

مطالعه اثر Aging حرارتی بر خواص کششی لاستیک: رویکردی بر پایه مدل سینتیکی و انرژی فعال سازی

علی تاجداری^{۱*}، علیرضا خانی^۲ و فرزاد عبدالحمید^۳

۱- کارشناس اداره طراحی فرایند و فرآورده‌ها، واحد تحقیق و توسعه، شرکت دانش بنیان ایران یاسا تایر و رابر

۲- رییس اداره طراحی فرایند و فرآورده‌ها، واحد تحقیق و توسعه، شرکت دانش بنیان ایران یاسا تایر و رابر

۳- مدیر واحد تحقیق و توسعه، شرکت دانش بنیان ایران یاسا تایر و رابر

a.tajdari@iranyasa.ir

چکیده: در این پژوهش اثر شرایط دمایی مختلف بر افت خواص مکانیکی یک آمیزه لاستیکی پخت شده بررسی شد. نمونه‌ها در دماهای ۷۰ °C، ۱۰۰ °C و ۱۲۰ °C تحت فرایند Aging حرارتی قرار گرفته و تغییرات استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی در بازه‌های زمانی مشخص ارزیابی شد. داده‌های تجربی براساس مدل سینتیکی مرتبه اول تحلیل شده و مقادیر ثابت سرعت (k) و انرژی فعال سازی (Ea) استخراج شد. نتایج نشان داد که با افزایش دما، سرعت تخریب خواص مکانیکی افزایش یافته و نیمه عمر (t_{1/2}) این خواص به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد. انرژی فعال سازی محاسبه شده برای ازدیاد طول تا پارگی بالاتر از استحکام کششی بود، که نشان دهنده حساسیت بیشتر این خاصیت به فرایند Aging حرارتی است. در مقابل، استحکام کششی به عنوان خاصیتی پایدارتر، شاخص مناسبی برای ارزیابی دوام بلندمدت آمیزه محسوب می‌شود.

واژه‌های کلیدی: Aging، انرژی فعال سازی، استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی، تخریب مکانیکی

مقدمه

آمیزه‌های لاستیکی در بسیاری از کاربردهای صنعتی نظیر تایر، قطعات خودرو و تجهیزات مکانیکی، به طور مداوم در معرض شرایط حرارتی قرار دارند که این امر منجر به افت تدریجی خواص مکانیکی و کاهش طول عمر مفید آن‌ها می‌شود. ارزیابی و پیش‌بینی دوام حرارتی این مواد معمولاً با استفاده از آزمون‌های گرماوزنی (TGA) و تحلیل‌های شیمیایی انجام می‌شود، که نیازمند تجهیزات پیشرفته و زمان نسبتاً طولانی است و همواره ارتباط مستقیمی با عملکرد واقعی مکانیکی آمیزه ندارد. در پژوهش حاضر، رویکردی ساده و درعین حال نوآورانه به کار گرفته شده است که در آن کاهش خواص مکانیکی (استحکام کششی و ازدیاد طول) در شرایط Aging حرارتی به عنوان شاخص تخریب در نظر گرفته شده و از مدل‌های سینتیکی برای تحلیل داده‌ها استفاده می‌شود. بر این اساس، با محاسبه ثابت سرعت تخریب در دماهای مختلف و به کارگیری رابطه Arrhenius، انرژی فعال سازی فرایند deg-radiation مکانیکی تعیین می‌شود. هدف اصلی این مطالعه، ارائه روشی کاربردی و کم‌هزینه برای پیش‌بینی دوام حرارتی آمیزه‌های لاستیکی و فراهم ساختن ابزاری برای تخمین طول عمر آن‌ها در شرایط کاری واقعی است.

بخش تجربی

مواد اولیه مورد استفاده شامل SBR1502 از شرکت پتروشیمی تخت جمشید، PBR از پتروشیمی شازند اراک، روغن Ar-290 ساخت شرکت بهران و دوده N-330 ساخت شرکت دوده پارس در فرمولاسیون مستر و از شتاب دهنده‌های موردبررسی، CBS و MBTS از شرکت Zhedong Xiangzhu تهیه شده‌اند. جهت ساخت آمیزه مستر، از بنبوری آزمایشگاهی ۱/۶ لیتری و همچنین جهت تولید آمیزه نهایی از دستگاه میل اختلاط استفاده شد. جدول ۱ مقادیر هر کدام از مواد (برحسب phr) را برای آمیزه موردبررسی نشان می‌دهد. از فرایند قالب‌گیری فشاری در دمای ثابت ۱۶۰ °C جهت پخت آمیزه‌ها استفاده شد. فرایند Aging حرارتی آمیزه پخت شده در سه دمای ثابت ۷۰ °C، ۱۰۰ °C و ۱۲۰ °C و در سه بازه زمانی ۴۸، ۷۲ و ۹۶ ساعت صورت گرفت. از استاندارد ISO 37 برای آزمون کشش و سنجش پارامترهای استحکام کششی (Tensile strength) و مقدار کشش تا نقطه پارگی (Elongation at break) نمونه‌ها استفاده شده و این آزمون پیش و

پس از تمامی مراحل Aging حرارتی اخذ شد. نتایج هر کدام از موارد آزمون کشش، میانگینی از ۳ تکرار هستند. جهت تحلیل رفتار افت خواص مکانیکی در طول زمان از مدل سینتیکی مرتبه اول استفاده شد و به صورت رابطه ۱ بیان می‌شود:

$$-kt = \ln\left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

در این رابطه، P پارامتر مکانیکی (استحکام کششی (TS) یا (Elongation at break (EB)) پس از گذشت زمان t، پارامتر اولیه مکانیکی و k ثابت سرعت تخریب است. نمودار داده‌های $\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$ برحسب زمان t رسم شده و پس از انجام برازش خطی پارامترهای شیب خط، عرض از مبدأ، ضریب تعیین R² جهت سنجش کیفیت برازش و خطای استاندارد (SE) جهت برآورد بازه خطا در محاسبه ثابت سرعت k محاسبه شد [۱].

جهت بررسی وابستگی دمایی ثابت سرعت از رابطه Arrhenius استفاده شده که به صورت رابطه ۲ نشان داده می‌شود:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

با رسم $\ln k$ برحسب $\frac{1}{T}$ و برازش خطی، شیب خط به دست آمده برابر با $-\frac{E_a}{R}$ بوده و از این طریق انرژی فعال سازی محاسبه می‌شود. هم‌چنین ضریب تعیین (R²) و خطای استاندارد (SE) نیز محاسبه شد [۱].

جدول ۱- مقادیر مواد اولیه مورد استفاده برحسب phr در طراحی آمیزه آماده شده

نوع ماده	SBR-1502	PBR	N-330	ZnO	St.A	TMQ	Ar-290	CBS	MBTS	S
مقدار برحسب phr	۷۰	۳۰	۶۰	۴.۵	۱.۵	۲	۱۲	۱/۴	۰.۲	۱/۶

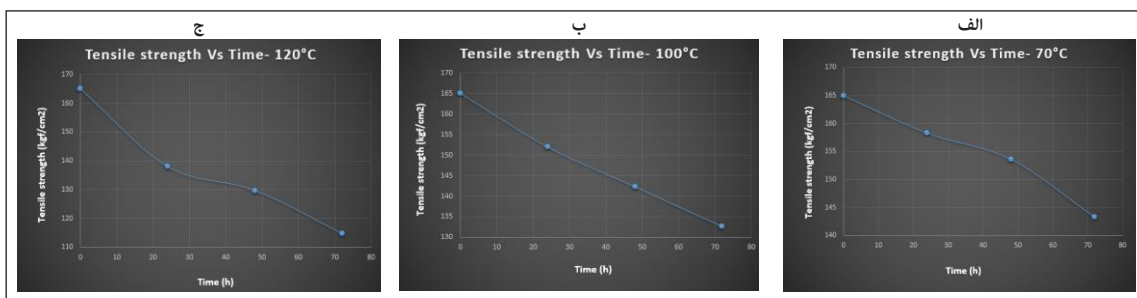
نتیجه‌ها و بحث

نتایج به دست آمده از آزمون کشش تمامی نمونه‌ها در حالات مختلف پیش و پس از Aging حرارتی در شکل‌های ۱ و ۲ و جدول ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که پیش‌بینی شد، با افزایش زمان Aging در یک دمای ثابت، مقادیر استحکام کششی و EB همواره به صورت نزولی کاهش یافته‌اند. هم‌چنین با افزایش دما سرعت روند کاهش خواص مکانیکی شدت بیشتری پیدا کرده است.

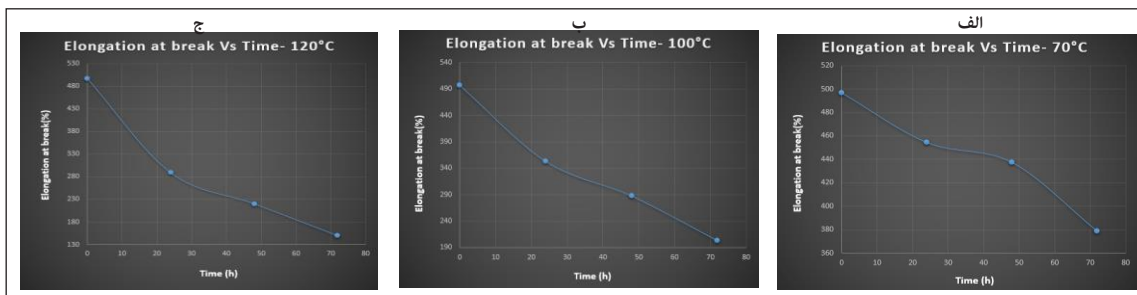
به‌وسیله نتایج به‌دست‌آمده فوق، مقادیر $\ln(\frac{P}{P_0})$ خاصیت مکانیکی محاسبه‌شده و نمودار این پارامتر برحسب زمان t رسم شد. پس از برازش منحنی‌ها شیب خط تمامی نمودارها و پارامترهای ذکرشده در شکل‌های ۳ و ۴ نشان داده‌شده است.

جدول ۲- نتایج به‌دست‌آمده از آزمون کشش شامل میانگین پارامترهای استحکام کششی و EB به‌همراه انحراف معیار

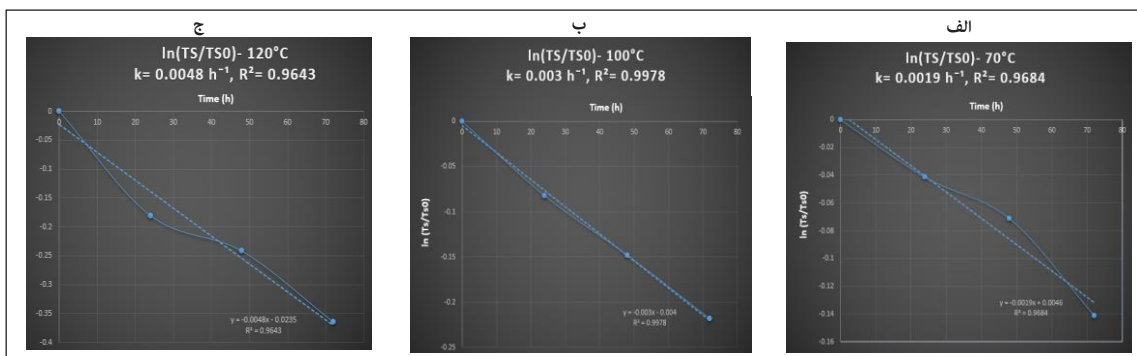
Aging at 120°C			Aging at 100°C			Aging at 70°C			
Tensile strength									
۷۲ h	۴۸ h	۲۴ h	۷۲ h	۴۸ h	۲۴ h	۷۲ h	۴۸ h	۲۴ h	
۱۱۴.۶۶	۱۲۹.۶۶	۱۳۸	۱۳۲.۶۶	۱۴۲.۳۳	۱۵۲	۱۴۳.۳۳	۱۵۳.۶۶	۱۵۸.۳۳	Average test results
۴.۰۴	۵.۸۶	۱۰	۵.۰۳	۴.۷۲	۴.۳۵	۶.۱۱	۴.۰۴	۳.۰۵	STDEV
Elongation at break									
۷۲ h	۴۸ h	۲۴ h	۷۲ h	۴۸ h	۲۴ h	۷۲ h	۴۸ h	۲۴ h	
۱۴۹.۳۳	۲۲۰	۲۸۸.۶۶	۲۰۲.۶۶	۲۸۷.۳۳	۳۵۳	۳۷۹	۴۳۷.۶۶	۴۵۴.۶۶	Average test results
۳.۵۱	۲	۳.۰۵	۲.۰۸	۴.۰۴	۳.۶	۷	۲۱.۵۹	۲۰.۱	STDEV



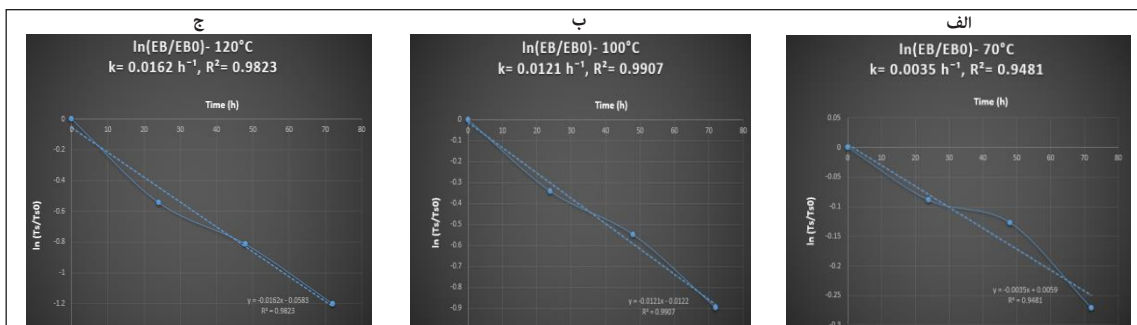
شکل ۱- نمودار کاهش استحکام کششی در مقابل گذشت زمان در سه دمای ثابت (الف) ۷۰ °C، (ب) ۱۰۰ °C و (ج) ۱۲۰ °C



شکل ۲- نمودار کاهش Elongation at break در مقابل گذشت زمان در سه دمای ثابت (الف) ۷۰ °C، (ب) ۱۰۰ °C و (ج) ۱۲۰ °C



شکل ۳- نمودار $\ln(Ts/Ts_0)$ برحسب زمان در سه دمای ثابت (الف) ۷۰ °C، (ب) ۱۰۰ °C و (ج) ۱۲۰ °C. خطوط نمایش داده‌شده برازش خطی مدل مرتبه اول هستند. مقادیر k و R^2 برای هر کدام از نمودارها قیدشده است.



شکل ۴- نمودار $\ln(EB/EB_0)$ برحسب زمان در سه دمای ثابت (الف) ۷۰ °C، (ب) ۱۰۰ °C و (ج) ۱۲۰ °C. خطوط نمایش داده‌شده برازش خطی مدل مرتبه اول هستند. مقادیر k و R^2 برای هر کدام از نمودارها قیدشده است.

مقاوم‌تر است، اما زمانی که تخریب آغاز می‌شود، شدت و سرعت افت آن بالاتر از استحکام کششی خواهد بود [۲ و ۳]. با استفاده از مقادیر ثابت سرعت k استخراج شده از مدل سینتیکی مرتبه اول، امکان پیش‌بینی نیمه‌عمر خواص مکانیکی ($t_{1/2}$) فراهم شد. نیمه‌عمر به‌عنوان مدت‌زمان لازم برای کاهش ۵۰ درصدی یک خاصیت مکانیکی تعریف شده و از رابطه ۳ محاسبه شد.

$$(t_{50}) = \frac{\ln 2}{k} \quad (3)$$

(برای نیمه‌عمر ۵۰٪ باقی‌مانده: $t_p = \frac{\ln p}{k}$)

نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴- پیش‌بینی نیمه‌عمر خواص مکانیکی در دماهای موردبررسی براساس مقادیر به‌دست‌آمده k

Elongation at break			Tensile strength			
Aging at 120°C	Aging at 100°C	Aging at 70°C	Aging at 120°C	Aging at 100°C	Aging at 70°C	
~۴۳	~۵۷	~۱۹۸	~۱۴۴	~۲۳۱	~۳۶۵	زمان نیمه‌عمر ($t_{1/2}$ (h))

باتوجه به نتایج به‌دست‌آمده مشاهده می‌شود که در تمامی دماها نیمه‌عمر استحکام کششی بیشتر از EB است. این اختلاف نشان می‌دهد که خاصیت ازدیاد طول به‌مراتب حساس‌تر از استحکام کششی به فرایند تخریب حرارتی است و سریع‌تر دچار افت می‌شود. در دمای ۱۲۰ °C نیمه‌عمر استحکام کششی حدود سه برابر بیشتر از نیمه‌عمر ازدیاد طول تا پارگی است که اهمیت استفاده هم‌زمان از این دو شاخص را برای تحلیل جامع‌تر دوام مکانیکی نشان می‌دهد. از سوی دیگر، کاهش نیمه‌عمر با افزایش دما روندی یکنواخت و قابل پیش‌بینی دارد که نشان‌دهنده تبعیت فرایند تخریب از معادله آرنیوس است. درواقع، افزایش دما منجر به تسریع فرایند اکسیداسیون و شکست زنجیره‌های پلیمری شده و در نتیجه سرعت تخریب بیشتر و نیمه‌عمر کوتاه‌تر می‌شود.

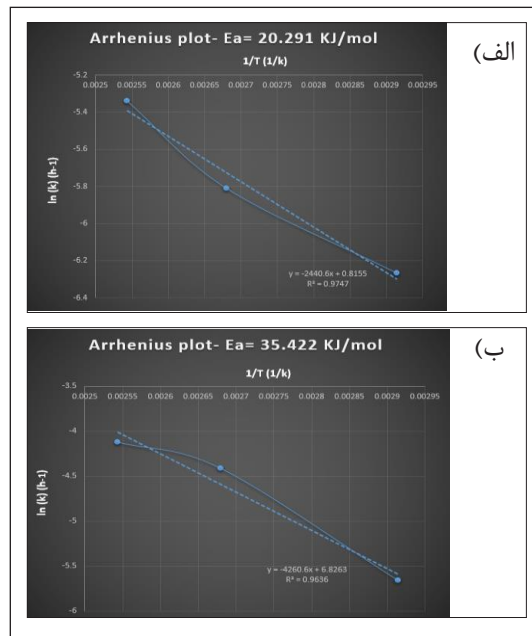
نتیجه‌گیری

در این مطالعه سعی شد اثر شرایط Aging حرارتی بر افت خواص مکانیکی یک آمیزه لاستیکی موردبررسی قرار گیرد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که افزایش دما به‌طور مستقیم باعث تسریع فرایند تخریب حرارتی آمیزه لاستیکی می‌شود و این روند به‌خوبی توسط مدل سینتیکی مرتبه اول قابل توصیف است. انرژی فعال‌سازی بالاتر ازدیاد طول تا پارگی نسبت به استحکام کششی بیانگر حساسیت بیشتر این خاصیت به Aging حرارتی است، درحالی‌که استحکام کششی خاصیتی پایدارتر در برابر تخریب محسوب می‌شود. پیش‌بینی نیمه‌عمر خواص مکانیکی نیز نشان داد که عمر مفید آمیزه در دماهای بالاتر به‌طور چشم‌گیری کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، رویکرد ترکیبی آزمایشگاهی-مدل‌سازی سینتیکی ابزاری کارآمد برای پیش‌بینی عمر مفید آمیزه‌های لاستیکی تحت شرایط حرارتی است. این نتایج می‌تواند در طراحی فرمولاسیون‌های مقاوم‌تر، انتخاب شرایط کاربری مناسب و بهینه‌سازی فرایندهای تولیدی در صنایع لاستیک و تایر مورد استفاده قرار گیرد.

جدول ۳- مقادیر پارامترهای ثابت سرعت k و انرژی فعال‌سازی E_a همراه با بازه خطا

Elongation at break			Tensile strength			ثابت سرعت (k (h ⁻¹))
Aging at 120°C	Aging at 100°C	Aging at 70°C	Aging at 120°C	Aging at 100°C	Aging at 70°C	
۰٫۰۱۶۲±۰٫۰۰۱۵	۰٫۰۱۱۱±۰٫۰۰۰۸۲	۰٫۰۰۳۵±۰٫۰۰۰۵۸	۰٫۰۰۴۸±۰٫۰۰۰۶۵	۰٫۰۰۳±۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۱۹±۰٫۰۰۰۲۴	
۳۵٫۴۲۲±۶٫۸۸			۲۰٫۲۹۱±۳٫۲۶۸			انرژی فعال‌سازی (E_a (kJ/mol))

اکنون پس از به‌دست آمدن ثابت سرعت k در هر کدام از فرایندهای Aging حرارتی، در این مرحله با استفاده از رابطه Arrhenius، نمودارهای $\ln k$ برحسب $\frac{1}{T}$ رسم شد و از این طریق با محاسبه شیب خط، درنهایت انرژی فعال‌سازی تخریب برای هر کدام از پارامترهای مکانیکی موردبررسی به‌دست آمد. این نمودارها در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵: نمودار Arrhenius و محاسبه انرژی فعال‌سازی تخریب برای دو پارامتر مکانیکی (الف) استحکام کششی، (ب) Elongation at break

مقادیر ثابت سرعت k برای هر دمای ثابتی از فرایند Aging حرارتی و انرژی فعال‌سازی تخریب مربوط به دو پارامتر مکانیکی استحکام کششی و EB در جدول ۳ نشان داده شده است. این نتایج حاکی از آن است که مقادیر ثابت سرعت k در هر دو خاصیت استحکام کششی و ازدیاد طول تا پارگی با افزایش دما روند افزایشی دارند که بیانگر تسریع فرایند تخریب حرارتی در دماهای بالاتر است. افزون‌بر این، بازه‌های خطای کوچک برای مقادیر k و انرژی فعال‌سازی E_a نشان‌دهنده برازش مناسب داده‌ها با مدل سینتیکی مرتبه اول بوده و اعتبار این مدل را برای توصیف تغییرات خواص مکانیکی طی فرایند Aging حرارتی تأیید می‌کند.

از نظر مقایسه خواص مکانیکی، انرژی فعال‌سازی محاسبه شده برای استحکام کششی کمتر از مقدار به‌دست‌آمده برای ازدیاد طول تا پارگی است. این اختلاف نشان می‌دهد که کاهش استحکام کششی در دماهای پایین‌تر و با انرژی کمتری رخ می‌دهد، درحالی‌که کاهش ازدیاد طول به دما حساس‌تر بوده و آغاز آن نیازمند انرژی بیشتری است. به‌عبارت دیگر، اگرچه EB در برابر شروع تخریب

مراجع

- [1] Trong Q. N, Veit H. D, et al. Detailed Study on the Mechanical Properties and Activation Energy of Natural Rubber/Chloroprene Rubber Blends during Aging Processes. Journal of Chemistry 2020.
- [2] Ngolemasango E. F, Bennett M, Clarke J. Kinetics of the Effect of Ageing on Tensile Properties of a Natural Rubber Compound. Journal of Applied Polymer Science 2006.
- [3] Cui Z, Liu W, et al. Evidence for non-Arrhenius behavior of EPDM rubber by combining Arrhenius and time-temperature superposition (TTS) extrapolations. RSC Adv 2024.