



چکیده

ایجاد پیوند مناسب بین فاز تقویتی (سیم و نخ) و ماتریس لاستیکی یکی از عوامل کلیدی در عملکرد تایر محسوب می شود. برای دستیابی به این هدف استفاده از عوامل اتصال دهنده به عنوان راهکاری موثر مطرح شده است. یکی از رایجترین آن ها رزورسینول خالص بوده است که به رغم کارایی بالا، مشکلاتی نظیر سمیت، تبخیر زیاد و نگرانی های زیست محیطی دارد. در سال های اخیر توسعه رزین های جایگزین، با ساختارهای پایدارتر و زیست سازگارتر مورد توجه قرار گرفته است.در این پژوهش، چهار نوع رزین مختلف با پتانسیل جایگزین های زیست سازگار برای رزورسینول، شامل رزین رزورسینول-فرمالدهید اصلاح شده با رزورسینول آزاد کم (RF-1)، رزین هموپلیمر رزورسینول-استایرن-فرمالدهید (RF-2)، رزین فنول-فرمالدهید اصلاح شده (RF-3)، رزین فنولیک اصلاح شده (RF-4)، و خود رزورسینول (RF-0) به عنوان نمونه شاهد در یک فرمولاسیون ثابت لاستیکی مورد بررسی قرار گرفتند. پارامترهای رئولوژیکی (CRI، T90، T10، T40، ΔTorque، ML، MH) و مکانیکی-دینامیکی (مقاومت کششی، مدول، ازدیاد طول، سختی، جهندگی) بررسی شدند. رزین RF-1 به دلیل ایجاد شبکه های عرضی متراکم با مدول بالا (6.04Mpa) و مطلوب بودن سایر خواص یک جایگزین مناسب برای رزورسینول است. رزین RF-2 با حضور گروه های استایرن تعادلی میان استحکام بالا (۱۸.۶ MPa)، انعطاف پذیری (ازدیاد طول ۴۳۲٪) و جهندگی مناسب (۴۶.۱٪) ایجاد نمود. رزین های اصلاح شده فنولیک (RF-3 و RF-4) نیز فرآیندپذیری بهتر و جهندگی بالاتر داشتند. بنابراین رزین های RF و PF اصلاح شده می توانند متناسب با کاربرد مد نظر جایگزین های سازگار با محیط زیست و ایمن تری برای رزورسینول سنتی باشند.

کلمات کلیدی: رزورسینول، رزین های رزورسینول-فرمالدهید، خواص فیزیکی و مکانیکی

محور مقاله: مواد اولیه و آمیزه سازی، مواد اولیه سازگار با محیط زیست

مقدمه

یکی از چالش های اساسی در صنعت لاستیک و به ویژه تولید تایر، ایجاد اتصال قوی و پایدار میان نخ و سیم های تقویتی و ماتریس الاستومری است [1]. در ابتدا استفاده از رزورسینول به عنوان عامل چسبندگی در سیستم های Dry Bonding رایج بود، زیرا این ترکیب با داشتن گروه های هیدروکسیل فعال می توانست به راحتی با فاز لاستیکی و نیز با سطح الیاف یا سیم واکنش داده و استحکام اتصال را افزایش دهد [2] با این حال تبخیر پذیری بالا، سمیت شدید و انتشار بخارات مضر این ماده حین فرایند، نگرانی های جدی زیست محیطی و ایمنی ایجاد کرده است [3]. به همین دلیل در دهه های اخیر توسعه رزین های جایگزین با ساختارهای پایدارتر و زیست سازگارتر مانند رزین های رزورسینول-فرمالدهید (RF) و فنولیک رزین ها (PF) مورد توجه قرار گرفته است [4]. یکی از چالش های اصلی در این زمینه انتخاب نوع رزین مناسب است؛ چرا که تغییر در ساختار شیمیایی (مانند حضور فنول، استایرن یا گروه های اصلاح شده) می تواند منجر به تغییرات قابل توجهی در رفتار پخت، خواص مکانیکی و پایداری سیستم شود.

در این پژوهش، پنج نوع رزین مختلف شامل رزورسینول (RF-0)، رزین رزورسینول-فرمالدهید اصلاح شده با رزورسینول آزاد کم (RF-1)، رزین هموپلیمر رزورسینول-استایرن-فرمالدهید (RF-2)، رزین فنول-فرمالدهید اصلاح شده (RF-3)، رزین فنولیک اصلاح شده (RF-4) در یک فرمولاسیون ثابت لاستیکی مورد بررسی و مقایسه قرار گرفته اند. هدف این مطالعه، ارزیابی قابلیت جایگزینی رزین های RF و PF اصلاح شده به جای رزورسینول و بررسی تاثیر نوع رزین بر رفتار پخت و خواص مکانیکی با رویکرد زیست محیطی است.

بخش تجربی

در این پژوهش کاتوچوی طبیعی RSS از کشور تایلند، BR1202 از پتروشیمی شازند اراک، N-326 از شرکت کرین اهواز، RF-1 رزین رزورسینول-فرمالدهید با مقدار رزورسینول آزاد کمتر از ۴٪ (شرکت SQ Group، چین)، RF-2 رزین هموپلیمر رزورسینول -استایرن-فرمالدهید (شرکت Atul، هند)، RF-3 رزین فنول-فرمالدهید اصلاح شده (شرکت SI Group)، RF-4 رزین فنولیک اصلاح شده (شرکت Singh Plastizier، هند)، RF-0 رزورسینول به عنوان مرجع (Atul، هند)، و بقیه مواد از خط تولید کارخانه تولید تایر تهیه شدند. فرمولاسیون پایه مورد استفاده در این مقاله مربوط به چیفر تایر رادیال باری است (جدول ۱).

جدول ۱. فرمولاسیون آمیزه های مورد آزمون

Number	Ingredients	Phr
1	BR1220	30
2	RSS	70
3	CB N-326	40
4	Silica	7
5	Zinc Stearate	2.0
6	Aromatic Oil	5.0
7	Petroleum Resin	2
8	ZnO	6
9	RF Resin	2
10	HMMM 65%	1
11	Sulfur	4
12	DCBS	1
13	6PPD	1
14	TMQ	1

تاثیر نوع رزین رزورسینول-فرمالدهید به عنوان جایگزین سازگار با محیط زیست رزورسینول بر خواص آمیزه لاستیکی

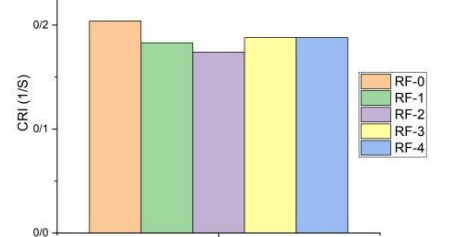
زهرا حسینخانی^۱، محمد سعیدی^۲، هادی نجارزاده^۳

^۱کارشناس اداره طراحی آمیزه- ^۲مدیر واحد طراحی آمیزه- ^۳سرپرست اداره کیفیت مواد اولیه و آمیزه
z.hosseinkhani75@gmail.com

تمامی رزین ها در یک فرمولاسیون ثابت لاستیکی با شرایط یکسان مورد استفاده قرار گرفتند تا تنها اثر نوع رزین بر نتایج بررسی شود. پس از توزین، اختلاط مواد در دو مرحله (میکسر داخلی و آسیاب دو غلتکی) انجام شد. نمونه ها برای آزمون های مختلف آماده سازی شدند. آزمون رئومتری با استفاده از دستگاه MDR2000 طبق استاندارد ASTM D5289 در دمای °C ۱۶۰ انجام گرفت و پارامترهای ML (گشتاور حداقل)، MH (گشتاور حداکثر)، $\Delta\text{Torque} = \text{MH} - \text{ML}$ ، T10، T40 و T90 (زمان رسیدن به ۱۰، ۴۰ و ۹۰ درصد پخت نهایی، بر حسب دقیقه)، CRI (شاخص سرعت پخت، $\frac{1}{T90-T10}$)، اندازه گیری شدند. پارامترهای مکانیکی شامل مقاومت کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول در ۲۰۰٪ تغییر طول با استفاده از دستگاه: Zwick 2.5KN ساخت کشور آلمان، شرکت Zwick Roell و بر اساس استاندارد آزمون DIN 53504 اندازه گیری شد. آزمون سختی با دستگاه Zwick 3130 ساخت کشور ژاپن مطابق با استاندارد ASTM D 2240 در دمای محیط تعیین شد. آزمون جهندگی با استفاده از دستگاه Rebound Resilience ساخت کشور آلمان، شرکت Zwick Roell و بر اساس استاندارد آزمون ASTM D7121 در دمای محیط و بر حسب درصد انجام شد.

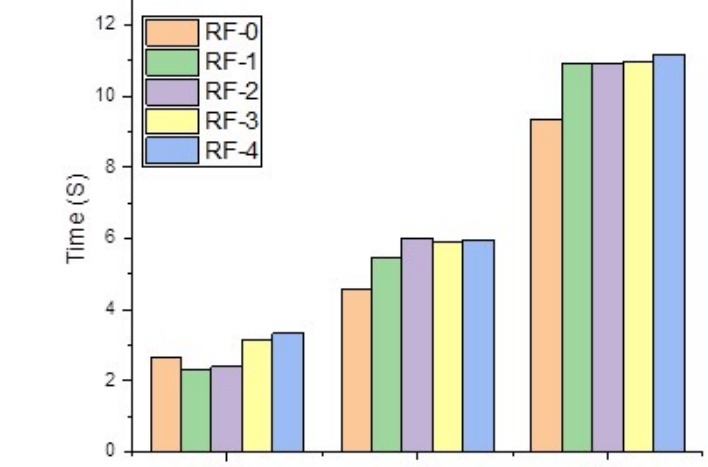
بحث و نتیجه گیری

ویژگی های پخت: نوع رزین بر سرعت و کیفیت پخت تاثیر دارد. نتایج مربوط به سرعت پخت در نمودار ۱، T10، T40 و T90 در نمودار ۲-الف و نتایج مربوط به ML،MH و اختلاف این دو در نمودار ۲-ب آورده شده است. RF-0 سریع ترین پخت نسبت به بقیه رزین ها را نشان داد، به طوری که T10 آن ۲.۶۶ ثانیه و T90 آن ۹.۳۵ دقیقه و سرعت پخت آن ۰.۲۰۴ بود. همچنین ΔTorque آن (نمودار ۲-ب) بالاترین مقدار (۲۰.۴۷ lb.in) را دارد که بیانگر یک شبکه عرضی متراکم است. رزین RF-1 علی رغم اینکه ΔTorque پایینتری (۱۶.۱۸ lb.in) نسبت به رزورسینول داشت شروع پخت سریع ($T10 \approx 2.34$) نشان داد و پخت یکنواخت تری (CRI=0.183) در ادامه داشت.



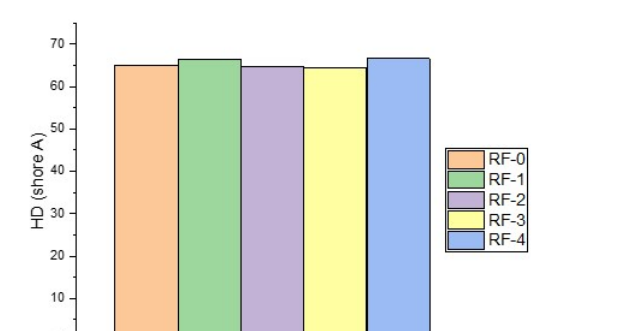
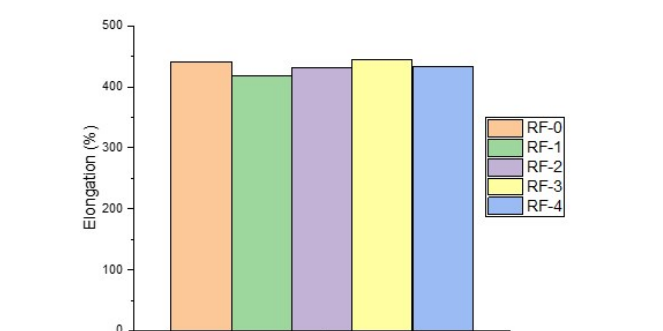
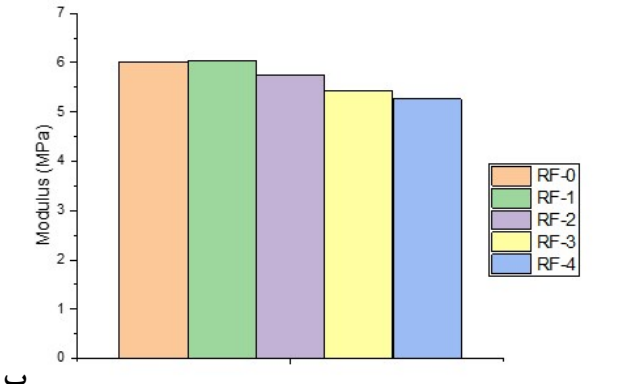
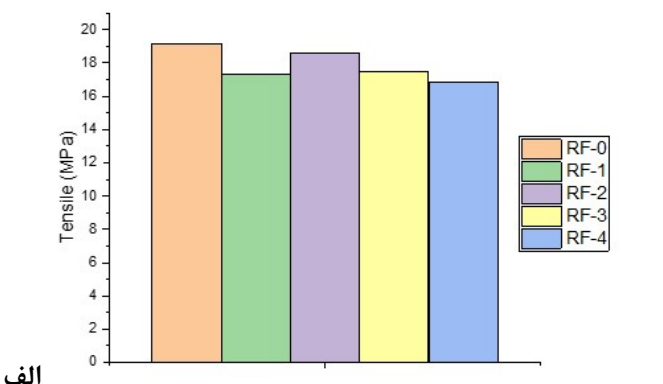
نمودار ۱. سرعت پخت آمیزه ها (CRI)

رزین های اصلاح شده RF-2، RF-3، RF-4 و RF-2 در برخی موارد ویژگی های مشابهی با یکدیگر داشتند؛ رزین های RF-2 و RF-3 با توجه به T10 بالاتر شروع پخت کند تری داشتند ($T10 \approx 3.15-3.34$ دقیقه) اما ΔTorque (حدود ۱۵.۵۶-۱۵.۷۳ dN·m) و MH آنها (حدود ۱۷.۷۳-۱۷.۹۹ dN·m) همانطور که در نمودار ۲-ب مشاهده می شود، با مقداری کاهش نسبت به دو نمونه قبل همچنان قابل قبول است. همچنین زمان تکمیل پخت (T90) در این رزین ها طولانی تر بود ($\approx 10.91-11.18$ دقیقه)، که نشان دهنده پخت آهسته تر است.



نمودار ۲. الف (T10، T40، T90) ب) ML، MH، ΔTorque

خواص مکانیکی: خواص مکانیکی رزین ها نشان دهنده تفاوت های قابل توجهی در استحکام و سختی شبکه الاستومری هستند. نتایج آزمون های کشش و سختی در نمودار شماره ۳ آورده شده است. استحکام کششی در نمودار ۳-الف، مدول در ۳-ب، ازدیاد طول در ۳-ج و سختی در ۳-د نشان داده شده اند.



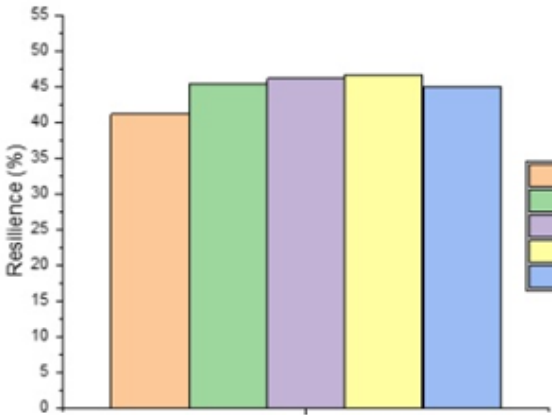
نمودار ۳. الف) استحکام کششی (ب) مدول (ج) افزایش طول در نقطه پارگی (د) سختی



رزورسینول بیشترین استحکام کششی را دارد (۱۹.۱۸ MPa) و مدول آن نیز نسبتاً بالا است (۶۰.۲ MPa)، که بیانگر شبکه ای متراکم و سخت است. سختی سطح (HD) در این نمونه Shore A ۶۵.۱ بود، که با مدول بالا و تراکم شبکه سازگار است. رزین RF-1 استحکام خوبی را (۱۷.۳۱ MPa) ایجاد کرد و مدول آن کمی بالاتر از رزورسینول بود (۶۰.۴ MPa). سختی سطح این رزین نیز کمی بالاتر بود (Shore A ۶۶.۳)، که نشان دهنده شبکه ای نسبتاً سفت و مقاوم است و می تواند جایگزین مناسبی برای RF-0 باشد. رزین های RF-2 و RF-3 عملکرد مکانیکی متوسط داشتند؛ استحکام کششی این رزین ها بین ۱۷.۵ تا ۱۸.۶ MPa بود، مدول آنها کمتر از رزورسینول بود (۵.۴۳-۵.۷۶ MPa) و سختی سطح نیز کمی کاهش یافته بود (۶۴.۴-۶۴.۸ Shore A). این کاهش مدول و سختی نشان دهنده شبکه ای نرم تر و انعطاف پذیرتر است، که با افزایش جهندگی و ازدیاد طول هماهنگ است. همانطور که مشاهده می شود ازدیاد طول نمونه RF-3 (۴۴۵) از همه نمونه ها بیشتر است. این رزین نرم ترین و منعطف ترین شبکه را ایجاد کرده است که با افت استحکام و سختی همراه بوده است. رزین RF-4 پایین ترین استحکام کششی (۱۶.۸۸ MPa) و مدول (۵.۲۶ MPa) را داشت، در حالی که سختی سطح آن ۶۶.۶ Shore A بود. این ترکیب نشان می دهد که RF-4 نرم و منعطف است.

به طور کلی، نتایج مکانیکی نشان می دهد که رزین های جایگزین بدون داشتن مشکلات زیست محیطی خواص مکانیکی مطلوب را دارند. رزورسینول و RF-1 برای کاربردهایی که نیاز به استحکام و سختی بالاتر دارند مناسب ترند، در حالی که RF-2 و RF-3 برای کاربردهایی که انعطاف و مقاومت دینامیکی اهمیت بیشتری دارد، عملکرد بهتری ارائه می دهند.

خواص دینامیکی: خاصیت دینامیکی ارزیابی شده جهندگی (Resilience) است (نمودار ۴). برای بررسی انعطاف پذیری و عملکرد در شرایط واقعی از داده های ازدیاد طول (Elongation at Break) نیز استفاده شد (جدول ۴). رزین RF-3 بیشترین جهندگی را داشت (۴۶.۷٪) و ازدیاد طول آن نیز بالاترین مقدار بود (۴۴۵٪)، که نشان دهنده شبکه ای نرم و بسیار منعطف است. رزین RF-2 نیز جهندگی بالایی داشت (۴۶.۱٪) و ازدیاد طول آن ۴۳۲٪ بود، که انعطاف و رفتار الاستیک مطلوبی ایجاد می کند. رزین RF-4 جهندگی متوسط (۴۵٪) و ازدیاد طول نسبی (۴۳۴٪) داشت، که نشان می دهد این رزین انعطاف قابل قبولی ارائه می کند اما به خوبی RF-3 یا RF-2 بازگشت انرژی ندارد. رزورسینول کمترین جهندگی را نشان داد (۴۱.۲٪)، با وجود استحکام بالاتر. این امر به دلیل شبکه متراکم و سخت آن است که حرکت الاستومر را محدود می کند و باعث کاهش بازگشت انرژی می شود. رزین RF-1 جهندگی ۴۵.۴٪ و ازدیاد طول ۴۱۹٪ داشت، که آن را در حد متوسط قرار می دهد. رزین های اصلاح شده با ساختار شیمیایی خاص، مانند RF-3 و RF-2، می توانند انعطاف و جهندگی بیشتری نسبت به رزورسینول ارائه دهند. این ویژگی برای کاربردهایی که نیازمند کاهش هیستریزس و رفتار دینامیکی بهینه هستند، اهمیت زیادی دارد.



نمودار ۴. جهندگی

جدول ۲. مقایسه جهندگی و ازدیاد

نمونه	Elongation	Resilience
RF-0	441.54	41.2
RF-1	419.02	45.4
RF-2	431.97	46.1
RF-3	444.96	46.7
RF-4	433.86	45

نتیجه گیری

به طور کلی، نوع رزین نقش تعیین کننده ای در تعادل میان استحکام مکانیکی، انعطاف پذیری و رفتار پخت آمیزه لاستیکی دارد. رزورسینول RF-0 و RF-1 به دلیل ایجاد شبکه های عرضی متراکم تر، برای کاربردهایی که نیاز به استحکام و چسبندگی بالا دارند مناسب ترند. در مقابل، رزین های RF-2 و RF-3 که در ساختار خود گروه های استایرن یا فنولی اصلاح شده دارند، رفتار دینامیکی بهتر و انعطاف پذیری بیشتری از خود نشان می دهند، به طوری که RF-2 با حضور گروه های استایرن، جهندگی بالاتر و تعادل مناسبی میان استحکام (۱۸.۶ MPa) و ازدیاد طول (۴۳۲٪) ایجاد کرده است. رزین فنولیک اصلاح شده (RF-4) نیز هرچند پایین ترین استحکام کششی و مدول را ارائه می دهد، اما به دلیل پخت کنترل شده تر و انعطاف بالاتر، در کاربردهای سبک تر یا در قطعاتی که جذب انرژی و تغییر شکل مورد نیاز است، گزینه ای مناسب محسوب می شود. این یافته ها نشان می دهد که تغییرات ساختاری در رزین های RF می تواند عملکرد سیستم های dry bonding را بر اساس نیازهای صنعتی بهینه کند. از سوی دیگر، رزین های رزورسینول-فرمالدهید اصلاح شده، در مقایسه با رزورسینول سنتی، دارای سمیت و انتشار بخارات کمتری هستند و اثرات زیست محیطی آن ها به طور محسوسی کاهش یافته است. بنابراین، استفاده از رزین هایی مانند RF-1 می تواند ضمن حفظ عملکرد مکانیکی مطلوب، سازگاری نسبی با محیط زیست را نیز تضمین کند، که این موضوع در راستای توسعه ای پایدار و طراحی مواد اولیه دوستدار محیط زیست در صنعت لاستیک اهمیت ویژه ای دارد.

مراجع

- [1]Raj B. Durairaj., Resorcinol Chemistry, Technology and Applications, Springer Science & Business, (2005)
- [2]Dressler: H., Resorcinol: its uses and derivatives, Springer Science & Business Media, (2013)
- [3]Blakeney, A. Jeffries and T. Sarubbi, US Patent, 4,970,287, (1990)
- [4]Pizzi.A. Resorcinol Adhesives, Ecole Nationale Supérieure des Technologies et Industries du Bois,