قابل دسترس در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و یکم، شماره ۴،
صفحه ۲۹۵-۲۸۵، ۱۳۸۷
ISSN : 1016-3255

بهبود مقاومت پارگی و رشد ترک آمیزه رویه تایر با سامانه‌های پخت مؤثر و استفاده از پرکننده‌های نیمه‌تقویت‌کننده

مهدی شیوا*[۱]، حسین آتشی[۲]

۱ ـ بیرجند، واحد تحقیق و توسعه کارخانه کویر تایر، صندوق پستی ۵۱۸

۲ ـ زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۹۸/۱۶۴۱۶۱

دریافت: ۸۶/۹/۲۲، پذیرش: ۸۷/۶/۲۳

چکیده

اثر جای‌گزینی بخشی از کائوچوی طبیعی با کائوچوهای مصنوعی، سیس بوتادی‌ان و استیرن ـ بوتادی‌ان، بر خواص استحکامی و شکست آمیزه رویه تایر بایاس بر پایه آمیخته NR/BR در سامانه‌های پخت مؤثر و معمولی و آمیخته دوده‌های مختلف مطالعه شد. با بررسی نتایج مشاهده شد، چنان چه تغییری در فرمول‌بندی آمیزه جای‌گزین اعمال نشود، خواص شکست شامل مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک در آمیزه‌های جای‌گزین به مقدار قابل توجهی تضعیف می‌شود. هم‌چنین، اثر نوع و مقدار چگالی اتصالات عرضی سامانه پخت گوگردی با تغییر مقدار و نسبت گوگرد و شتاب‌دهنده مطالعه شد. بررسی‌ها نشان می‌دهد، مقادیر رشد ترک و مقاومت پارگی با کاهش نسبت گوگرد به شتاب‌دهنده در مقدار مساوی چگالی اتصالات عرضی به مقدار قابل توجهی بهبود می‌یابد، ضمن آن که مقدار گرمااندوزی و سایر خواص فیزیکی ـ مکانیکی نیز حفظ می‌شود، به طوری که آمیزه جای‌گزین NR/BR/SBR خواص معادل با آمیزه شاهد نشان می‌دهد. هم‌چنین، نتایج استفاده از آمیخته دوده‌ها در آمیزه‌های جای‌گزین با کائوچوی بوتادی‌ان نشان می‌دهد، استفاده از دوده نیمه‌تقویت‌کننده در کنار دوده تقویت‌کننده اصلی، مقاومت در برابر رشد ترک را بهبود می‌دهد. نتیجه آن که با اصلاح سامانه پخت و استفاده از آمیخته دوده N330/N660 کاهش نسبت کائوچوی طبیعی به کائوچوی بوتادی‌ان در آمیخته NR/BR میسر می‌شود.

واژه‌های کلیدی

**مقاومت پارگی،
رشد ترک،
پخت مؤثر،
پخت معمولی، گل کندگی**

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
mehdi.shiva@gmial.com

Improvement in Tear Resistance and Crack Growth of Tire Tread Compound with Effective Cure Systems and Use of Semi-Reinforcement Fillers

M. Shiva*[1] and H. Atashi[2]

1. Research Center of Kavir Tire Co, P.O. Box: 518, Birjand, Iran
2. Department of Chemical Engineering, University of Sistan and Baluchestan, P.O. Box: 98/164161, Zahedan, Iran

Received 13 December 2007; accepted 13 September 2008

Abstract

Effect of partial natural rubber replaced with synthetic rubbers, styrene butadiene and cis butadiene, on failure and strength properties of bias tread NR/BR based compound was studied by efficient and conventional sulfur curing systems and mixtures of different carbon black grades. It was observed that failure behavior comprising tear resistance and crack growth in substituted compounds dropped significantly without any change in formulation. The type and crosslinking density were further studied with changes in sulfur/accelerator dosage and ratio. It was observed that tear resistance and crack growth improved with lowering sulfur/accelerator ratio, maintaining the same crosslink density, without any change in hysteresis. Other physico-mechanical properties of substituted NR/BR/SBR compound showed similar behavior as reference compound. The carbon black blends in NR/BR substituted compounds showed that using semi-reinforcing filler instead of the original reinforcing filler could improve crack growth resistance. Therefore, it is possible to decrease NR/BR ratio with modification of curing system and use of N330/N660 filler blends.

Key Words

**tear resistance,
crack growth,
efficient cure,
conventional cure, chunking**

(*) To whom correspondence should be addressed.
E-mail: mehdi.shiva@gmail.com

مقدمه

قابلیت بلورینگی به هنگام تغییر شکل، تصویری قابل درک از کائوچوی طبیعی است که باعث خواص استحکامی برتر آمیزه‌های پخت شده با این کائوچو در مقایسه با کائوچوهای مصنوعی نظیر استیرن ـ بوتادی‌ان (SBR) و سیس بوتادی‌ان (BR) می‌شود [۱]. بنابراین انتظار می‌رود، با توجه به افزایش قیمت جهانی کائوچوی طبیعی و حرکت شرکت‌های تایرسازی به جای‌گزینی بخشی از کائوچوی طبیعی با کائوچوی مصنوعی به ویژه در آمیزه رویه (tread) طول عمر تایر کاهش یابد. احتمالاً این افت نه به دلیل کاهش مقاومت سایشی تایر بلکه به دلیل کاهش مقاومت بریدگی (chipping) ـ گل کندگی رویه است.

بریدگی و گل کندگی رویه تایر به هنگام برخورد تایر با اشیا نیز اتفاق می‌افتد که به دلیل فشارهای زیاد موضعی تکراری روی سطح رویه است. گل کندگی می‌تواند به دنبال بریدگی به دلیل ترمزگیری، نیروهای کششی و سایر نیروها روی سطوح تیز و خشن اتفاق بیفتد.

هم‌چنین، هنگامی که سطوح سایشی دارای بار بیش از حد و سرعت‌های زیاد باشند، گرمای موضعی بیش از حد در داخل آمیزه تولید شده و منجر به پیدایش و رشد سریع‌تر ترک‌ها و وقوع شکست خستگی داخل آمیزه رویه و به دنبال آن جدایش بخش‌هایی از رویه می‌شود. چون در حالت گل کندگی و جدایش، قطعات نسبتاً بزرگ جدا می‌شوند و این ساز و کار فرسایشی بسیار سریع‌تر از سایش معمولی عمل می‌کند [۲].

مطالعات جامعی در خصوص اثر متغیرهای مختلف فرمول‌بندی بر خواص استحکامی به ویژه مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک انجام شده است [۱۴-۳]. به عنوان مثال، دوده به واسطه ساز و کار تقویت‌کنندگی و افزایش پیوند لاستیک - دوده، باعث بهبود مقاومت پارگی کائوچو و وجود پرکننده در آمیزه منجر به توزیع یکنواخت‌تر تنش می‌شود، ضمن آن که با ایجاد مزاحمت در مسیر پیش‌رفت ترک، منجر به پارگی غیریکنواخت می‌شود که حالت با اهمیت ساز و کار تقویت‌کنندگی دوده است. اما، بهبود مقاومت پارگی با افزایش مقدار دوده به قیمت افزایش گرمااندوزی آمیزه لاستیکی حاصل می‌شود.

راه‌های دیگر بهبود مقاومت پارگی که توسط Hess و Chirico [۷] پیشنهاد شده است عبارتند از:

- قرار گرفتن پرکننده بیشتر در فاز پیوسته در آمیخته الاستومری،
- قرار گرفتن الاستومر قوی‌تر در فاز پیوسته در آمیخته الاستومری و
- استفاده از سیلیکا.

برای بهبود خواص استحکامی و شکست کائوچوهای مصنوعی به کمک سامانه‌های دوده ـ سیلیکا ـ سیلان مطالعاتی انجام و ساز و کارهای بهبود بررسی شده است[۸،۹]. با بهبود مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک آمیخته‌های کائوچوی طبیعی با مصنوعی در حضور سیلیکا، امکان کاهش مصرف کائوچوی طبیعی میسر می‌شود. اما سامانه‌های سیلیکا ـ سیلان مشکلات فرایندی خاص خود را دارند و هنوز در ایران کاربرد گسترده‌ای پیدا نکرده‌اند.

بهبود مقاومت پارگی و رشد ترک آمیزه لاستیکی از راه بهینه‌سازی سامانه پخت گوگردی موضوعی است که کمتر مطالعه شده است. یکی از دلایل آن، وابستگی پیچیده خواص به نوع و چگالی اتصالات عرضی است، به ویژه در باره اثر نوع اتصالات گوگردی (درصد اتصالات مونوسولفیدی، دی‌سولفیدی و پلی‌سولفیدی) در چگالی اتصالات عرضی برابر، مطالب ضد و نقیضی مشاهده می‌شود [۱۲-۱۰]. اتفاق عمومی بر این است که پیوندهای پلی‌سولفیدی مقاومت پارگی برتری می‌دهند [۱۰]، در حالی که نتایج معکوسی نیز ارائه شده است [۱۲].

در خصوص ابهامات موجود در باره نقش پرکننده بر خواص شکست نیز ذکر این نکته ضروری است که در کنار ساز و کار تقویت‌کنندگی، ساز و کارهای دیگری نیز بر مقاومت پارگی و رشد ترک اثر می‌گذارند [۹]. برای مثال تقویت‌کنندگی سیلیکا در غیاب سیلان در آمیزه‌های لاستیکی از دوده کمتر است، در حالی که مقاومت پارگی و رشد ترک برتری به آمیزه لاستیکی اعمال می‌کند [۸].

در این مقاله سعی شده است، تا ضمن مطالعه امکان کاهش مصرف کائوچوی طبیعی در آمیزه رویه تایر از راه اعمال تغییر در ساز و کارهای پخت گوگردی و نیز استفاده از پرکننده نیمه تقویت‌کننده در کنار پرکننده تقویت‌کننده اصلی، ساز و کارهای حاکم بر مقاومت پارگی و رشد ترک در سامانه‌های اخیر بررسی شود.

تجربی

مواد

مواد مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۱ ارائه شده‌اند.

دستگاه‌ها

در این پژوهش، از آسیاب دوغلتکی مدل MCCIN 152X305R-E ساخت Bergamo ایتالیا برای اختلاط مواد و تهیه آمیزه‌ها، پرس پخت آزمایشگاهی ۱۰۰ تنی ساخت ژاپن به منظور پخت آمیزه‌ها و رئومتر ODR ساخت شرکت Alpha انگلیس برای تعیین زمان پخت و خواص رئومتری آمیزه‌ها استفاده شد. هم‌چنین، Dynamometer مدل

جدول ۱ ـ مشخصات مواد مورد استفاده.

ماده اولیه	شرکت تولیدکننده	مشخصات
کائوچوی بوتادی‌ان	مجتمع پتروشیمی اراک	گرانروی مونی ۴۲
لاستیک مصنوعی SBR1500	مجتمع پتروشیمی بندر امام	گرانروی مونی ۴۹
لاستیک طبیعی SMR20	ماروب اندونزی	گرانروی مونی ۸۵ و PRI =۶۰
دوده N330	کربن اهواز	عدد جذب سطحی یدی ۸۲ و جذب دی‌بوتیل ترفتالات ۱۰۰ و PH=۸/۵
دوده N660	کربن اهواز	عدد جذب سطحی یدی ۳۸ و جذب دی‌بوتیل ترفتالات ۹۴ و pH= ۸/۵
دوده N220	کربن اهواز	عدد جذب سطحی یدی ۱۱۹ و جذب دی بوتیل ترفتالات ۱۱۳ و pH= ۸/۴
روی اکسید	پارس اکسید	درصد خلوص ۹۶
استئاریک اسید	Minco مالزی	-
گوگرد معمولی	تابان پودر اصفهان	-
شتاب‌دهنده OBTS	Neocil هند	-
مواد محافظت کننده	Bayer آلمان	-

V-10-K-5 ساخت شرکت Hounsfield انگلیس برای اندازه‌گیری خواص کششی و مقاومت پارگی، Tripsometer Dunlop ساخت شرکت Wallace انگلیس برای بررسی جهندگی، دستگاه Dematttia ساخت شرکت Hounsfield انگلیس برای اندازه‌گیری مقاومت در برابر رشد ترک، سایش‌سنج Zwick و سختی‌سنج به کار گرفته شد.

روش‌ها

تهیه آمیزه

در جدول ۲ فرمول‌بندی اولیه جای‌گزینی کائوچوی طبیعی با کائوچوهای SBR (فرمول ب) و BR (فرمول ج) ارائه شده است. فرمول‌بندی شاهد (الف) مربوط به آمیزه رویه طرح جلو و NR/BR با نسبت ۷۵/۲۵ است. جای‌گزینی بخشی از کائوچوی طبیعی با SBR، منجر به آمیخته سه تایی NR/BR/SBR با نسبت ۶۵/۲۵/۱۰ می‌شود. در مرحله بعد، اثر سامانه‌های پخت مختلف در فرمول‌بندی جای‌گزین آمیخته سه‌تایی NR/BR/SBR مطالعه شده است. فرمول‌بندی سامانه‌های پخت مختلف در جدول ۳ ارائه شده است. سامانه‌های پخت طوری انتخاب شده‌اند که اثر چگالی و نوع اتصالات عرضی روی خواص فیزیکی و مکانیکی مطالعه شود. اثر چگالی اتصالات عرضی با تغییر مقدار گوگرد و شتاب‌دهنده و اثر نوع چگالی اتصالات عرضی (تک‌سولفیدی و پلی‌سولفیدی) با تغییر نسبت گوگرد به شتاب‌دهنده انجام شده است.

در نهایت به منظور مطالعه اثر نوع دوده در کنار سامانه پخت، در آمیخته جای‌گزین آمیخته NR/BR با نسبت ۶۵/۳۵ (فرمول‌بندی جای‌گزین ج در جدول ۲) دو فرمول‌بندی مندرج در جدول ۴ تهیه و با سه سامانه پخت مندرج در جدول ۵ نهایی شدند. در فرمول‌بندی جدول

جدول ۲ ـ فرمول‌بندی جای‌گزینی کائوچوی طبیعی با SBR در آمیخته سه تایی NR/BR/SBR.

فرمول‌بندی / اجزا	الف	ب	ج
کائوچوی طبیعی SMR20	۷۴/۱	۶۴/۱	۶۴/۱
کائوچوی مصنوعی سیس‌بوتادی‌ان	۲۵/۹	۲۵/۹	۳۵/۹
کائوچوی مصنوعی SBR1500	۰	۱۰	۰
دوده N330	۴۷/۴۸	۴۷/۴۸	۴۷/۴۸
استئاریک اسید، روی اکسید و سایر مواد شیمیایی	۱۱/۸	۱۱/۸	۱۱/۸
مجموع	۱۵۹/۲۴	۱۵۹/۲۴	۱۵۹/۲۴
فرمول‌بندی مرحله نهایی			
آمیزه مرحله اول	۱۵۹/۳۶	۱۵۹/۳۶	۱۵۹/۳۶
شتاب‌دهنده OBTS	۰/۸۲	۰/۸۲	۰/۸۲
گوگرد معمولی	۱/۳۴	۱/۳۴	۱/۳۴
مجموع	۱۶۱/۵۲	۱۶۱/۵۲	۱۶۱/۵۲

(الف) فرمول‌بندی اصلی رویه، (ب) جای‌گزینی با SBR و (ج) جای‌گزینی با BR.

جدول ۳ ـ مطالعه سامانه های پخت مختلف و فرمول‌بندی مرحله نهایی مورد استفاده در آمیخته NR/BR/SBR.

اجزا	A1	A2-1	A2-2	A2-3	A3	A4	A5-1	A5-2	A5-3	A5-4	A5-5
شتاب‌دهنده OBTS	۰/۸۲	۰/۶۳	۰/۶۹	۰/۷۴	۰/۹	۱	۱/۱	۱/۲۹	۰/۹۵	۱/۴	۱/۲
گوگرد	۱/۳۴	۱/۴	۱/۵۴	۱/۶۵	۱/۲	۱	۰/۸	۰/۹۴	۰/۶۹	۱/۰۲	۰/۸۷
نسبت گوگرد به شتاب‌دهنده	۱/۶۳	۲/۲	۲/۲	۲/۲	۱/۳	۱	۰/۷۳	۰/۷۳	۰/۷۳	۰/۷۳	۰/۷۳

۴، دوده N330 آمیزه شاهد به ترتیب با ۱۴ قسمت وزنی دوده N220 و N660 جای گزین شد.

در جدول ۵ فرمول‌بندی سامانه پخت ۱ همان فرمول‌بندی آمیزه شاهد است. در فرمول‌بندی سامانه پخت ۲، نسبت گوگرد به شتاب‌دهنده کاهش یافته است و در سامانه پخت ۳ از همان نسبت ولی مقادیر بیشتر گوگرد و شتاب‌دهنده استفاده شد تا چگالی اتصالات عرضی معادل سامانه پخت ۱ حاصل شود.

تمام آمیزه های نهایی روی آسیاب دوغلتکی در شرایط ثابت تهیه شدند و در دمای ۱۵°C و با توجه به زمان پخت بهینه به دست آمده از آزمون رئومتر پخت شدند. آزمون ها یک روز پس از پخت انجام شده است.

خواص اندازه‌گیری شده برای همه آمیزه‌ها عبارت بود از: خواص رئومتری در دمای ۱۸۵°C (زمان برشتگی، گشتاور بیشینه و گشتاور اختلاف، سرعت پخت و زمان پخت بهینه)، خواص کششی (استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول ۳۰۰ درصد)، خواص شکست (مقاومت پارگی، مقاومت در برابر رشد ترک و سایش)، گرمازایی (به طور غیرمستقیم با اندازه‌گیری جهندگی) و سختی.

آزمون های رئومتر، سختی، سایش و مقاومت پارگی به ترتیب مطابق استانداردهای ASTM D1349، ASTM D2240، ISO 4649 و ASTM D624 انجام شدند. برای اندازه‌گیری رشد ترک، مقدار رشد ترک در چرخه ۲۰۰۰۰ دستگاه Dematttia گزارش شده است. برای بررسی چگالی اتصال عرضی از گشتاور اختلاف استفاده شده است که اختلاف گشتاور بیشینه و کمینه در آزمون رئومتری است.

نتایج و بحث

جای‌گزینی با SBR1500

در جدول ۶، خواص فیزیکی ـ مکانیکی آمیزه پخت شده شاهد (الف) و آمیزه‌های جای‌گزین (ب و ج) و مقدار تغییر آنها آمده است. تنها تغییر اعمال شده در فرمول‌بندی جای‌گزین، تغییر در نسبت کائوچوها به شکل ارائه شده در جدول ۲ است.

با توجه به نتایج به دست آمده (جدول ۴)، جای گزینی ۱۰ قسمت وزنی لاستیک طبیعی با لاستیک مصنوعی SBR1500 باعث افت اندک خواص پخت یعنی چگالی اتصالات عرضی (که با گشتاور اختلاف مشخص می‌شود) و زمان پخت بهینه شده است. هم‌چنین، ازدیاد طول تا پارگی و استحکام کششی نیز تا اندازه‌ای کاهش یافته است. در فرایند

جدول ۴ ـ فرمول‌بندی جای گزینی کائوچوی طبیعی با کائوچوی بوتادی‌ان در آمیخته دوتایی N330/220 و N330/N660 بدون عامل پخت.

اجزا	فرمول جای گزین (ج ۱)	فرمول جای گزین (ج ۲)
کائوچوی طبیعی SMR20	۶۵	۶۵
کائوچوی مصنوعی سیس بوتادی‌ان	۳۵	۳۵
دوده N330	۳۳	۳۳
دوده N220	۱۴	۰
دوده N660	۰	۱۴
استئاریک اسید، روی اکسید و سایر مواد شیمیایی	۱۲	۱۲
مجموع	۱۵۹	۱۵۹

جدول ۵ - فرمول‌بندی‌های آمیزه نهایی جای‌گزینی کائوچوی طبیعی با کائوچوی بوتادی‌ان در حضور پرکننده‌های مختلف.

مشخصات	سامانه پخت ۱	سامانه پخت ۲	سامانه پخت ۳
آمیزه بدون عامل پخت ج۱و ج۲	۱۵۹	۱۵۹	۱۵۹
گوگرد	۱/۳۴	۰/۹۴	۱/۰۲
شتاب‌دهنده	۰/۸۲	۱/۲۹	۱/۴
نسبت گوگرد به شتاب‌دهنده	۱/۶۳	۰/۷۳	۰/۷۳
نوع سامانه پخت	معمولی (۱)	موثر (۲)	موثر (۱)

(۱) با چگالی اتصالات عرضی زیاد و (۲) با چگالی اتصالات عرضی کم.

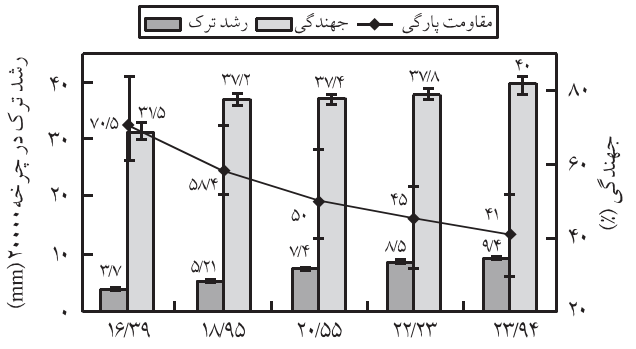
پخت در پرس، معمولاً ناحیه مغز رویه تایر بیشترین فاصله را از مناطق گرمادهی (بخار یا آب داغ داخل بلادر و بخار داخل پلاتن قالب) دارد و به دلیل ضریب رسانندگی گرمایی بسیار کم آمیزه لاستیکی، ناحیه بحرانی پخت در اکثر اندازه‌های تایر به شمار می‌آید. بنابراین، به هنگام تغییر فرمول‌بندی رویه باید سعی شود، زمان پخت بهینه بدون تغییر باقی بماند تا چگالی اتصالات عرضی در سطح قابل قبولی حفظ شود. موضوع چگالی اتصالات عرضی اهمیت زیادی دارد و معمولاً دارای مقدار بهینه‌ای است. مقدار چگالی اتصالات عرضی بر کلیه خواص استحکامی اثر می‌گذارد. ضمن آن که کاهش بیش از حد آن باعث افزایش گرمااندوزی آمیزه لاستیکی در تغییر شکل‌ها شده و افت خواص را به دنبال دارد.

اما، بنابر نتایج جدول ۶ بیشترین افت در خواص شکست، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک (به ترتیب ۲۳ و ۳۹ درصد) مشاهده می‌شود. ساز و کار بلورینگی القایی تحت کرنش در لاستیک طبیعی باعث مقاومت بیشتر این کائوچو در برابر رشد ترک و پارگی در مقایسه با کائوچوهای مصنوعی نظیر SBR و BR می‌شود [۱،۶،۱۳،۱۴]، به دلیل

جدول۶ - اثر افزایش درصد کائوچوی مصنوعی در آمیخته‌های NR/SR بدون اعمال تغییرات خاص در فرمول‌بندی.

خاصیت	تهیه شده در بنبوری		درصد تغییر	تهیه شده در آسیاب		درصد تغییر
	شاهد (۱)	جای‌گزین (۲)	خواص	شاهد (۱)	جای‌گزین (۳)	خواص
گشتاور بیشینه (lb.in)	۲۹/۷۷	۳۰/۵	-	۲۶/۷۲	۲۷/۵۸	-
گشتاور دلتا (lb.in)	۲۱/۵	۲۱/۰۳	-۲	۲۱/۸۴	۲۱/۴۸	-۲
زمان برشتگی (s)	۶۷	۶۳	-۶	۵۸	۶۳	۹
زمان پخت بهینه (s)	۱۴۴	۱۵۰	۴	۱۲۲	۱۳۷	۱۲
سرعت پخت (lb.in/min)	۱۸/۵	۱۶	-۱۴	۲۲/۵	۱۹/۴	-۱۴
سختی (شور A)	۶۰	۶۱	۲	۵۹	۵۹	۰
استحکام کششی (MPa)	۲۴/۳	۲۲/۲	-۹	۲۴/۳	۲۲/۲	-۹
مدول ۳۰۰٪ (MPa)	۱۱/۱	۱۲/۶	۱۴	۱۰/۹	۱۰/۷	-۲
ازدیاد طول تا پارگی (٪)	۵۱۰	۴۵۰	-۱۲	۵۳۰/۳	۴۸۴	-۹
رشد ترک در چرخه ۲۰۰۰۰ (mm)	۸/۴۶	۱۱/۸	-۳۹	۵/۷	۱۱/۲	-۹۶
مقاومت پارگی (kN/mm)	۴۳/۹	۳۳/۷	-۲۳	۴۶/۵	۳۲/۴	-۳۰
جهندگی (٪)	۳۸/۶	۳۹	۱	۳۸/۶	۴۸/۲	۲۵
سایش (٪)	۷۰	۷۰	۰	۷۰	۶۰	۱۴

NR/BR/SBR: (۱) ۷۵/۲۵/۰، (۲) ۶۵/۲۵/۱۰ و (۳) ۶۵/۳۵/۰.



گشتاور دلتا (چگالی اتصالات عرضی)

شکل ۱ ـ اثر چگالی اتصالات عرضی بر مقاومت در برابر رشد ترک، مقاومت پارگی و جهندگی آمیخته NR/BR/SBR در نسبت گوگرد به شتاب دهنده ۰/۷۳.

گشتاور دلتا (چگالی اتصالات عرضی)

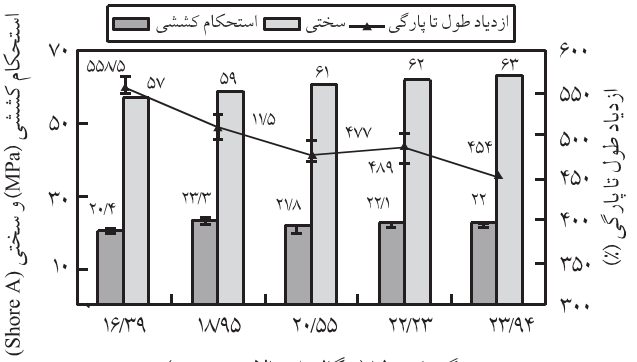
شکل ۳ ـ اثر چگالی اتصالات عرضی بر مقاومت در برابر رشد ترک، مقاومت پارگی و جهندگی آمیخته NR/BR/SBR در نسبت گوگرد به شتاب دهنده ۲/۲۲.

آرایش یافتگی زنجیرهای کائوچوی طبیعی در محل ترک، مسیر رشد ترک منحرف شده و پارگی به شکل آشفته و درهم در می‌آید. نتیجه آن افزایش انرژی پارگی آمیزه لاستیکی است [۱،۱۳،۱۴]. این ساز و کار برای کائوچوهای مصنوعی مشاهده نمی‌شود که نتیجه آن پارگی یکنواخت، کاهش انرژی پارگی، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک است.

در ادامه راه‌های جبران افت خواص شکست با مطالعه اثر چگالی و نوع اتصالات عرضی بررسی شده است.

اثر چگالی اتصالات عرضی بر خواص فیزیکی - مکانیکی آمیخته NR/BR/SBR

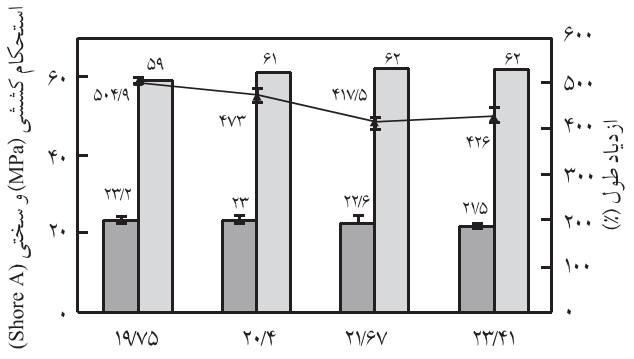
اثر مقدار اتصالات عرضی بر خواص رشد ترک، جهندگی، ازدیاد طول تا پارگی، سختی و استحکام کششی در شکل های ۱ تا۴، برای دو سامانه



گشتاور دلتا (چگالی اتصالات عرضی)

شکل ۲ ـ اثر چگالی اتصالات عرضی بر خواص کششی و سختی آمیخته NR/BR/SBR در نسبت گوگرد به شتاب دهنده ۰/۷۳.

پخت گوگردی معمولی و مؤثر با نسبت گوگرد به شتاب دهنده۰/۷۳ و ۲/۲ (فرمول‌بندی جدول ۳) بررسی شده است. مشاهده می‌شود با افزایش چگالی اتصالات عرضی در مقایسه با نمونه شاهد، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک آمیزه لاستیکی در هر دو سامانه پخت مؤثر و معمولی کاهش یافته است، مقدار رشد ترک در سامانه معمولی بیشتر از سامانه پخت مؤثر است و نتایج مقاومت پارگی کمتری نیز حاصل شده است. پیش بینی می‌شود این افت باعث کاهش مقاومت بریدگی ـ گل کندگی رویه حین سرویس شود. تحلیل کاهش چگالی اتصالات عرضی بر مقاومت بریدگی ـ گل کندگی پیچیده‌تر است. مطابق با شکل های ۱ تا ۴ با کاهش چگالی اتصالات عرضی، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک بهبود قابل توجهی یافته است. بنابراین، در نگاه اول می‌توان نتیجه گرفت، اگر آمیخته NR/BR/SBR با نسبت ۶۵/۲۵/۱۰ جای گزین آمیخته NR/BR با نسبت ۷۵/۲۵ شود، افت حاصل در خواص شکست، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک را می‌توان با کاهش چگالی اتصالات عرضی با استفاده از مقادیر کمتر گوگرد و شتاب دهنده جبران کرد. اما، این بهبود موجب افزایش گرما اندوزی آمیزه لاستیکی می‌شود که بر پدیده شکست خستگی اثر قابل ملاحظه‌ای دارد. بنابراین، هرچند کاهش چگالی اتصالات عرضی باعث بهبود مقاومت بریدگی می‌شود. اما، اثر آن بر پدیده گل کندگی رویه به شکل مبهم باقی می‌ماند. از طرف دیگر مطابق شکل های ۲ و۴، کاهش چگالی اتصالات عرضی باعث کاهش سختی آمیزه‌ها شده است که نشان دهنده کاهش مقاومت در برابر نفوذ اشیای خارجی است. بنابراین با توجه به این بحث، کم کردن چگالی اتصالات عرضی در فرمول‌بندی جای گزینی کائوچوی طبیعی با مصنوعی مناسب نیست.

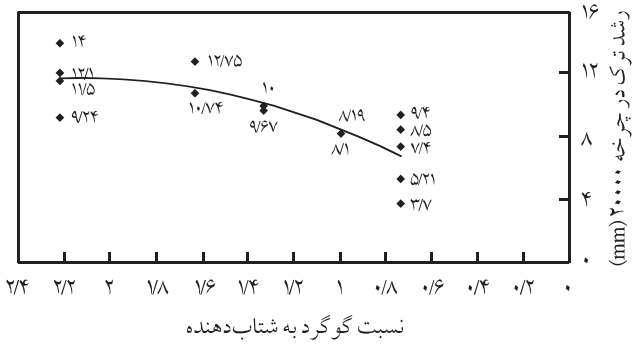


شکل ۴ ـ اثر چگالی اتصالات عرضی بر خواص کششی و سختی آمیخته NR/BR/SBR در نسبت گوگرد به شتاب دهنده ۲/۲۲.

اثر نوع اتصالات عرضی بر خواص فیزیکی - مکانیکی آمیخته NR/BR/SBR

نتایج به دست آمده از اثر تغییر نسبت گوگرد به شتاب دهنده (تغییر نسبت پیوندهای مونوسولفیدی و پلی سولفیدی) بر خواص فیزیکی - مکانیکی آمیخته NR/SBR/BR در شکل های ۵ تا ۹ ارائه شده است. این شکل ها بر اساس فرمول بندی جدول ۳ برای سامانه های پخت مختلف ترسیم شده‌اند. بهترین بهبود در خواص شکست آمیزه های جای گزین مشاهده می شود، به طوری که مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک، با کاهش نسبت گوگرد به شتاب دهنده بهبود قابل توجهی یافته‌اند. این نتیجه در تضاد با نتایجی است که در برخی از مقالات و مراجع علمی مشاهده می شود [۶،۱۰]. زیرا بیان می شود، با افزایش مقدار شتاب دهنده درصد پیوندهای تک سولفیدی افزایش می یابد و پیوندهای مونوسولفیدی انعطاف پذیری کمتری در مقایسه با پیوندهای پلی سولفیدی داشته و در نتیجه خواص شکست ضعیف تری نشان می دهند. اما نتایج متضادی در مراجع مختلف ارائه شده است [۱۲] که نشان دهنده حاکمیت ساز و کارهای متنوع و پیچیده‌ای بر خواص شکست است. بنابراین ممکن است عوامل زیر بر بهبود مشاهده شده به هنگام استفاده از سامانه پخت مؤثر دخالت داشته باشند:

- پیوندهای تک سولفیدی در مقایسه با پیوندهای پلی سولفیدی استحکام بیشتری دارند و در برابر پارگی و پیش رفت ترک مقاومت بیشتری نشان می دهند.
- در مقادیر زیاد گوگرد، اتصالات اضافی به وجود می آید که نقطه ضعف شبکه به شمار می آیند، ضمن آن که ممکن است مقادیر زیاد گوگرد در فرمول بندی پخش نامناسبی داشته باشد.
- با کاهش نسبت گوگرد به شتاب دهنده، یکنواختی سامانه از لحاظ توزیع پیوندهای مونو، دی و پلی بهتر شده و توزیع تنش بهتر باعث

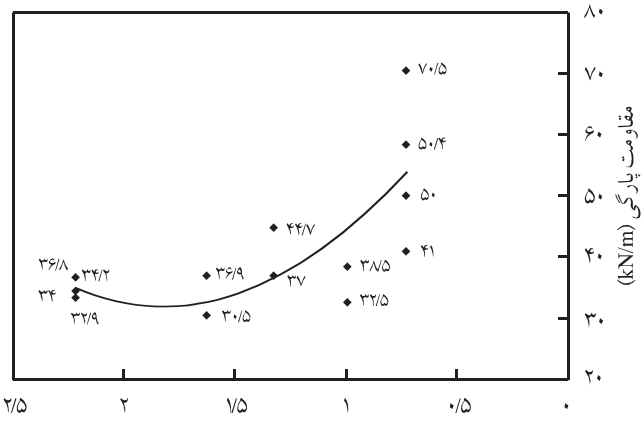


شکل ۵ ـ اثر نوع اتصالات عرضی بر مقاومت در برابر رشد ترک در آمیخته NR/BR/SBR.

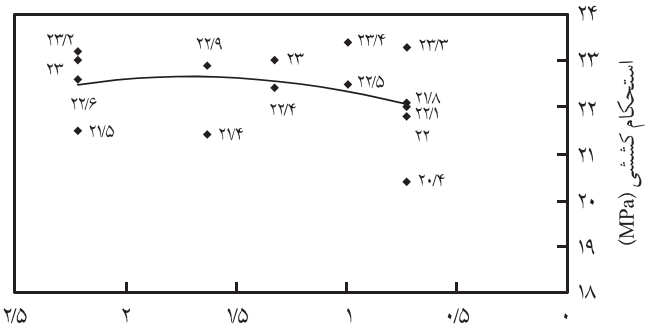
افزایش انرژی پارگی و بهبود قابل توجه مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک می شود. افزایش ازدیاد طول تا پارگی در سامانه پخت مؤثر نیز مؤید انعطاف پذیری بهتر آمیزه است.

بنابراین، در سامانه مزبور با استفاده از نسبت گوگرد به شتاب دهنده کمتر از یک، ضمن حفظ چگالی اتصالات عرضی بهبود قابل توجهی در مقادیر رشد ترک و مقاومت پارگی حاصل شده است.

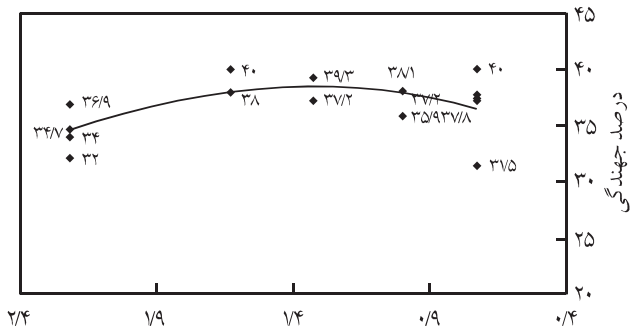
مطابق با شکل ۹ جهندگی آمیزه‌ها با کاهش نسبت گوگرد به شتاب دهنده (سامانه پخت مؤثر) افزایش نسبی داشته است. در همه نسبت ها مقادیر بیشتر جهندگی مربوط به چگالی اتصالات عرضی بیشتر است، ولی در چگالی اتصالات عرضی یکسان سامانه های با نسبت کمتر گوگرد به شتاب دهنده جهندگی کمتری نشان داده‌اند. نتیجه آن که سامانه پخت مؤثر انتخاب شده در این پژوهش، ضمن ارائه مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک مناسب، گرمااندوزی آمیزه لاستیکی



شکل ۶ ـ اثر نوع اتصالات عرضی بر مقاومت پارگی در آمیخته NR/BR/SBR.



شکل ۷ ـ اثر نوع اتصالات عرضی بر استحکام کششی در آمیخته NR/BR/SBR.

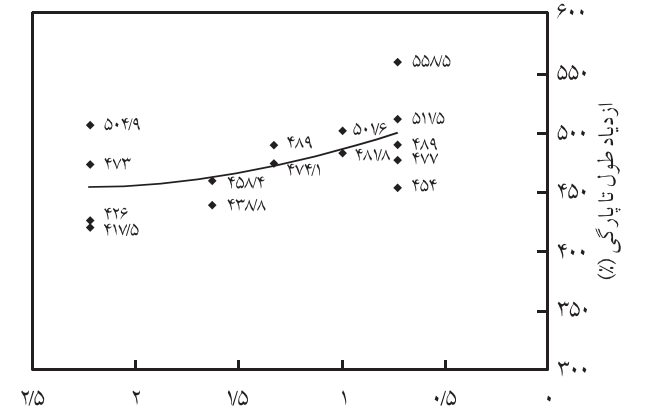


شکل ۹ ـ اثر نوع اتصالات عرضی بر درصد جهندگی در آمیخته NR/BR/SBR.

را نیز کاهش می‌دهد. هم‌چنین، با توجه به این که مقدار چگالی اتصالات عرضی نیز در سطح قابل قبولی حفظ شده است، سختی آمیزه نیز بدون تغییر می‌ماند. به کمک این سامانه پخت امکان استفاده از آمیخته سه تایی NR/BR/SBR با نسبت ۶۵/۲۵/۱۰ امکان‌پذیر است. در شکل ۱۰ نتیجه نهایی جایگزینی ارائه شده است. آمیزه جای‌گزین با سامانه پخت مؤثر خواص مشابهی با آمیزه شاهد ارائه داده است.

جای‌گزینی با کائوچوی سیس بوتادی‌ان

با جای‌گزینی ۱۰ قسمت وزنی کائوچوی طبیعی با کائوچوی سیس بوتادی‌ان افت بیشتری در خواص شکست، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک، در مقایسه با جای‌گزینی SBR، مشاهده می‌شود (جدول ۴). مشابه حالت قبل گشتاور اختلاف و زمان پخت بهینه نیز

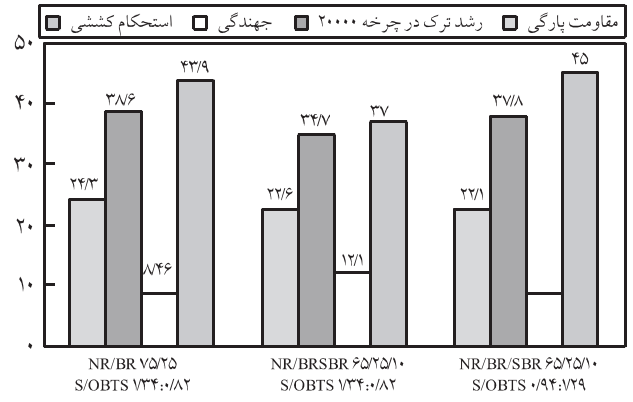


شکل ۸ ـ اثر نوع اتصالات عرضی بر ازدیاد طول تا پارگی در آمیخته NR/BR/SBR.

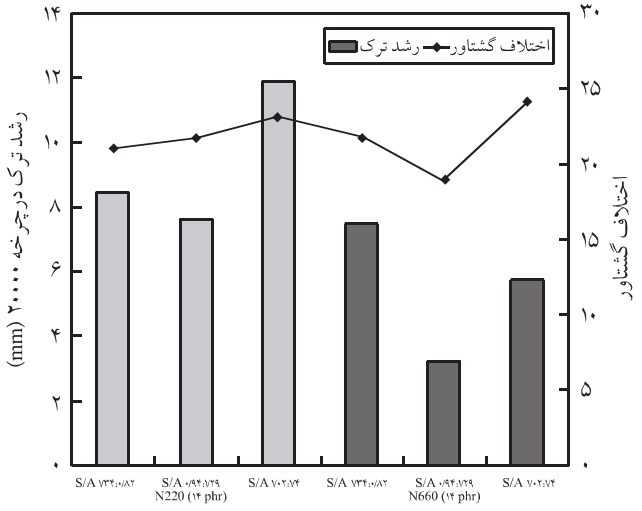
کاهش یافته است، ضمن آن که مقادیر ازدیاد طول تا پارگی، استحکام کششی نیز کاهش یافته است. برای اطمینان از پخت کامل و حفظ چگالی اتصالات عرضی در سطح قابل قبول در شرایط واقعی پخت، نیاز به تقویت سامانه پخت است و طبق نتیجه بخش قبل، این کار منجر به افت شدیدتر خواص شکست می‌شود. بنابراین، در این حالت نیز نیاز به سامانه پخت معمولی در مقایسه با پخت مؤثر احساس شد تا ضمن حفظ چگالی اتصالات مقادیر بهتری برای رشد ترک و پارگی حاصل شود. اما، در آمیخته NR/BR این ترفند به تنهایی کافی نیست و به اعمال تغییرات بیشتر برای بهبود خواص شکست نیاز است.

بنابراین، ادامه کار روی استفاده از پرکننده متمرکز شد. در شکل‌های ۱۱ و ۱۲ اثر جای‌گزینی بخشی از دوده N330 با دوده‌های درشت‌تر و ریزتر مطالعه شده است:

اولاً در سامانه‌های جای‌گزین، استفاده از سامانه‌های پخت ۲ و ۳ (جدول ۶) رشد ترک و مقاومت در برابر پارگی بسیار بهتری در مقایسه با سامانه پخت شاهد (سامانه پخت ۱) نشان داده است که نتایج تکرار و



شکل ۱۰ ـ نتیجه نهایی جای‌گزینی با اصلاح سامانه پخت.

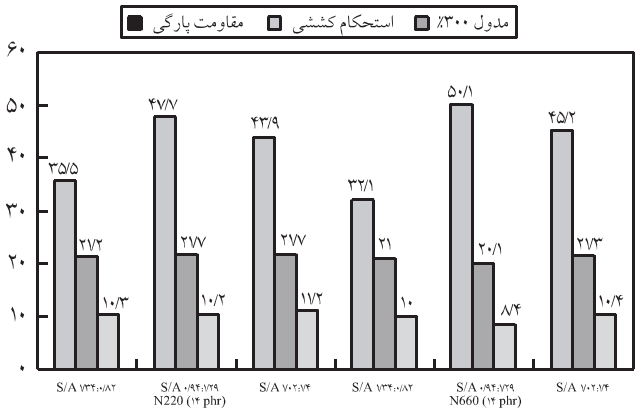


شکل ۱۱ ـ اثر هم زمان آمیخته پرکننده و تعداد و نوع اتصالات عرضی بر مقاومت رشد ترک آمیخته NR/BR (S/A: نسبت گوگرد به شتاب دهنده).

مؤید نتایج حالت قبل است، البته بخش عمده‌ای از بهبود مشاهده شده در سامانه پخت ۲ به دلیل کاهش مقدار چگالی اتصالات عرضی (کاهش گشتاور اختلاف) است و با استفاده از سامانه پخت ۳ ضمن حصول چگالی اتصالات عرضی مناسب، مقادیر زیاد رشد ترک و مقاومت پارگی در مقایسه با شاهد (سامانه پخت ۱) حاصل شده است.

ثانیاً با مقایسه نتایج پرکننده‌های مختلف در هر یک از سامانه‌های پخت ۱ تا ۳ مشاهده می‌شود، آمیخته دوده N330 با پرکننده با تقویت کنندگی کمتر (N660) در مقایسه با پرکننده با تقویت کنندگی بیشتر (N220) رشد ترک و مقاومت پارگی بهتری نشان داده است، در حالی که استحکام کششی کلیه آمیزه‌ها تقریباً بدون تغییر باقی مانده است. دوده N660 در مقایسه با دوده N220 مساحت سطح کمتری دارد و انتظار می‌رود تقویت کمتری به آمیزه اعمال کند. اما مشاهده می‌شود، بهترین مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک به هنگام استفاده از این پرکننده و دوده N330 حاصل شده است. علت این بهبود مشخص نیست و بار دیگر پیچیدگی ساز و کارهای حاکم بر رفتار شکست الاستومری را نشان می‌دهد.

هرچه دوده ریزتر و تقویت کننده‌تر باشد، برهم‌کنش سطحی بیشتری با لاستیک ایجاد کرده و در برابر پیش رفت ترک مقاومت بیشتری اعمال می‌کند. این ساز و کار تنها ساز و کار حاکم بر رفتار پارگی نیست. زیرا، اولاً نتایج جای‌گزینی دوده با سیلیکا همگی دلالت بر بهبود مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک دارند، در حالی که سیلیکا برهم‌کنش سطحی ضعیف‌تری با لاستیک در مقایسه با دوده دارد [۸،۹].



شکل ۱۲ ـ اثر هم زمان آمیخته پرکننده و تعداد و نوع اتصالات عرضی بر خواص کششی آمیخته NR/BR (S/A: نسبت گوگرد به شتاب دهنده).

ثانیاً، با افزایش مقدار پرکننده در آمیزه، مقاومت پارگی به بیشینه مقدار رسیده و سپس کاهش می‌یابد. در حالی که بدیهی است با افزایش مقدار پرکننده برهم‌کنش سطحی هم چنان افزایش می‌یابد.

ثالثاً نتایج همین مقاله نشان می‌دهد، افزایش چگالی اتصالات عرضی باعث کاهش شدید مقاومت پارگی می‌شود. در حالی که برهم‌کنش سطحی پرکننده با لاستیک به دلیل افزایش اتصالات سطحی دوده و لاستیک زیاد می‌شود.

از دلایل قابل درک برای توجیه رفتار مزبور این است که افزایش چقرمگی و سفتی آمیزه لاستیکی و کاهش انعطاف‌پذیری زنجیرهای پلیمری به دلیل افزایش مقدار پرکننده یا افزایش چگالی اتصالات عرضی، عاملی برای تمرکز بیشتر تنش در ناحیه ترک است. آمیزه با سفتی کمتر قابلیت انعطاف‌پذیری بیشتر و قدرت دفع تنش بیشتری دارد، زیرا بخشی از انرژی ورودی به ناحیه شکست به جای شکستن پیوندها، صرف جا به جایی زنجیرهای پلیمری می‌شود. با مرور مجدد شکل‌های این مقاله نیز مشاهده می‌شود، ارتباط معکوس بین خواص شکست و مدول و ارتباط مستقیم بین خواص شکست و ازدیاد طول تا پارگی وجود دارد.

در آمیخته جای گزین NR/BR، آمیخته دوده N330/660 قابلیت دفع تنش بیشتری به آمیزه اعمال می‌کند، زیرا دوده N660 برهم‌کنش کمتری با زنجیرهای پلیمری دارد و آنها را انعطاف‌پذیرتر می‌کند. بدین ترتیب آمیزه مزبور مقاومت پارگی و به ویژه رشد ترک بهتری دارد. در حالی که آمیخته دوده N330/N220 باعث افت قابل ملاحظه خواص در مقایسه با آمیزه شاهد (دوده N330 به تنهایی) می‌شود. به دلیل این که دوده N220 با ایجاد برهم‌کنش سطحی بیشتر، از تحرک زنجیرهای

پلیمری کاسته و باعث می‌شود بخش بیشتری از انرژی ورودی صرف شکستن پیوندها شود. اگر افت یک واحدی مدول و استحکام کششی آمیزه جای‌گزین نهایی (آمیخته دو تایی N330/N660 و سامانه پخت مؤثر در آمیخته NR/BR با نسبت ۶۵/۳۵) پذیرفته شود، امکان جای‌گزینی کائوچوی طبیعی با کائوچوی بوتادی‌ان تا ۱۰ درصد وزنی امکان‌پذیر است.

نتیجه‌گیری

خواص شکست، مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک در فرمول‌بندی رویه تایر باری بر پایه آمیخته NR/BR با کاهش نسبت لاستیک طبیعی به مصنوعی به شدت افت می‌کند. این پدیده به دلیل قابلیت بلورینگی زنجیرهای کائوچوی طبیعی در محل ترک و افزایش انرژی پارگی است که پیش‌رفت ترک را از حالت یکنواخت خارج می‌کند. بنابراین پیش‌بینی می‌شود، مقاومت بریدگی - گل‌کندگی رویه تایر با جای‌گزینی بخشی از کائوچوی طبیعی با مصنوعی افت کرده و طول عمر رویه تایر کاهش یابد.

نتایج تجربی نشان داد کاهش مقدار گوگرد و شتاب‌دهنده چگالی اتصالات عرضی را کاهش می‌دهد. این امر منجر به بهبود قابل توجه خواص شکست در فرمول‌بندی جای‌گزین می‌شود. اما، با توجه به افزایش گرمااندوزی آمیزه و اثر زیاد آن بر طول عمر خستگی و نیز کاهش سختی آمیزه نمی‌توان از این راه حل استفاده کرد. اما، چنان چه نسبت شتاب‌دهنده به گوگرد افزایش یابد و هم زمان چگالی اتصالات عرضی حفظ شود، امکان دست‌یابی به مقادیر زیاد مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک در کنار حفظ گرمازایی و سختی میسر می‌شود. بنابراین، می‌توان بخشی از کائوچوی طبیعی را با کائوچوی مصنوعی SBR جای‌گزین کرد. هنگامی که جای‌گزینی فقط با کائوچوی مصنوعی BR انجام شود، به دلیل افت بسیار زیاد خواص شکست، در کنار اصلاح سامانه پخت به شرح گفته شده نیاز به استفاده از پرکننده نیمه تقویت‌کننده نظیر N660 به مقدار بهینه همراه با دوده اصلی است، تا ضمن حفظ خواص استحکامی (مدول، سایش، استحکام کششی و سختی) خواص شکست (مقاومت پارگی و مقاومت در برابر رشد ترک) مناسبی نیز به دست آید.

قدردانی

از مدیران و مسئولان محترم شرکت کویر تایر و متصدی آزمایشگاه فیزیک این کارخانه کمال تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

1. Hamed G.R., Tearing of Vulcanized Rubber, *Rubber Chem.Technol.,* **78**, 548-553, 2005.
2. Niedermeir W., Warskult M., A Carbon Black Designed for Off-the-Road Tire Treads, *The 15th International Slovak Rubber Confrence,* 2003.
3. Beatty J.R. and Miksch B.J., A Laboratory Cutting and Chipping Tester for Evaluating Off-the-Road and Heavy-Duty Treads, *Rubber Chem. Technol.,* **55**, 551-531, 1982.
4. Arun B., Subrahmanian V., and Taneja V., Influence of Carbon Black, Process Oil and Antidegradant in a NR/BR Blend, *Rubber World,* **233**, 28-44, 2005.
5. Hamed G.R. and Rattanasom N., Effect of Crosslink Density on Cut Growth in Black-filled Natural Rubber Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.,* **75**, 935-941, 2002.
6. Mars W.V and Fatemi A., Factor that Affect the Fatigue Life of Rubbers: A Literature Survey, *Rubber Chem. Technol.,* **77**, 391-412, 2004.
7. Hess W., Vegvari P., and Swor R., Carbon Black in NR/BR Blends for Truck Tires, *Rubber Chem. Technol.,* **57**, 350-382, 1984.
8. Atashi H., Sobhanmanesh K., and Shiva M., Improvement of Physical and Mechanical Properties of Butadiene Rubber with Silica/Silane Reinforcement System, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (In Persian),* **17**, 281-290, 2004.
9. Atashi H., Sobhanmanesh K., and Shiva M., Assessments on the Tear Resistance Improvement Mechanisms in the Carbon Black/Silica/Silane Reinforcement Systems, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian),* **18**, 76-80, 2005.
10. Chung B., Tomlinson H.R., and Miller T., Cure System and Carbon Black Effects on NR Compound Performance in Truck Tires, *Rubber World,* **227**, 36-42, 2002.
11. Hamed G.R., Tear Strength of Black-Filled Natural Rubber Crosslinked Via Conventional and Effective Sulfure Cures, *Rubber Chem.Technol.,* **77**, 227-228, 2004.

12. Sumsuri A.B.H. and Thomas A.G., *Proceedings of the International Rubber Technology Confrence,* Amin L.L. and Thang L.K. (Eds.), 147-165, 1988.
13. Stager R.G., Yanyo G., and Klelley F.N., Observations on the Tearing of Elastomers, *Rubber Chem. Technol.,* **58**, 421-435, 1985.
14. Hamed G.R., Kim H.J., and Gent A.N., Cut Growth in Vulcanizates of Natural Rubber, BR and A 50/50 Blends During Single and Repeated Extension, *Rubber Chem. Technol.,* **59**, 807-818, 1996.