواص عملکردی تایر (مثلاً جادویی) نقش مهمی را در تایر ایفا می‌کند. این ویژگی‌ها شامل مقاومت در برابر سایش (تأثیر بر روی دوام تایر)، چنگ‌زنی به سطح خیس (کنترل تایر بر روی سطوح مرطوب) و مقاومت غلتشی (تأثیر در کاهش مصرف سوخت) است. [۱] به‌طوری‌که در سال‌های اخیر کاهش مصرف سوخت و بهبود ایمنی خودرو، تمرکز بسیاری از تحقیقات صنعت لاستیک را به خود اختصاص داده است از این‌رو عملکرد تایر با سه ویژگی اصلی: مقاومت غلتشی، راندمان چسبندگی در جاده‌های مرطوب و مقاومت در برابر سایش توجیه می‌شود. یکی از فاکتورهای مؤثر در ایمنی تایر، عملکرد تایر در شرایط خیس است که به‌طور مستقیم با خط ترمز و کنترل خودرو ارتباط دارد. در بسیاری از پژوهش‌ها مشخص شده است که مقاومت غلتشی و راندمان چسبندگی در جاده‌های مرطوب ارتباط نزدیکی با رفتار ویسکوالاستیک دینامیکی فرمولاسیون ترد داشته و می‌توانند به‌ترتیب با نسبت مدول اتلاف به مدول ذخیره (tan δ) در دمای بالا (70°C) و دمای پایین (0°C) نشان داده شوند. از طرف دیگر فاکتور رفتار خستگی آمیزه‌های لاستیکی نیز نقش مهمی در پیش‌بینی عمر مفید محصولات نهایی در صنعت خودرو خواهد داشت و عوامل زیادی مانند نوع و مقدار پرکننده‌ها، پلیمر، مواد شیمیایی ضد تخریب مانند محافظت‌کننده‌ها و شرایط محیطی بر خواص مکانیکی - دینامیکی و عمر خستگی آمیزه‌های لاستیکی می‌تواند تأثیرگذار باشد. نتایج نشان داده است که عمر خستگی دینامیکی مواد کامپوزیت لاستیکی با افزایش مقدار استایرن در کائوچو استایرن بوتادیان کمتر می‌شود.

جدول ۱- خواص کائوچوهای SBR استفاده شده در این پژوهش

E-SBR 1739	E-SBR 1763	SSBR 6270	SSBR 72612	SBR Type
۴۰	۲۳.۵	۲۵	۲۵	Styrene Content, wt%
...	...	۶۳	۶۷	Vinyl Content, wt%
-۵۲	-۵۵	-۲۵	-۳۱	Tg (DSC) $^{\circ}\text{C}$
۵۲	۴۹	۶۳	۴۸	ML (1+4) @100 $^{\circ}\text{C}$, MU
۳۷.۵ TDAE oil	۳۷.۵ Heavy oil	۳۷.۵ (Low PCA oil)	۳۶.۸ (MES oil)	Oil Content (PHR)

جدول ۲- فرمول‌بندی آمیزه‌های ساخته‌شده (قسمت به ازای صد قسمت کائوچو)

Ingredient	Compound 72612	Compound 6270	Compound 1763	Compound 1739	Mixing Steps.
S-SBR 72612	۸۵	-	-	-	
S-SBR 6270	-	۸۵	-	-	
E-SBR 1763	-	-	۸۵	-	
E-SBR 1739	-	-	-	۸۵	
Natural Rubber	۱۵	۱۵	۱۵	۱۵	
C.B N339	۸۵	۸۵	۸۵	۸۵	
TDAE Oil	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	
Zinc Oxide	۳	۳	۳	۳	
6PPD	۲	۲	۲	۲	
Paraffin Wax	۱,۶۷	۱,۶۷	۱,۶۷	۱,۶۷	
Silica 7000GR	۲	۲	۲	۲	
Stearic Acid	۲	۲	۲	۲	
Sulfur	۲,۶	۲,۶	۲,۶	۲,۶	
TBBS+DPG	۲,۴	۲,۴	۲,۴	۲,۴	

۵. دستگاه Resilience Tester ساخت شرکت زوییک آلمان مطابق با استاندارد ASTM D7121: بررسی اولیه سنجش Wet Grip و مقاومت غلتشی با اندازه‌گیری ریباند در دمای صفر درجه سانتی‌گراد و در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد.

۶. دستگاه فلکس DeMattia: بررسی شروع و رشد ترک در آمیزه‌های لاستیکی از دستگاه فلکسومتر گودریچ مطابق با استاندارد ASTM D813.

تجهیزات و روش‌های آزمون

۱. دستگاه رنومتر مدل MDR 2000 Alpha مطابق با استاندارد آزمون ASTM D5289: بررسی خواص پختی آمیزه‌های تستی در دمای ۱۶۰ C°.
۲. دستگاه مونی گرانیوی مدل MV 2000 Alpha مطابق با استاندارد آزمون ASTM D1646: بررسی فرایندپذیری و مونی آمیزه‌های تستی در شرایط ML(1+4)/130°C.
۳. دستگاه کشش مدل 2.0 kN زوییک آلمان مطابق با استاندارد آزمون DIN 53504 بر روی نمونه‌های O-Ring: بررسی خواص استحکام کششی آمیزه‌های لاستیکی.
۴. دستگاه سختی شور آ مدل Shore A H04.3150 ساخت شرکت زوییک آلمان مطابق با استاندارد ISO48-4: بررسی سختی آمیزه‌های لاستیکی.

جدول ۳- نتایج آزمون خواص پختی، مونی گرانیوی و خواص دینامیکی

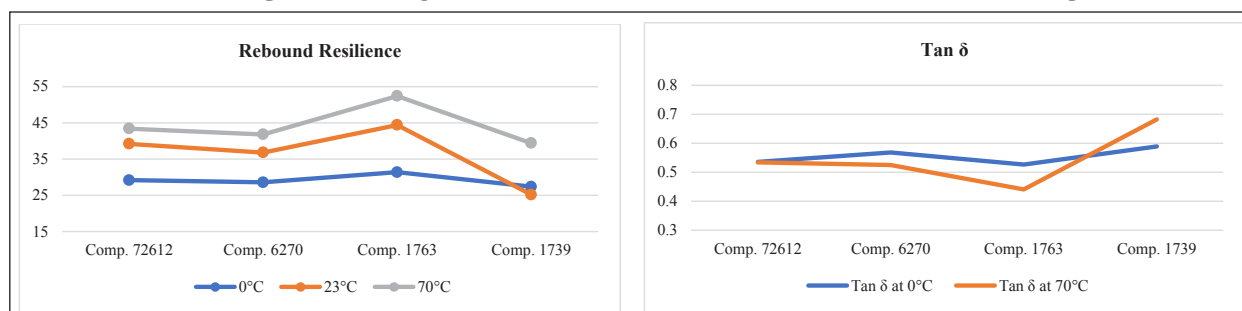
Tan δ at 70°C	Tan δ at 0°C	ML (1+4)/130°C	MH (lb.in)	t ₉₀ (min)	t ₅₀ (min)	t ₁₀ (min)	Compound
۰.۵۳۴	۰.۵۳۶	۴۵.۶	۱۱.۳۷	۱۱.۱۱	۵.۱۱	۲.۸۳	Comp. 72612
۰.۵۲۵	۰.۵۶۸	۵۱.۳	۱۱.۰۱	۹.۹۳	۵.۱۷	۲.۷۷	Comp. 6270
۰.۴۴۱	۰.۵۲۷	۴۱.۲	۱۳.۶۳	۱۰.۲۱	۴.۸۵	۳.۱۱	Comp. 1763
۰.۶۸۲	۰.۵۸۹	۳۹.۷	۱۲.۰۶	۱۳.۰۷	۵.۲۲	۳.۱۹	Comp. 1739

جدول ۴- نتایج آزمون خواص فیزیکی

Rebound (%)			Mod300%(MPa)	Elong. (%)	Tensile (MPa)	HD Shore A	Items
0°C	23°C	70°C					
۲۹.۲	۳۹.۲	۴۳.۴	۱۰.۴۰	۳۱۸.۱۵	۱۱.۱۱	۵۸.۳	Comp. 72612
۲۸.۶	۳۶.۸	۴۱.۸	۱۰.۱۳	۳۱۴.۱۳	۱۲.۱۴	۶۰.۴	Comp. 6270
۳۱.۴	۴۴.۴	۵۲.۴	۱۰.۰۱	۳۵۲.۶۸	۱۲.۳۴	۵۴.۹	Comp. 1763
۲۷.۴	۲۵.۲	۳۹.۴	۱۱.۴۸	۳۴۲.۰۳	۱۳.۱۴	۶۴.۸	Comp. 1739

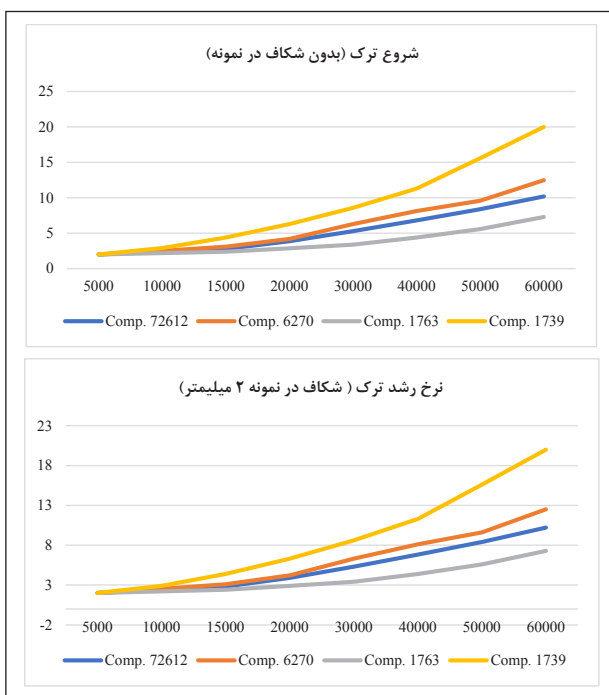
رفتار واسطه‌ای از خود نشان داده و احتمال می‌رود که توازن مطلوب‌تری بین مقاومت غلتشی و چنگ‌زنی به سطح خیس را ایجاد کنند. همچنین باتوجه به نتایج به‌دست‌آمده و تئوری آزمون برجهدگی که با اتلاف حرارتی رابطه عکس دارد، با افزایش مقدار Tanδ انرژی بیشتری اتلاف و مقدار برجهدگی کمتر خواهد شد که این روند در نتایج آزمون‌های تکمیلی قابل‌مشاهده است (شکل ۱).

باتوجه به نتایج به‌دست‌آمده آمیزه E-SBR 1763 با مقدار Tg:-55°C، کمترین اتلاف را در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد داشته و مقاومت غلتشی بهتری نسبت به سه آمیزه دیگر خواهد داشت. از طرف دیگر باتوجه به بالا بودن مقدار Bond Styrene در کائوچو E-SBR 1739 بیشترین اتلاف در دمای صفر درجه سانتی‌گراد برای این آمیزه مشاهده می‌شود. دو آمیزه حاوی SSBR 72612، SSBR 6270 نیز



شکل ۱- نمودارهای تأثیر مقدار باند استایرن بر روی برجهدگی و اتلاف در دماهای مختلف

می‌کند که می‌تواند به Tg پایین‌تر و Vinyl content بالاتر آن مرتبط باشد



شکل ۲ نمودارهای تأثیر مقدار باند استایرن بر روی خستگی (شروع ترک و رشد ترک)

در تحلیل تأثیر باند استایرن در نتایج فوق می‌توان گفت واحدهای استایرن (حلقه‌های آروماتیک صلب شده) ساختار زنجیره را سفت کرده، باعث افزایش سختی و مدول آمیزه‌های لاستیکی می‌شود که این موضوع در نتایج آزمون سختی کاملاً مشهود است از سوی دیگر درصد استایرن بالا در دماهای بالاتر از دمای محیط، باعث افزایش هیستریزس و کاهش ریباند رزیلیانس شده و بر روی مقاومت غلظتی تأثیری منفی می‌گذارد. افزون‌بر این میزان Vinyl Content در ساختار پلیمر SBR نقش تعیین‌کننده‌ای در خواص دینامیکی خواهد داشت. افزایش مقدار وینیل موجب افزایش دمای انتقال شیشه‌ای و افزایش Tan δ در دمای صفر درجه سانتی‌گراد شده که بهبود قابل‌توجهی در چسبندگی به سطح خیس خواهد داشت. از مقایسه دو آمیزه حاوی کائوچو استایرن بوتادی‌ان محلولی از آنجایی‌که کائوچوی SSBR72612 و SSBR6270 دارای B.S برابر هستند تفاوت در مقدار وینیل منجر به تفاوت در دمای انتقال شیشه‌ای و مقدار Tan δ در دمای بحرانی می‌شود، هم‌چنین در پلیمرهایی با وینیل بالا به‌دلیل افزایش تعداد گروه‌های وینیلی آزاد محل برهمکنش‌های بیشتری برای ایجاد شبکه و تعامل قوی‌تر با پرکننده فراهم می‌کند.

نتایج آزمون خستگی براساس استاندارد ASTM D813 (شکل ۲) نشان می‌دهد که آمیزه حاوی کائوچو ESB 1739 با بیشترین مقدار B.S و سختی، کمترین دوام سیکلی را داشته و سرعت رشد ترک در آن بسیار زیاد است به‌طوری‌که نمونه در سیکل ۶۰۰۰ به پارگی رسید و آمیزه ESB 1763 کندترین رشد ترک و بیشترین Cycles to Failure را داشت. دو آمیزه حاوی SSBR در میانه طیف قرار دارند به‌طوری‌که SSBR 72612 اندکی بهتر از SSBR 6270 عمل

مراجع

- [1] Lee, J.Y.; Ahn, B.; Kim, W.; Moon, H.; Paik, H.-J.; Kim, W. The effect of accelerator contents on the vulcanizate structures of SSBR/silica vulcanizates. *Compos. Interfaces* 2017, 24, 563–577.
- [2] S. Wolff, Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers. *Rubber Chem. Technol.* 69(3), 325–346 (1996).