

بررسی اثر استفاده از پلی بوتادی ان مایع به عنوان نرم کننده سبز در فرمولاسیون تایر

نازنین شوهانی^{۱*} و علی اصغر سردارپور^۲

۱- رئیس اداره پژوهش های مواد، شرکت ایران تایر

۲- مدیر امور تکنولوژی، شرکت ایران تایر

Nshohani69@gmail.com

چکیده: باتوجه به رشد روزافزون نیاز به تایرهای کم مصرف و سازگار با محیط زیست، توسعه نرم کننده های سبز و واکنش پذیر در صنعت لاستیک اهمیت فراوان یافته است. روغن های آروماتیک سنتی باتوجه به عملکرد قابل قبول، محدودیت هایی زیست محیطی و مهاجرت در طول عمر تایر دارند. پلی بوتادی ان، پلیمری حاصل از پلیمریزاسیون ۳ و ۱ بوتادی ان است که به دو شکل جامد و مایع تولید می شود. نوع جامد آن خواص الاستومری بالایی دارد در حالی که نوع مایع آن (LPBD) وزن مولکولی پایینی دارد و عمدتاً قابلیت عملکرد به عنوان نرم کننده را دارد. پلی بوتادی ان مایع به دلیل خواص ویسکوالاستیک، انعطاف پذیری در دمای پایین و واکنش پذیری گروه های وینیلی در صنایع مختلفی همچون تایر سازی، چسب ها، درزگیرها و کامپوزیت ها کاربرد گسترده دارد. این ماده به علت دارا بودن گروه های انتهایی فعال امکان اصلاح شیمیایی یا شرکت در واکنش های پیوندهای عرضی را دارد. در این مقاله مروری سعی بر آن شد جایگزینی این پلیمر در فرمولاسیون تایر به جای روغن آروماتیک مورد مطالعه قرار گیرد و خواص فیزیکی مکانیکی آن در مقایسه با روغن آروماتیک در پژوهش ها مختلف بررسی شود.

واژه های کلیدی: پلی بوتادی ان مایع، TDAE، نرم کننده سبز، تایر سبز

مقدمه

پلیمر می تواند به کاهش مقاومت غلظتی اشاره کرد. گروه های وینیل در LPBD می توانند با زنجیرهای ماتریس لاستیکی درگیر شوند که منجر به کاهش اتلاف انرژی دینامیکی می شود. این ماده سبب اتصال بهتر سیلیکا به ماتریس می شود و همین امر منجر به کاهش انرژی اتلافی در فاز مشترک می شود. همچنین پژوهش ها نشان می دهد به صورت کلی حضور LPBD در فرمولاسیون باعث کاهش $\tan \delta$ می شود.

جدول ۱- مقایسه کلی روغن آروماتیک با LPBD

ویژگی	روغن آروماتیک	(LPBD)
سازگاری با رابر	متوسط	عالی
مشارکت در پخت	ندارد	دارد
پایداری در بلندمدت	کم	بالا
بهبود عملکرد در دمای پایین	کم	بالا
تأثیر بر مقاومت غلظتی	کم یا بی اثر	مؤثر

نتیجه ها و بحث

اثر استفاده از LPBD بر مقاومت سایشی:

استفاده از این پلیمر و نقش آن در مقاومت سایشی دوگانه است و باتوجه به میزان استفاده در فرمولاسیون می تواند تأثیر متفاوتی را ایجاد کند. همان گونه که در بخش قبل اشاره شد این ماده پلیمری با وزن مولکولی پایین است و استفاده بیش از اندازه از آن می تواند منجر به کاهش استحکام شبکه و در نهایت کاهش مقاومت سایشی شود. اما اگر در میزان بهینه استفاده شود با مشارکت در پخت و کمک به توزیع بهتر پرکننده ها و نیز کاهش تمرکز تنش به افزایش مقاومت سایشی کمک می کند. به طور کلی مطالعات انجام شده نشان می دهد برای بهبود هم زمان سایش و مقاومت غلظتی میزان ۵ تا ۱۰ پارت از این پلیمر استفاده شود.

نقش LPBD به عنوان کمک فرایند اختلاط:

در تولید آمیزه های لاستیکی به ویژه تایر، اختلاط یکنواخت نقش اساسی در

پیشرفت در طراحی فرمولاسیون های پیشرفته نیازمند استفاده از موادی با قابلیت کنترل ساختار بالا و همچنین رفتار واکنش پذیر مناسب است. پلی بوتادی ان مایع یکی از مواد نوظهور در صنایع پلیمری پیشرفته است که به عنوان نرم کننده واکنش پذیر و کمک فرایند در بسیاری از سامانه های لاستیکی به کار گرفته می شود. برخلاف روغن های متداول این ماده دارای زنجیرهای هیدروکربن با وزن مولکولی کنترل شده است و درصد بالایی از گروه های ۱ و ۲ وینیل است که این موضوع سبب شده این ماده نه تنها به عنوان نرم کننده بلکه به عنوان یک کمک فرایند شناخته شود و این موضوع آن را برای مشارکت در فرایند پخت مستعد می سازد. پلی بوتادی ان مایع به علت داشتن ساختار پلیمری غیرخطی و گروه های انتهایی قابل اصلاح و خواص رئولوژیکی مناسب، در طیف وسیعی از فرمولاسیون های صنعتی قابل استفاده است. در طراحی آمیزه های لاستیکی برای تایر، دستیابی به خواصی مانند سختی، مقاومت سایشی، چسبندگی مرطوب، استحکام کششی و انعطاف پذیری در دمای پایین و ایجاد تعادل بین این خواص ضروری است. به منظور بهبود فرایندپذیری و خواص مکانیکی استفاده از نرم کننده ها ضروری است. باتوجه به الزامات زیست محیطی و نیاز به تولید تایرهای سازگار با محیط زیست، استفاده از نرم کننده های جدید به جای روغن های فرایندی آروماتیک اهمیت ویژه ای یافته است. متداول ترین نرم کننده ها در صنعت لاستیک به علت انتشار ترکیبات آروماتیک امروزه دارای محدودیت هستند. در مقابل این نرم کننده های رایج، پلی بوتادی ان مایع به علت وزن مولکولی پایین و قابلیت واکنش در حین پخت لاستیک، به عنوان گزینه ای مناسب در سال های اخیر مورد توجه قرار گرفته است. پلیمریزاسیون آنیونی کنترل شده متداول ترین روش برای سنتز LPBD با وزن مولکولی و ساختار دقیق است. با تنظیم نسبت آغازگر به مونومر، می توان وزن مولکولی را تنظیم کرد. و همچنین با افزودن عوامل اختتام واکنش می توان گروه های عاملی خاصی را در انتهای زنجیر ایجاد کرد.

استفاده از این پلیمر در آمیزه ترد به بهبود چسبندگی به سطح جاده، در آمیزه سایدوال به افزایش انعطاف پذیری و مقاومت به ترک و در آمیزه های بید و اپکس به کنترل سختی کمک می کند. از دیگر مزایای استفاده از این

کششی می شود زیرا زنجیرهای این لیگومر به عنوان پل های انعطاف پذیر بین فازهای لاستیکی عمل می کنند. اما با افزودن آن در سختی آمیزه کاهش و سایش افزایش پیدا می کند که این مسأله را با تنظیم نسبت گوگرد به شتاب دهنده، نوع شتاب دهنده و بررسی و اصلاح چگالی شبکه می توان جبران کرد.

بررسی فرایندی

افزودن LPBD منجر به کاهش گشتاور و بهبود جریان پذیری آمیزه می شود. ویسکوزیته پایین این ماده باعث فراهم کردن مسیر نفوذ بهتر پرکننده هایی همچون دوده و سیلیکا می شود و که به سبب آن پراکندگی و توزیع بهبود یافته و انرژی اختلاط کاهش پیدا می کند. این ویژگی از نظر صنعتی بسیار مهم است زیرا دمای آمیزه پایین تر می ماند و از تخریب زنجیرهای پلیمر جلوگیری می شود.

پیامدهای زیست محیطی

در مقایسه با روغن های آروماتیکی، LPBD فاقد حلقه های آروماتیکی است که می توانند منجر به بروز بیماری هایی مانند سرطان شوند و آلودگی زیست محیطی بسیار کمتری نسبت به آن ها دارد. از این رو با سیاست های توسعه تیر سبز همسو است. افزون بر این مطالعات نشان می دهد پایداری بالای LPBD باعث افزایش عمر مفید تایر و کاهش مصرف نرم کننده ها می شود.

باتوجه به تحلیل های صورت گرفته پلی بوتادی ان مایع را می توان به عنوان نسل جدیدی از نرم کننده های سبز در صنعت تایر معرفی کرد. این ماده با ایجاد شبه پخت مشترک، کاهش مقاومت غلتشی، بهبود چسبندگی، جایگزینی پایدار و علمی برای TDAE محسوب می شود.

انتظار می رود با توسعه بیشتر پژوهش ها و مهندسی ساختار و تنظیم وزن مولکولی LPBD بتواند آن را به عنوان جایگزینی مطمئن و کارا معرفی کند. تاکنون شرکت های نامداری همچون Evonik آلمان، Nippon Soda ژاپن و Cray valley آمریکا این محصول را تولید کرده اند.

نتیجه گیری

باتوجه به تحلیل های انجام شده و پژوهش هایی که توسط سایر پژوهشگران صورت گرفته است، پلی بوتادی ان مایع را می توان به عنوان نسل جدیدی از نرم کننده های سبز و هوشمند در صنعت تایر معرفی کرد. این ماده با شرکت در واکنش پخت، کاهش مقاومت غلتشی، بهبود چسبندگی در شرایط مرطوب، جایگزینی علمی برای TDAE محسوب می شود. انتظار می رود توسعه بیشتر در زمینه مهندسی ساختار مولکولی این ماده بتواند کارایی آن را گسترش و بهبود دهد و به جایگزینی مطمئن مبدل شود.

عملکرد نهایی دارد. اختلاط مناسب به توزیع و پراکندگی بهتر پرکننده ها، کاهش نقاط تمرکز تنش و بهبود خواص مکانیکی منجر می شود. افزودن LPBD در مراحل ابتدایی اختلاط باعث کاهش گرانی و افزایش جریان پذیری می شود که این امر به کاهش توان مصرفی دستگاه اختلاط، سهولت در توزیع و کاهش انرژی و گرمای برشی کمک می کند. در فرمولاسیون هایی که از سیلیکا به عنوان پرکننده استفاده می شود این ماده به عنوان حامل عمل کرده و به سبب حضور آن تجمع ذرات سیلیکا کمتر شده، واکنش سیلانیزاسیون مؤثرتر انجام می شود و سیلیکا سریع تر در ماتریس توزیع می شود. نتایج تجربی نشان می دهد که استفاده از LPBD در مقایسه با روغن های متداول فرایند اختلاط یکنواخت تر، سریع تر و کم ریسک تری را دارند.

مقالات متنوعی درباره جایگزینی LPBD به جای TDAE منتشر شده است که به اختصار نتیجه های به دست آمده از چند تحقیقات بیان می شود:

در سال ۲۰۲۲ گروهی از پژوهشگران تأثیر این ماده بر جایگزینی در آمیزه SSBR/BR و تأثیر بر ولکانیزاسیون، مقاومت غلتشی و ترمزگیری مرطوب بررسی شد. نتایج نشان داد استفاده از این ماده سبب بهبود ترمزگیری و کاهش مقاومت غلتشی می شود و افزودن آن باعث کاهش سختی آمیزه شده است به همین علت باید در مقدار گوگرد و فرمول پخت تغییر ایجاد شود که بتوان این کاهش سختی و سایش را جبران کرد.

در مطالعه دیگر گروهی به بررسی اثر عامل دار شده گروه های انتهایی با آمین پرداختند و بهبود مقاومت سایشی و میزان مهاجرت روغن را بررسی کردند. این مطالعه نشان داد پراکندگی دوده در ماتریس کائوچو طبیعی بهبود یافته است و همچنین مهاجرت روغن و مقاومت سایشی بهتر شد اما هزینه تولید این ماده بسیار بالا است و به علت کاهش Tg ممکن است در دماهای بالا منجر به کاهش چسبندگی شود.

تحلیل رفتار آمیزه حاوی LPBD

نتایج پژوهش های اخیر نشان می دهد که افزودن پلی بوتادی ان مایع (LPBD) در فرمولاسیون آمیزه های تایر تأثیر چندبعدی بر رفتار رئولوژیکی و مکانیکی سیستم دارد. از آنجایی که LPBD برخلاف نرم کننده های مرسوم نظیر روغن TDAE دارای زنجیر پلیمری فعال است، در فرایند ولکانیزاسیون شرکت کرده و بخشی از شبکه پخت را تشکیل می دهد. این امر موجب کاهش مهاجرت در طول عمر تایر، افزایش یکنواختی شبکه و بهبود چسبندگی بین فازی می شود. در نتیجه رفتار مکانیکی آمیزه بهتر و پایدارتر می شود.

تأثیر بر خواص مکانیکی و دینامیکی

جایگزینی LPBD به جای TDAE معمولاً باعث افزایش استحکام کششی و درصد

مراجع

- [1] Yong, J, zhao, H, a new generation of green rubber plasticizer: study on the application of liquid polybutadiene rubber in green rubber. Polymer engineering and science, 2024.
- [2] Kim, S, Lee, D.H, effect of liquid polybutadiene on the viscoelastic and mechanical properties of SSBR/silica compound. Rubber chemistry and technology, 2022.
- [3] Kawahara, S, advances in green tire technology, progress in rubber, plastic and recycling technology, 2020.
- [4] Kimura, M, influence of liquid polymer plasticizer on filler dispersion and mechanical behavior in tire tread compounds. Polymer testing, 2016.
- [5] Zhang, H, chen, L, comparative study of LPBD and mineral oil plasticizers in high performance tread rubber. Material today communication, 2023.