

تأثیر فرایند سیلان سازی بر کاهش اثر پین و خواص عملکردی آمیزه های تایر سبز

علی اکبر صادقی، یونس چراغی، محمد کرابی* و قاسم نادری

پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

M.Karabi@ippi.ac.ir

چکیده: در این پژوهش، از اثر پین به عنوان یک شاخص کلیدی و سریع برای ارزیابی کیفیت برهم کنش فیلر-لاستیک در آمیزه های تایر سبز استفاده شده است. بدین منظور، تأثیر عامل جفت کننده سیلانی (TESPT) بر خواص رئولوژیکی شش آمیزه پایه SBR/BR حاوی سطوح مختلف بارگذاری سیلیس (۱۵، ۳۰ و ۴۵ phr) مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج آزمون جاروب کرنش بر روی آمیزه های خام نشان داد که با افزایش مقدار سیلیس در آمیزه های اصلاح نشده، اثر پین به شدت افزایش می یابد که نشان دهنده تشکیل یک شبکه فیلر-فیلر قوی و پتانسیل بالای اتلاف انرژی است. در مقابل، استفاده از سیلان در تمام سطوح بارگذاری، به طور چشمگیری این اثر را کاهش داد که حاکی از بهبود پراکندگی فیلر و ایجاد برهم کنش قوی فیلر-لاستیک است. داده های گرانی مونی نیز بهبود فرایندپذیری آمیزه های حاوی سیلان را تأیید کردند. این پژوهش نشان می دهد که ارزیابی اثر پین می تواند به عنوان یک ابزار قدرتمند و قابل اعتماد در فرایند تحقیق و توسعه برای غربالگری سریع فرمولاسیون ها و پیش بینی پتانسیل کاهش مقاومت غلشی به کار رود.

واژه های کلیدی: تایر سبز، سیلیس، عامل جفت کننده سیلانی، اثر پین، مقاومت غلشی، رئولوژی

مقدمه

در رقابت فشرده صنعت تایر برای توسعه فرمولاسیون های سبز با مقاومت غلشی پایین، سرعت و دقت در فرایند تحقیق و توسعه (R&D) نقشی حیاتی ایفا می کند. ساخت و آزمون تایرهای نهایی فرایندی زمان بر و پرهزینه است. از این رو، توسعه ابزارهای آزمایشگاهی که بتوانند به عنوان شاخص های پیش بینی کننده عمل کنند، برای غربالگری سریع آمیزه ها از اهمیت بالایی برخوردار است. یکی از مهم ترین عوامل مؤثر بر مقاومت غلشی، میزان اتلاف انرژی ناشی از شبکه فیلر-فیلر در آمیزه های تقویت شده با سیلیس است. پدیده ای که این شبکه فیلر-فیلر را به خوبی توصیف می کند، اثر پین نام دارد که به صورت کاهش شدید مدول ذخیره (G') با افزایش دامنه کرنش در آزمون رئولوژیکی دینامیکی جاروب کرنش مشاهده می شود. هرچه این کاهش شدیدتر باشد، نشان دهنده وجود یک شبکه فیلر-فیلر قوی تر و در نتیجه، پتانسیل اتلاف انرژی و مقاومت غلشی بالاتر است. بنابراین، اندازه گیری اثر پین می تواند به عنوان یک ابزار آزمایشگاهی سریع و دقیق برای مقایسه و پیش بینی عملکرد نهایی آمیزه ها عمل کند. در این مقاله، از این رویکرد برای ارزیابی تأثیر عامل جفت کننده سیلانی TESPT بر یک آمیزه استاندارد تایر SBR/BR تقویت شده با مقادیر ۱۵، ۳۰ و ۴۵ phr سیلیس استفاده شده است. با مقایسه مستقیم آمیزه های حاوی سیلیس اصلاح نشده و اصلاح شده، نشان داده می شود که چگونه نتایج آزمون جاروب کرنش می تواند به عنوان یک شاخص کلیدی و قابل اعتماد، موفقیت آمیز بودن اصلاح سطح و پتانسیل آمیزه برای دستیابی به مقاومت غلشی پایین را پیش بینی کند [۱ تا ۳].

بخش تجربی

مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش شامل استایرن-بوتادیان رابر (SBR 1502)، بوتادیان رابر (BR 1220)، سیلیس (Ultrasil 7000GR)، عامل جفت کننده سیلانی (TESPT)، روغن فرایند پارافینیک (840 Oil)، آنتی اکسیدان (IPPD)، اکسید روی، اسید استئاریک، گوگرد و شتاب دهنده های CBS و MBT بودند.

آماده سازی نمونه ها

نخست، سیلیس با عامل جفت کننده سیلانی TESPT اصلاح سطح شد. سپس ۶

آمیزه لاستیکی براساس فرمولاسیون ارائه شده در جدول ۱ بر روی دستگاه غلتک دوار آزمایشگاهی مخلوط شدند. آمیزه ها پس از خروج از دستگاه به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط قبل از انجام آزمون ها نگهداری شدند.

جدول ۱- فرمولاسیون آمیزه های لاستیکی (بر حسب phr)

U45-SCA	U30-SCA	U15-SCA	U45	U30	U15	ماده
۷۰	۷۰	۷۰	۷۰	۷۰	۷۰	SBR
۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	BR
۰	۰	۰	۴۵	۳۰	۱۵	Silica
۴۵	۳۰	۱۵	۰	۰	۰	Silica-SCA
۱۳	۱۰	۷	۱۳	۱۰	۷	Oil
۱	۱	۱	۱	۱	۱	IPPD
۵	۵	۵	۵	۵	۵	ZnO
۲	۲	۲	۲	۲	۲	St.Ac
۰.۷	۰.۷	۰.۷	۰.۷	۰.۷	۰.۷	MBT
۱	۱	۱	۱	۱	۱	CBS
۱.۸	۱.۸	۱.۸	۱.۸	۱.۸	۱.۸	S

آزمون ها

آنالیز طیفسنجی مادون قرمز (FT-IR) برای تأیید اصلاح سطح سیلیس انجام شد. خواص رئولوژیکی و پخت توسط دستگاه آنالایزر فرایند لاستیک (RPA) در آزمون های جاروب کرنش (فرکانس ۱ هرتز، دمای ۵۰ درجه سانتی گراد) و پختسنجی (دمای ۱۶۰ درجه سانتی گراد) بررسی شد. گرانی مونی آمیزه ها نیز طبق استاندارد ASTM D1646 در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد اندازه گیری شد.

نتیجه ها و بحث

تأیید اصلاح سطح سیلیس با آنالیز FT-IR

برای اطمینان از موفقیت آمیز بودن واکنش بین عامل سیلانی و سطح سیلیس، از طیفسنجی FT-IR استفاده شد. همان طور که در شکل (۱) مشاهده می شود، طیف مربوط به سیلیس اصلاح شده (Silica-SCA) در مقایسه با سیلیس خالص (Silica)، دارای پیک های جدید و مشخصی در نواحی ۲۹۰۰ تا 2970 cm^{-1} است. این پیک ها

دارد. جدول ۲ داده‌های کلیدی گرانروی مونی و رئومتر پخت را خلاصه می‌کند. با افزایش سیلیس در آمیزه‌های اصلاح‌نشده، گرانروی به‌شدت افزایش می‌یابد، درحالی‌که سیلان این افزایش گرانروی را به‌خوبی کنترل کرده و فرایندپذیری را بهبود می‌بخشد. هم‌چنین، شاخص MH-ML که معیاری از چگالی اتصالات عرضی است، در تمام نمونه‌های حاوی سیلان (SCA) بالاتر است که نشان‌دهنده تقویت‌کنندگی بهتر و بهبود خواص مکانیکی نهایی است.

جدول ۲- نتایج آزمون‌های گرانروی مونی و پخت‌سنجی

مشخصه	U15	U15-SCA	U30	U30-SCA	U45	U45-SCA
گرانروی مونی (MU)	۴۸,۵	۴۶,۱	۶۲,۳	۵۳,۴	۸۵,۲	۷۰,۱
ML (dNm)	۱,۴۹	۱,۲۰	۲,۲۵	۱,۵۴	۳,۸۶	۲,۱۰
MH (dNm)	۱۲,۲۳	۱۴,۹۰	۱۵,۹۰	۱۷,۸۹	۱۹,۴۵	۲۲,۳۱
$\Delta M = MH - ML$ (dNm)	۱۰,۷۴	۱۳,۷۰	۱۳,۶۵	۱۶,۳۵	۱۵,۵۹	۲۰,۲۱

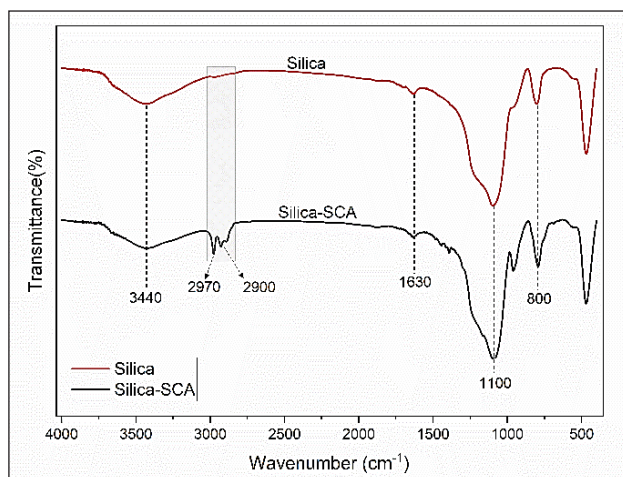
نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر اصلاح سطح سیلیس با عامل جفت‌کننده سیلانی TESPT بر خواص یک آمیزه پایه تایر SBR/BR در سه سطح مختلف بارگذاری فیلر موردبررسی قرار گرفت. نتایج به‌روشنی نشان داد که:

۱. اثر پین به‌عنوان یک شاخص حساس عمل می‌کند؛ این آزمون به‌خوبی نشان داد که با افزایش سیلیس اصلاح‌نشده، شبکه فیلر-فیلر تقویت‌شده و اثر پین تشدید می‌شود که مستقیماً با افزایش مقاومت غلتشی در ارتباط است.
۲. سیلان راه‌کاری مؤثر برای کنترل شبکه فیلر است: استفاده از سیلان TESPT در تمام سطوح بارگذاری، به‌طور چشم‌گیری اثر پین را کاهش داد که اثباتی بر موفقیت آن در شکستن شبکه سیلیس-سیلیس و ایجاد پیوند قوی بین فیلر و پلیمر است.
۳. بهبود هم‌زمان عملکرد و فرایندپذیری: سیلان توانست افزایش گرانروی ناشی از افزودن سیلیس را کنترل کرده و هم‌زمان به تقویت‌کنندگی بهتر آمیزه کمک کند.

درمجموع، این پژوهش نشان می‌دهد که آزمون رئولوژیکی جاروب کرنش و ارزیابی "اثر پین" ابزاری سریع، دقیق و بسیار کارآمد برای مهندسين صنعت تایر است تا بتوانند در مراحل اولیه تحقیق و توسعه، کیفیت برهم‌کنش فیلر-لاستیک را ارزیابی کرده و فرمولاسیون‌ها را برای دستیابی به حداقل مقاومت غلتشی بهینه‌سازی کنند.

به پیوندهای C-H در بخش‌های پروپیل و اتیل مولکول TESPT نسبت داده می‌شوند و مدرک محکمی دال بر اتصال شیمیایی عامل جفت‌کننده بر سطح سیلیس است.



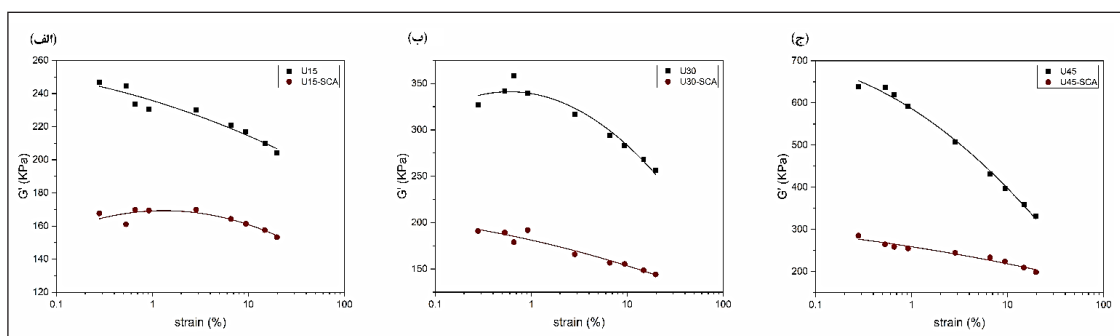
شکل ۱- طیف FT-IR سیلیس خالص (Silica) و اصلاح‌شده (Silica-SCA)

تحلیل اثر پین به‌عنوان شاخص برهم‌کنش فیلر-پلیمر

اثر پین، که به‌صورت افت مدول ذخیره (G') با افزایش کرنش تعریف می‌شود، شاخصی مستقیم از قدرت شبکه سه‌بعدی فیلر-فیلر در آمیزه است. شکل (۲) نتایج آزمون جاروب کرنش را برای هر شش آمیزه نشان می‌دهد. با مشاهده منحنی‌های U15، U30 و U45 یک روند کاملاً واضح قابل تشخیص است؛ با افزایش میزان سیلیس، افت مدول (شدت اثر پین) به شکل چشم‌گیری تشدید می‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که افزایش سیلیس بدون اصلاح سطح، به تشکیل یک شبکه فیلر-فیلر بسیار قوی و در نتیجه افزایش پتانسیل مقاومت غلتشی منجر می‌شود. در مقابل، با مقایسه هر جفت آمیزه (مثلاً U45 در مقابل U45-SCA) مشاهده می‌شود که حضور عامل جفت‌کننده سیلانی به طرز شگرفی اثر پین را کاهش داده است. این کاهش شدید در اثر پین، نشان‌دهنده بهبود برهم‌کنش پراکندگی سیلیس و ایجاد برهم‌کنش قوی‌تر فیلر-لاستیک است که پیش‌بینی‌کننده مستقیم مقاومت غلتشی در تایر نهایی است.

ارزیابی فرایندپذیری و خواص پخت

افزون‌بر عملکرد نهایی، فرایندپذیری آمیزه نیز برای تولید صنعتی اهمیت بالایی



شکل ۲- مدول ذخیره (G') برحسب دامنه کرنش برای آمیزه‌های خام (الف) U15 و U15-SCA (ب) U30 و U30-SCA (ج) U45 و U45-SCA

مراجع

- [1] Um G.-Y., Kwon T., Lee S. H., Kim W., Kim J., Kim H. J. et al., "The Influence of Styrene Content in Solution Styrene Butadiene Rubber on Silica-Filled Tire Tread Compounds", Polymers (Basel), Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), 15, 21, 4288, 2023.
- [2] Choi S., Kim I., Woo C., "Influence of TESPT content on crosslink types and rheological behaviors of natural rubber compounds reinforced with silica", J Appl Polym Sci, 106, 4, 2753–2758, 2007.
- [3] Wang M.-J., "The Role of Filler Networking in Dynamic Properties of Filled Rubber", Rubber Chemistry and Technology, 72, 2, 430–448, 1999.