

بهبود خواص فیزیکی و مکانیکی لاستیک بوتادی ان با استفاده از سیستم تقویت کننده سیلیکا - سیلان

Improvement of Physical and Mechanical Properties of Butadiene Rubber with Silica/ Silane Reinforcement System

حسین آتشی^۱، کاظم سبحان منش^۲، مهدی شیوا^{۱*}

۱- زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، دانشکده مهندسی شیمی، صندوق پستی ۹۸۱۶۴۱۶۱

۲- بیرجند، دانشگاه بیرجند، دانشکده علوم، صندوق پستی ۱۳۱

دریافت: ۸۳/۱/۱۶، پذیرش: ۸۳/۷/۷

چکیده

در این پژوهش، از سیلیکای رسوبی رایج در کنار دوده استفاده شده است تا مقاومت پارگی لاستیک بوتادی ان (۱ و ۴ سیس) بهبود یابد. جایگزینی مرحله به مرحله دوده با سیلیکا و اثر عمیق آن بر مقاومت پارگی لاستیک بوتادی ان مطالعه و اثرات منفی این جایگزینی بر ویژگی‌های پخت و فراورش و خواص تقویت کنندگی آن بررسی شده است. همچنین، اثرات اصلاح سطح سیلیکا با استفاده از یک عامل جفت کننده سیلانی و اثرات تقویت کنندگی شیمیایی سیلیکا و سیلان با جایگزینی مرحله به مرحله دوده با سیلیکا در مجاورت مقدار مناسب سیلان بررسی و مشاهده شده است که به کمک سیستم تقویت کننده دوده /سیلیکا/ سیلان، ضمن تقویت بیشتر لاستیک بوتادی ان در مقایسه با سیستم‌های تقویت کننده دوده‌ای امکان دستیابی به توازن مطلوب در خواص نهایی محصول و ولکانش این لاستیک وجود دارد.

واژه‌های کلیدی

لاستیک بوتادی ان،
مقاومت پارگی، سیلیکای رسوبی،
عامل جفت کننده سیلانی، تقویت

مقدمه

در ساخت قطعات لاستیکی، بخصوص تایر وسائیل نقلیه استفاده می‌شود. در کنار مشکلات متعددی که در زمینه فراورش لاستیک بوتادی ان وجود دارد، مقاومت بسیار کم در مقابل پارگی و ضعف آن در برابر لغزش، از مهمترین دلایلی است که تا به امروز استفاده

لاستیک بوتادی ان به دلیل برخورداری از قابلیت زیاد در پذیرش روغن و پرکننده، مقاومت سایشی عالی، مقاومت خوب در برابر پدیده ترک‌زایی دینامیکی، گرم‌زایی اندک، قابلیت انعطاف پذیری در دماهای کم، پایداری گرمایی و مقاومت غلثشی کم، سال‌هاست که

Key Words

butadiene rubber,
tear resistance, precipitated silica,
silane coupling agent, reinforcement

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: mshiva1358@yahoo.com

به شکل غیر آلیاژی از این لاستیک مقدور نشده است.

از دیدگاه مکانیسم پارگی، لاستیک بوتادی‌ان، در مقایسه با لاستیک طبیعی و برخی از لاستیک‌های مصنوعی دارای درجه بلورینگی القایی تحت تنش (یا کرنش) بسیار ناچیزی است و نبود جهت یافتگی زنجیرهای پلیمری به هنگام کشش در محل پارگی باعث می‌شود پدیده ترک‌زایی ثانویه در مکانیسم پارگی این لاستیک مشاهده نشود [۱] و با توجه به اینکه در ساختار مولکولی آن هیچ گروه آویزانی برای ممانعت از چرخش آزاد قطعه‌ای وجود ندارد، این لاستیک از جهندگی بسیار زیادی در میان الاستومرهای رایج برخوردار است. بنابراین مقدار کم بلورینگی القایی تحت کشش و ماهیت بشدت کشسان لاستیک بوتادی‌ان از دلایل عمده ضعف مقاومت پارگی آن بشمار می‌رود [۱].

در صنعت تایر با تقویت لاستیک به وسیله افزودنی‌های تقویت‌کننده، مقاومت پارگی نیز مانند دیگر خواص محصول ولکانش اصلاح می‌شود بطوری که در علم آمیزه کاری، بعد از انتخاب لاستیک و سیستم پخت، انتخاب پرکننده مناسب از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. بطور کلی پدیده تقویت‌کنندگی الاستومرها به خصوصیات پلیمر، خصوصیات پرکننده و فراورش آنها وابسته است. مساحت سطح تماس مؤثر بین پرکننده و شبکه پلیمر، ساختار پرکننده و شیمی سطح آن، عوامل اصلی و ابتدایی در تقویت پلیمر - پرکننده است و بر فرایندپذیری آمیزه‌های لاستیکی و خواص محصول ولکانش آنها بطور عمیق مؤثرند [۲].

امروزه جایگزینی سیلیکا‌های رسوبی بی‌شکل به جای دوده به عنوان افزودنی تقویت‌کننده در الاستومرها مسیری روبه رشد در صنعت تایر و بخصوص در فرمولبندی‌های آج تایرهای سواری و باری دارد. انرژی سطح کاملاً متفاوت سیلیکا‌های رسوبی بی‌شکل که به شیمی سطح آنها وابسته است باعث عملکرد متفاوت در لاستیک‌های غیرقطبی و اندکی قطبی در مقایسه با دوده شده است. انرژی سطح سیلیکا به کمک کروماتوگرافی گازی وارونه (IGC) و با جذب مشابه‌های با وزن مولکولی کم الاستومرها روی سطح سیلیکا محاسبه و اطلاعاتی مرتبط با توانایی سطح سیلیکا برای برهم‌کنش با پلیمرها بدست آمده است [۳، ۴]. نتایج IGC نشان داده‌اند که در میان الاستومرها، نیتریل‌ها (NBR) بیشترین برهم‌کنش با سیلیکا را به روش پیوند هیدروژنی دارند. بعد از نیتریل‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک (مثل SBR) و سپس هیدروکربن‌های آلکنی (مثل پلی‌بوتادی‌ان) برهم‌کنش قوی با سطح سیلیکا داشته و آلکان‌ها کمترین برهم‌کنش را دارند. وجود پیوند دوگانه در الاستومرهای غیراشباع مثل پلی‌بوتادی‌ان منجر به برهم‌کنش القایی (دوقطبی - دوقطبی القایی) با سطح سیلیکا می‌شود، زیرا پیوندهای π می‌توانند به وسیله سطوح قطبی سیلیکاها قطبی شوند [۵].

از طرفی اگر سیلیکا به تنهایی جایگزین دوده شود به علت ایجاد مشکلات متعدد در زمینه فراورش و پخت سبب اختلال در تقویت‌کنندگی می‌شود. به همین دلیل امروزه استفاده از عوامل پیونددهنده سیلانی در کنار سیلیکا امری اجتناب‌ناپذیر است [۶، ۷].

امروزه در صنعت تایر بیشتر تلاش‌ها در راستای بهبود خواص نهایی آمیزه‌های پر شده سیلیکایی [۸-۱۰]، ایجاد توازن بهتر بین خواص مقاومت غلظتی، لغزش، مقاومت فرسایشی آج تایر [۱۱]، استفاده از فن‌های جدید آمیزه کاری [۱۲، ۱۳] و بهبود سیستم پخت [۱۴] در لاستیک طبیعی (به تنهایی و یا آلیاژ با لاستیک بوتادی‌ان و آلیاژهای استیرن بوتادی‌ان با پلی‌بوتادی‌ان) متمرکز شده‌اند. ابطحی و بخشنده [۱۵] از سیلیکا در کنار سیلان برای بهبود خواص لاستیک EPDM استفاده کرده‌اند.

در این پژوهش، در فرمولبندی مشابه با فرمولبندی آمیزه‌های آج تایرهای سواری که در آن لاستیک بوتادی‌ان جایگزین لاستیک استیرن بوتادی‌ان شده است، اثر جایگزینی مرحله به مرحله دوده با سیلیکا به تنهایی و به همراه عوامل پیونددهنده سیلانی در تقویت لاستیک بوتادی‌ان به کمک آزمون‌های رایج در صنعت تایر بررسی و مقداری بهینه برای جایگزینی دوده با سیلیکا به همراه مقدار مناسب سیلان برای دستیابی به توازن مطلوب در خواص نهایی پیشنهاد شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از لاستیک بوتادی‌ان مجتمع پتروشیمی اراک (با گرانش مونی ۳۸۷۹)، دوده N۳۳۰ شرکت کربن اهواز (عدد جذب سطحی یدی ۱۱۷۵ و جذب دی بوتیل ترفتالات ۱۱۶/۳)، سیلیکای VN۳ Ultrasil (مساحت سطح $175 \text{ m}^2/\text{g}$) و عامل جفت‌کننده سیلانی Si۶۹ بیس (۳- تری‌اتوکسی سیلیس پروپیل) تترا سولفین از محصولات شرکت Degussa آلمان، روغن آروماتیک شرکت نفت بهران، روی اکسید شرکت پارس اکسید، استتاریک اسید Minco مالزی، گوگرد معمولی شرکت تابان پودر اصفهان، شتاب‌دهنده سولفونامیدی و با فرمول شیمیایی N سیکلوهگزیل ۲- بنزو تیزول بنزامید (CBS) شرکت Bayer و مواد محافظت‌کننده بطور عمده محصول شرکت Bayer استفاده شد.

دستگاه‌ها

تجهیزات مورد استفاده در این پژوهش شامل آسیاب دو غلظتی مدل Mccin ۱۵۲×۳۰۵R-E ساخت Bergamo ایتالیا برای اختلاط مواد،

ناشی از اختلاط سیلیکا و افزایش دمای غلتک‌ها مشکل عدم چسبندگی لاستیک بوتادی ان به غلتک‌ها ایجاد می‌شد، به همین دلیل دمای شروع اختلاط 45°C انتخاب و سرعت غلتک‌ها در 70 rpm تنظیم شد تا ضمن اطمینان از اعمال تنش برشی کافی برای آمیختگی و پخش دوده و سیلیکا در لاستیک بوتادی ان، دمای غلتک‌ها تا قبل از آمیختگی دوده و سیلیکا و روغن از 50°C تجاوز نکند. با آمیختگی کافی پرکننده‌ها و روغن مشکل عدم چسبندگی لاستیک بوتادی ان در دماهای زیاد برطرف شد. آمیزه اصلی پس از 8h آماده پخت شده و پس از 24h نمونه نهایی با تعیین زمان پخت به کمک رثومتر در پرس پخت آزمایشگاهی به کمک قالب‌های مخصوص هر آزمایش و دمای 145°C پخت شد. نمونه‌های پخت شده بعد از 24h مطابق با استانداردهای رایج آزمایش شدند. آزمون‌های گرانیوی مونی، رثومتر، سختی، سایش، مقاومت پارگی و پخش به ترتیب مطابق با استانداردهای ASTM D 1646، ASTM D 1349، ASTM D 2240، ASTM D 624، ISO 4649، ASTM D 11345 روش B انجام شد. جهندگی به شکل درصد و به کمک معادله ۱ محاسبه شده است:

$$\%R = \frac{1 - \cos\theta_1}{1 - \cos\theta_2} \times 100 \quad (1)$$

θ_1 در این معادله زاویه اولیه تغییر مکان پاندول دستگاه جهندگی (45 درجه) و زاویه $\frac{\theta_2}{2}$ زاویه برگشت است. برای انجام آزمون کشش (تعیین استحکام کششی و مدول 300 درصد) از نمونه‌های دمبلی شکل و برای آزمون پارگی از نمونه‌های با زاویه 90 درجه و گوشه خمیده (Die- C) استفاده شده است. نتایج سایش با محاسبه کاهش حجم نمونه‌ها بدست آمده و در نهایت از قانون

جدول ۲ - ترتیب و شرایط اختلاط مواد در آسیاب دوغلتکی.

زمان (min)	مراحل اختلاط*
۲	خرد کردن لاستیک بوتادی ان
۱۰	افزودن نصف سیلیکا و نصف سیلان
۳	افزودن مقداری روغن آروماتیک
۲۰	افزودن باقیمانده سیلیکا، سیلان، دوده و روغن
۱۰	افزودن مواد شیمیایی
۱۰	افزودن گوگرد و شتاب دهنده
۶۰	کل زمان اختلاط

*در شرایط اختلاط سرعت غلتک جلویی 70rpm ، فاصله غلتک‌ها 20mm و دمای غلتک‌ها $65-75^{\circ}\text{C}$ بود.

پرس پخت آزمایشگاهی 10 ton ساخت ژاپن برای پخت آمیزه‌های لاستیکی و دستگاه‌های آزمون شامل گرانیوی سنج مونی و رثومتر ساخت شرکت Alpha انگلیس (به ترتیب برای تعیین گرانیوی مونی و خصوصیات پخت)، سختی سنج و سایش سنج ساخت Zwick آلمان (به ترتیب برای تعیین سختی Shore A و میزان سایش)، دینامومتر ساخت Hounsfield به همراه ماشین برش نوع Sdap-1200 F bat (برای تعیین مقاومت پارگی، مدول، استحکام و ازدیاد طول تا پارگی)، تریسومتر دانلوپ شرکت Wallace (برای تعیین میزان جهندگی)، و چگالی سنج Brabender Elast 27133E آلمان (برای تعیین چگالی خام) است. همچنین از دستگاه دیسپرگرا مدل NT 1000 ساخت سوئد برای بررسی پخش پرکننده‌ها استفاده شده است.

روش‌ها

در این پژوهش، از فرمولبندی مشابه با فرمولبندی آج تایرهای سواری استفاده شده است. همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود در ابتدا سیلیکا به تنهایی تا 20 قسمت جایگزین دوده شده است سپس، همین جایگزینی در مجاورت عامل جفت‌کننده سیلانی انجام شده است بطوری که مقدار سیلان در فرمولبندی‌ها، برابر 15 درصد وزنی سیلیکاست.

نمونه‌ها در آسیاب دو غلتکی و با توجه به شرایط مندرج در جدول ۲ تهیه شده‌اند. به هنگام اختلاط به دلیل اصطکاک بین غلتک‌ها و گرمای جدول ۱ - فرمولبندی جایگزینی دوده با سیلیکا (با سیلان و بدون سیلان).

اجزا	آمیزه	C60	S5C55	S10C50	S15C45	S20C40
پلی بوتادی ان (سیس)	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰
دوده	۶۰	۵۵	۵۰	۴۵	۴۰	۴۰
سیلیکا	۰	۵	۱۰	۱۵	۲۰	۲۰
سیلان	۰	۰	۰	۰	۰	۰
(مرحله اول)	۰	۰	۰	۰	۰	۰
(مرحله دوم)	۰	۰/۷۵	۰/۷۵	۰/۷۵	۰/۷۵	۰/۷۵
روغن آروماتیک	۸/۹	۸/۹	۸/۹	۸/۹	۸/۹	۸/۹
فعال‌کننده (روی اکسید، استتاریک اسید و حفاظت‌کننده)	۵/۵	۵/۵	۵/۵	۵/۵	۵/۵	۵/۵
شتاب دهنده (CBS)	۷/۴	۷/۴	۷/۴	۷/۴	۷/۴	۷/۴
گوگرد میکرونیزه	۷/۸	۷/۸	۷/۸	۷/۸	۷/۸	۷/۸

مهمترین معیارهای تقویت بشمار می رود، با افت قابل توجهی مواجه می شود. عملکرد متفاوت سیلیکاهای رسوبی در لاستیک های رایج صنعت تایر از جمله لاستیک بوتادیان را می توان از دو دیدگاه بررسی کرد:

- سیلیکاهای با دخالت در مکانیسم پخت گوگردی چگالی پیوندهای عرضی را کاهش می دهند که در نتیجه بر خصوصیات تقویت کنندگی مؤثرند [۱۶].

- از دیدگاه ترمودینامیکی، انرژی های سطح پرکننده ها را می توان با معادله عمومی ۲ تعریف کرد [۱۶].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{sp} \quad (2)$$

جزء γ_s^d مربوط به پخش انرژی سطح و γ_s^{sp} جزء ویژه انرژی سطح است. γ_s^d ناشی از برهم کنش لاستیک - پرکننده و جزء ویژه معیار برهم کنش پرکننده - پرکننده است. سیلیکاهای در مقایسه با دوده γ_s^d کم (یا برهم کنش ضعیفتر پرکننده - پلیمر) و γ_s^{sp} زیاد (یا برهم کنش قویتر پرکننده - پرکننده) دارند که نشان دهنده عملکرد متفاوت آنها در شبکه غیرقطبی لاستیک بوتادیان است.

غوطه وری ارشمیدس برای محاسبه چگالی نمونه های پخت شده استفاده شده است.

نتایج و بحث

اثرات تقویت کنندگی و رئولوژیکی آلیاژ دوده و سیلیکا بدون عامل جفت کننده سیلانی در لاستیک بوتادیان

ابتدا، در غیاب عامل جفت کننده سیلانی (TESPT)، سیلیکا به شکل مرحله ای جایگزین دوده شده است. فرمولبندی مورد استفاده و نتایج بدست آمده در جدول های ۱ و ۳ ارائه شده اند. جایگزینی بیشتر مقادیر سیلیکا به دلیل افزایش بیش از حد گرانیوی آمیزه امکان پذیر نشده است.

عملکرد تقویت کنندگی

با توجه به نتایج جدول ۳ در غیاب عامل جفت کننده سیلانی، با افزایش جایگزینی سیلیکا، گرانیوی مونی لاستیک بوتادیان بشدت افزایش می یابد. همچنین در این حالت مدول در ازدیاد طول ۳۰۰ درصد که از

جدول ۳ - نتایج جایگزینی دوده با سیلیکا.

S۲۰C۴۰		S۱۵C۴۵		S۱۰C۵۰		S۵C۵۵		C۶۰	نوع آمیزه نوع آزمایش
با سیلان	بدون سیلان	با سیلان	بدون سیلان	با سیلان	بدون سیلان	با سیلان	بدون سیلان		
۷۹/۳	۱۰۱/۵	۷۵	۹۲/۳	۷۴/۱	۸۵	۷۳/۳	۷۷/۱	۷۳/۵	گرانیوی مونی ۱۰۰(۱+۴) ML
۶۶	۵۰	۶۴	۶۰	۶۶	۶۲	۶۷	۶۵	۶۸	سختی (شور A)
۴۲/۵	۱۸/۵	۴۲/۵	۳۷/۷	۴۲/۵	۴۷/۱	۴۲/۵	۴۸/۵	۴۸/۵	جهندگی (%)
۲۸/۷	۴۰/۵	۳۴/۹	۴۰/۴۵	۳۰/۱۵	۳۵/۴	۲۶/۵۶	۱۸/۵	۱۹/۹۳	مقاومت پارگی (kN/m ²)
۲۷	۷۹/۵	۲۸	۴۴/۱۷	۲۷	۳۵/۲۷	۳۲/۵	۳۵/۶	۳۵/۶۲	سایش (mm)
۱۵/۵	۷/۵۲	۱۵/۳۲	۱۰/۰۱	۱۵/۸۵	۱۴/۲	۱۵/۰۴	۱۴/۷	۱۵	مدول ۳۰۰ درصد (MPa)
۱۶/۷	۷/۹	۱۶/۵	۱۵/۰۴	۱۷/۱	۱۷/۳	۱۶/۶	۱۳/۵	۱۴	استحکام کششی (MPa)
۱۲/۵۳	۱۶/۳۷	۱۲/۱۴	۱۵/۰۵	۱۱/۸۹	۱۳/۰۷	۱۱/۸۸	۱۲/۲۴	۱۱/۳۴	می نیمم گشتاور (lb.in)
۴۵/۵۲	۳۶/۳۰	۴۴/۵۴	۴۰/۸۳	۴۶/۹۴	۴۲/۴۰	۴۹/۷۴	۴۶/۱۹	۴۸/۲۱	ماکسیمم گشتاور (lb.in)
۳۲/۹۹	۱۹/۹۳	۳۲/۳۹	۲۵/۷۸	۳۵/۰۵	۲۹/۳۳	۳۷/۸۶	۳۳/۹۵	۳۶/۸۶	گشتاور دلتا (lb.in)
۴۳/۶	۱۴/۵	۴۶/۶	۲۹/۹	۶۵/۱	۴۵/۴	۸۲/۲	۶۷/۱	۸۳/۹	سرعت پخت (lb.in/min)
۱۳۹	۱۶۰	۱۳۱	۱۲۸	۱۲۲	۱۱۶	۱۱۱	۱۱۴	۱۰۸	زمان پخت ۹۰ درصد (s)
۶۹	۶۳	۶۵	۶۶	۶۶	۶۵	۶۳	۶۶	۶۱	زمان برشتگی (s)
۷۱۳۲	۷۱۳۰	۷۱۲۹	۷۱۲۶	۷۱۲۳	۷۱۲۳	۷۱۲۴	۷۱۱۸	۷۱۱۵	چگالی
۷۱۳۱	۷۱۳۲	۷۱۳۰	۷۱۳۲	۷۱۲۲	۷۱۳۴	۷۱۲۸	۷۱۲۳	۷۱۲۴	چگالی پخت

بزرگنمایی ۱۰۰ که در شکل ۱ مشاهده می شود به وضوح تفاوت های پخش انبوهه های سیلیکایی و دوده را در لاستیک بوتادی ان نشان می دهد. همچنین، تمایل شدید انبوهه های سیلیکایی به کلوخه شدن باعث می شود لاستیک بیشتری در شبکه پرکننده به دام افتد و لاقل به شکل جزئی ماهیت الاستومری خود را از دست داده، به عنوان بخشی از پرکننده در رفتار تنش - کرنش شرکت کند. بنابراین حجم مؤثر پرکننده افزایش می یابد [۲]. به این ترتیب انتظار می رود سیلیکا مدول بیشتری در ازدیاد طول های کم ارائه دهد [۴] اما، همان طور که در نتایج جدول ۳ مشاهده می شود با جایگزینی سیلیکا، مدول ۳۰۰ درصد کاهش می یابد چون در ازدیاد طول زیاد پیوند قوی بین کلوخه های سیلیکا شکسته شده و بر هم کنش لاستیک - پرکننده (مکانیسم immobilized rubber) عامل حکمفرما خواهد بود. در این حالت بر هم کنش ضعیفتر سیلیکا - لاستیک در مقایسه با بر هم کنش دوده - لاستیک باعث کاهش مدول می شود. از طرف دیگر کاهش شدید چگالی پیوندهای عرضی شبکه لاستیکی در پخت گوگردی عامل مهمی در کاهش خواص محصول وولکانش (مثل مدول بشمار می رود).

جهندگی

جهندگی توانایی الاستومر برای ذخیره و بازگشت انرژی به هنگام قرار گرفتن در معرض تغییر شکل سریع است. مطابق با نتایج جدول ۳ جهندگی لاستیک بوتادی ان با جایگزینی مرحله به مرحله دوده به وسیله سیلیکا (در غیاب سیلان) کاهش چشمگیری می یابد.

چون گروه های قطبی سیلانول سطح سیلیکا، مراکز فعالی برای جذب عوامل پخت گوگردی هستند در مجاورت سیلیکا در سیستم پخت گوگردی مزاحمت ایجاد شده، چگالی پیوندهای عرضی کاهش می یابد. از طرفی چون کشسانی الاستومر و چگالی پیوندهای عرضی طبق معادله ۳ بشدت به هم وابسته اند [۱۷] می توان نتیجه گرفت که با کاهش چگالی پیوندهای عرضی خاصیت کشسانی لاستیک بوتادی ان کاهش می یابد.

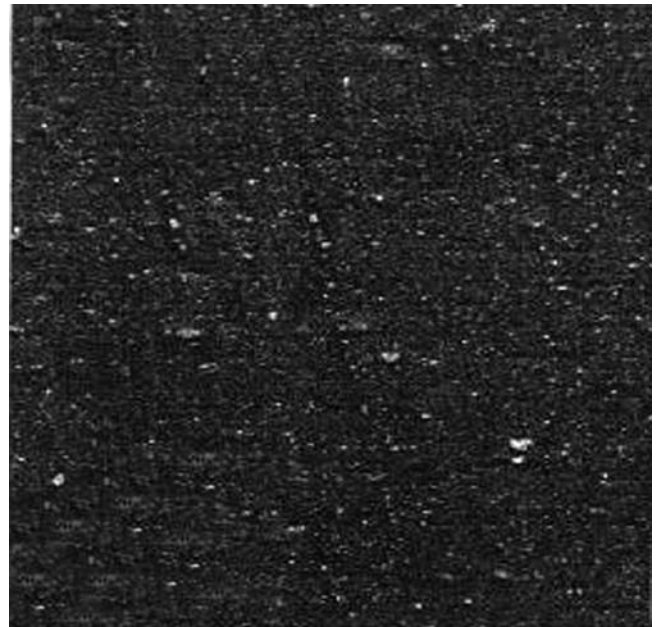
$$(۳) \quad (\text{چگالی پیوندهای عرضی}) = f(\text{کشسانی})$$

در این معادله f بیانگر تابعیت است.

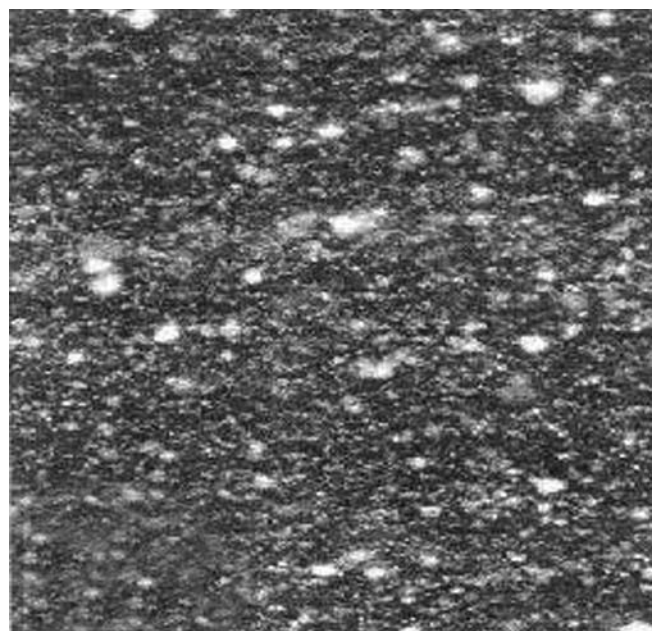
مقاومت پارگی

با افزایش جایگزینی سیلیکای رسوبی در غیاب سیلان در فرمولبندی همراه با دوده در لاستیک بوتادی ان مقاومت پارگی با افزایش قابل توجهی مواجه می شود (نتایج جدول ۳). اغلب مشاهده شده است که دفع رطوبت از سطح سیلیکا، ترشوندگی سطوح پرکننده را به وسیله

بنابراین افزایش گرانیوی آمیزه لاستیک بوتادی ان دارای سیلیکا به برهم کنش قوی الکتروستاتیک سیلیکا - سیلیکا و پیوند هیدروژنی گروه های سیلانول سطح سیلیکاهای مجاور هم و تمایل آنها به تشکیل ساختار کلوخه نسبت داده می شود. تصاویر میکروسکوپی پخش با



(الف)



(ب)

شکل ۱ - تصویر میکروسکوپی پخش سیلیکا و دوده در شبکه لاستیک بوتادی ان: لاستیک بوتادی ان، سیلیکا و دوده ۲۳۳۰ به ترتیب: (الف) ۱۰۰، ۱۰۰ و ۶۰ phr و (ب) ۱۰۰، ۱۰۰ و ۶۰ phr.

لاستیک بوتادیان دارای سیلیکا کاهش یافته، به مقدار مرجع (لاستیک بوتادیان دارای دوده) نزدیک می شود. در این شکل و شکل های بعد نتایج جایگزینی در غیاب سیلان نیز برای مقایسه آورده شده است. کاهش گرانیروی به دلیل کاهش برهم کنش سیلیکا/سیلیکا به واسطه اصلاح سطح سیلیکا به وسیله واکنش سیلان دار شدن است که در مرحله اختلاط انجام می گیرد. هنگام اختلاط، واکنش سیلان دار شدن طی دو مرحله اتفاق می افتد [۱۸]، در مرحله اول گروه اتوکسی سیلان با سرعت با گروه های سیلانولی سطح سیلیکا واکنش می دهد که بطور مستقیم و یا پس از آبکافت یک یا دو گروه اتوکسی سیلیل بعد از واکنش TESPT با سیلیکا باقی می ماند. در مرحله دوم و در واکنشی آهسته تر، گروه های اتوکسی باقیمانده آبکافت می شوند، سپس با مولکول های TESPT مجاور به وسیله پیوندهای سیلوکسانی پیوند عرضی می دهند. با کاهش چگالی گروه های سیلانولی که گروه هایی بشدت قطبی اند و کمتر در دسترس قرار گرفتن گروه های سیلانول باقیمانده به دلیل محاصره با یک لایه TESPT برهم کنش الکتروستاتیک سیلیکا / سیلیکا بشدت کاهش و پیوند بین ذره ای گسسته می شود. علاوه بر این اصلاح سطح سیلیکا، باعث بهبود خصوصیات پخت لاستیک بوتادیان می شود. شکل ۳ نشان می دهد که بدون استفاده از عامل سیلانی، سرعت پخت بشدت کاهش می یابد. گروه های سیلانول سطح سیلیکا، مراکز فعالی برای جذب شتاب دهنده های بازی مثل CBS و فعال کننده ها، مثل ZnO و گوگرد اند که نتیجه این دخالت، افت خصوصیات پخت لاستیک بوتادیان است. با اینکه اصلاح سطح سیلیکا با کاهش چگالی گروه های سیلانولی باعث افزایش سرعت پخت می شود، حتی در مجاورت عامل سیلانی، زمان پخت سیستم های سیلیکایی بیشتر از سیستم های دوده ای است. شکل ۴ نشان می دهد که روند افزایشی زمان پخت ۹۰ درصد لاستیک بوتادیان بدون عامل جفت کننده سیلانی در

لاستیک راحت تر می کند. در این حالت، واکنش های شیمیایی که در سطح داخلی لاستیک/پرکننده می توانند اتفاق بیفتند، در پیشرفت اثرات تقویت کنندگی سیلیکا در محصول ولکانش سهیم خواهند بود. همچنین، با توجه به نتایج مربوط به جهندگی، ماهیت بشدت کشسان لاستیک بوتادیان با افزایش جایگزینی دوده با سیلیکا به مقدار زیادی کاهش می یابد، بنابراین، انتظار می رود که انرژی پارگی، به جای شکستن پیوندهای شیمیایی در سراسر سطح شکست، بیشتر از روش اتلاف پسماند گرمایی فرایندهای تغییر شکل برگشت ناپذیر مصرف شود. می توان نتیجه گرفت سیلیکا با کاهش کشسانی لاستیک بوتادیان باعث بهبود مقاومت پارگی آن می شود.

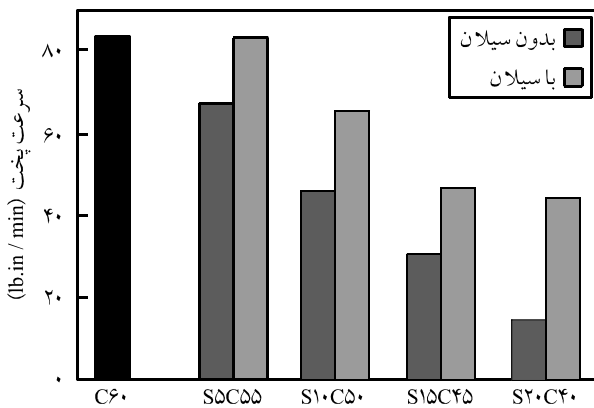
اثرات تقویت کنندگی آلیاژ دوده و سیلیکا به همراه عامل جفت کننده

سیلانی در لاستیک بوتادیان

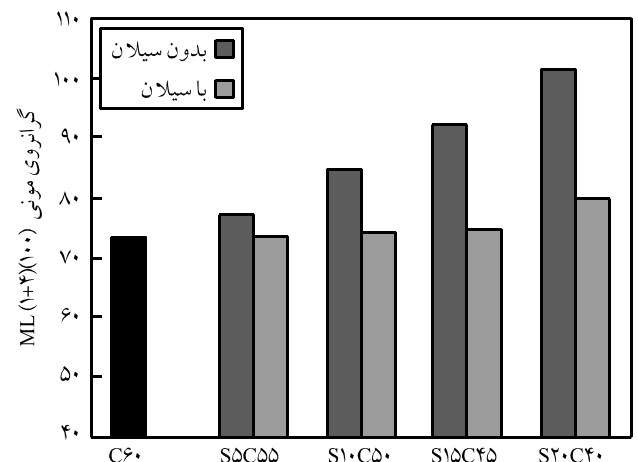
هر چند مقاومت پارگی لاستیک بوتادیان با جایگزینی ۲۰ قسمت سیلیکا به جای دوده بطور چشمگیری بهبود یافته است اما منجر به کاهش بیش از حد جهندگی (که نتیجه آن گرمایی زیاد در کاربردهای دینامیکی است)، افت چگالی پیوندهای عرضی و افزایش بیش از حد گرانیروی (که منجر به مشکلات پخت و فرآوری می شود) و کاهش خواص فیزیکی و مکانیکی محصول ولکانش مانند مدول ۳۰۰ درصد شده است. به همین دلیل در ادامه کار، جایگزینی مرحله ای دوده با سیلیکا در مجاورت عامل جفت کننده سیلانی (TESPT) انجام شده است. نتایج در جدول ۳ و در ستونی جداگانه ارائه شده است.

گرانیروی و خصوصیات پخت

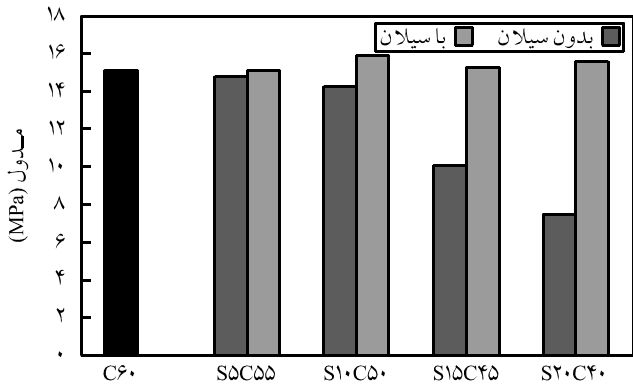
شکل ۲ نشان می دهد که به کمک مقدار مناسب سیلان گرانیروی



شکل ۳- اثر جایگزینی دوده با سیلیکا در سرعت پخت لاستیک بوتادیان.

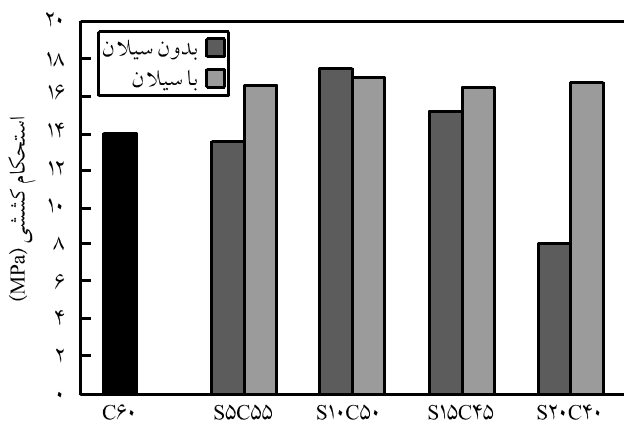


شکل ۲- اثر جایگزینی دوده با سیلیکا در گرانیروی لاستیک بوتادیان.

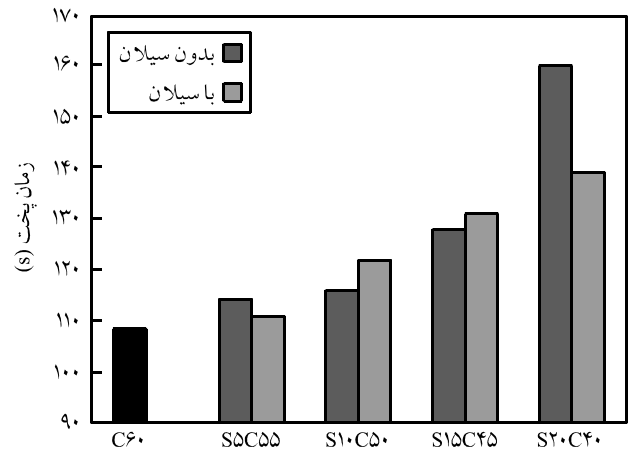


شکل ۶ - اثر جایگزینی دوده با سیلیکا بر مدول ۳۰۰ درصد پخت لاستیک بوتادی ان.

سیلیکا) در اکثر خواص بهبود چشمگیری مشاهده می شود. با توجه به شکل های ۶ و ۷ هر چند با افزایش جایگزینی سیلیکا در فرمولبندی لاستیک بوتادی ان، مقادیر مدول و استحکام کششی با کاهش قابل توجهی مواجه شده اند، با افزودن سیلان هر دو خاصیت بهبود یافته و حتی از مقادیر لاستیک بوتادی ان همراه با دوده (بدون سیلیکا) بیشتر می شود. شکل ۸ نتایج مشابهی را در مورد سایش این لاستیک در مجاورت عوامل سیلان نشان می دهد. با توجه به اینکه سایش خاصیت برتر لاستیک بوتادی ان در میان الاستومرهای رایج است، با اعمال سیستم تقویت کننده سیلیکا / سیلان این خاصیت باز هم بهتر می شود. سختی در مقیاس شور A نیز در مجاورت سیلان افزایش می یابد (شکل ۹) و تنها اندکی کمتر از سختی لاستیک همراه با دوده است (۳ درصد در ۱۰ و ۲۰ قسمت سیلیکا و ۶ درصد در ۱۵ قسمت سیلیکا). بطور کلی پتانسیل تقویت کنندگی سیستم سیلیکا / سیلان را می توان



شکل ۷ - اثر جایگزینی دوده با سیلیکا بر استحکام کششی لاستیک بوتادی ان.

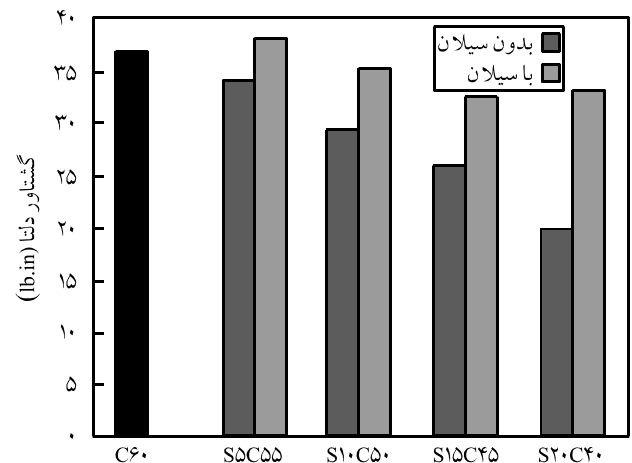


شکل ۴ - اثر جایگزینی دوده با سیلیکا بر زمان پخت لاستیک بوتادی ان.

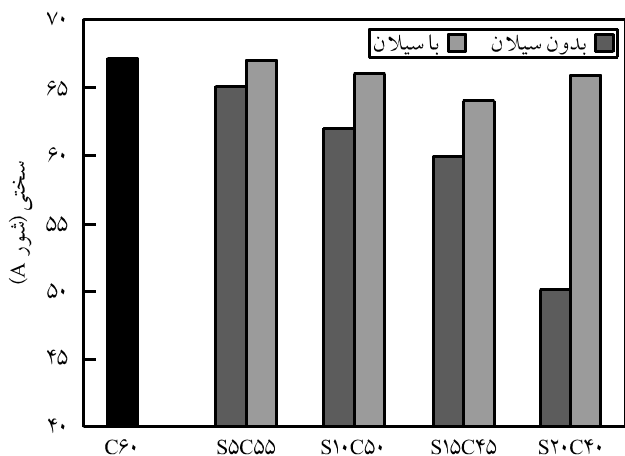
مجاورت این عامل کمتر می شود اما، همان طور که در مقادیر ۱۵ و ۱۰ قسمت سیلیکا مشاهده می شود، زمان پخت حتی در مجاورت عامل سیلانی افزایش می یابد. بنابراین بنظر می رسد مکانیسم پخت سیستم سیلیکا در مجاورت سیلان با دوده متفاوت باشد، یعنی عامل سیلانی علاوه بر اصلاح سطح سیلیکا به روش دیگری نیز در چگالی پیوندهای عرضی شبکه لاستیک بوتادی ان مؤثر است. مقایسه مقادیر گشتاور دلتای این لاستیک به همراه سیلان و بدون آن نیز می تواند مؤید این گفته باشد (شکل ۵).

خصوصیات محصول وولکانش

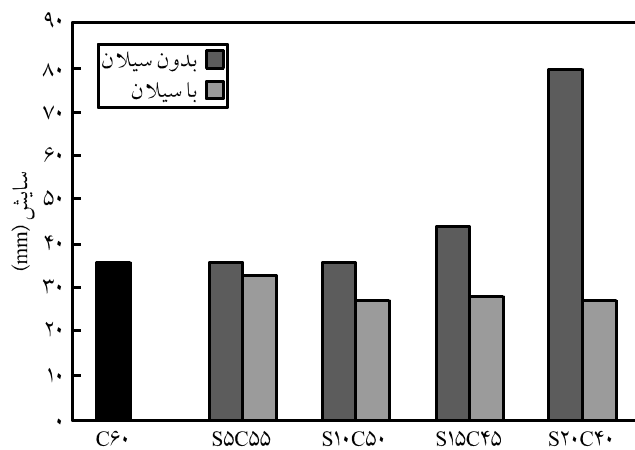
همان طور که در شکل های ۹-۶ مشاهده می شود مدول ۳۰۰ درصد، استحکام کششی، سایش و سختی لاستیک بوتادی ان در مجاورت سیلان بهبود قابل ملاحظه ای یافته اند که در مقادیر زیاد سیلیکا (۱۵ و ۲۰ قسمت) بیشتر است و حتی در مقایسه با آمیزه همراه با دوده (بدون



شکل ۵ - اثر جایگزینی دوده با سیلیکا در گشتاور دلتا لاستیک بوتادی ان.



شکل ۹ - اثر جایگزینی دوده با سیلیکا بر سختی لاستیک بوتادی ان.

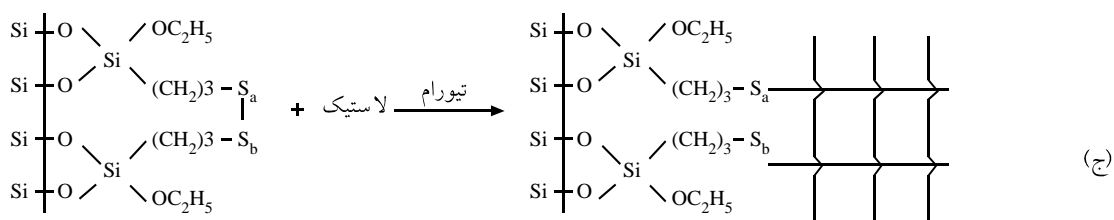
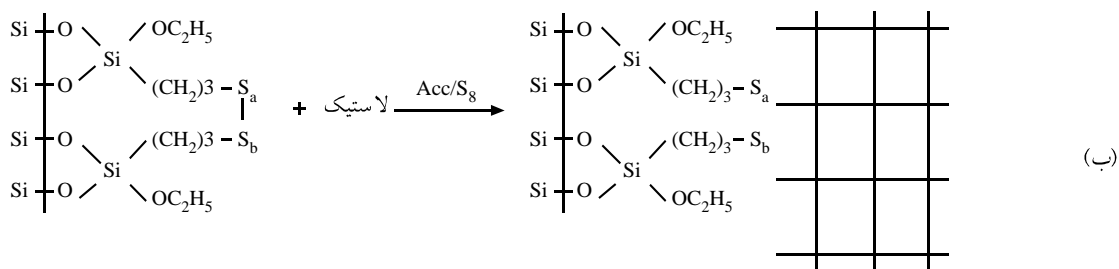
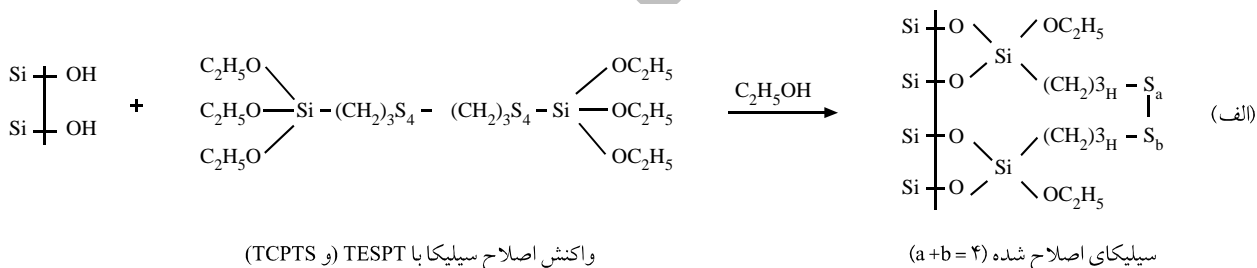


شکل ۸ - اثر جایگزینی دوده با سیلیکا بر میزان سایش لاستیک بوتادی ان.

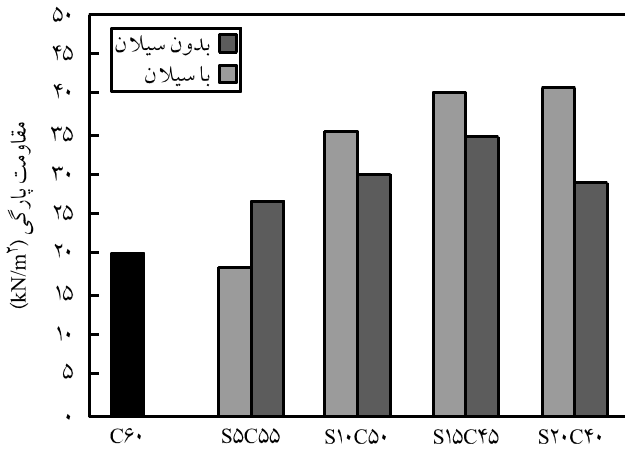
تنهایی عهده دار تقویت کنندگی باشند. بنابراین وجود پیوندی قوی از نوع کووالانسی بین سیلیکا و لاستیک عامل اصلی تقویت کنندگی است. هنگام پخت گوگردی، گروه تتراسولفون TESPT که طی فرایند سیلان دار شدن (اصلاح سطح) دست نخورده باقی مانده به واسطه عملیات گرمایی و یا نفوذ سیستم شتاب دهنده / گوگرد شکافته شده، با

از دو دیدگاه مهم بررسی کرد:

- با اصلاح سطح سیلیکا از دخالت گروه های سیلانولی در مکانیسم پخت گوگردی کاسته می شود و نواحی پیوندهای عرضی کاهش می یابد.
- برهم کنش های فیزیکی القایی لاستیک و سیلیکا نمی توانند به



طرح ۱ - مکانیسم اتصال پرکننده به لاستیک [۱۶].



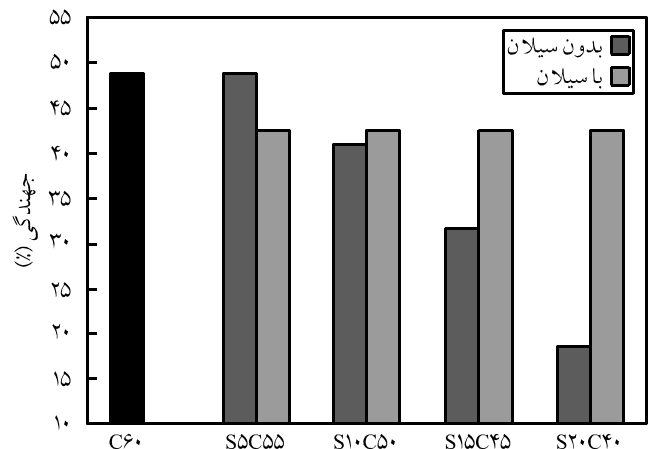
شکل ۱۱ - اثر جایگزینی دوده با سیلیکا بر مقاومت پارگی لاستیک بوتادی ان.

که در مجاورت سیلیکا کاهش شدیدی کرده بود بطور قابل ملاحظه‌ای بهبود می‌یابد. بهبود سیستم پخت سیلیکا در مجاورت سیلان مهمترین دلیل این پدیده است. اما انتظار می‌رود همزمان، مقاومت پارگی مجدداً کاهش یابد. خوشبختانه با ورود پیوندهای کووالانسی بین سیلیکا و لاستیک در سیستم جدید و برهم کنش‌های قویتر، مقاومت پارگی لاستیک بوتادی ان تا مقادیر ۱۵ قسمت جایگزینی سیلیکا همچنان قابل توجه باقی می‌ماند و کاهش قابل توجه، تنها در مقادیر بیشتر سیلیکا و سیلان مشاهده می‌شود (شکل ۱۱).

نتیجه‌گیری

با انتخاب مقدار مناسب آلیاژ دوده و سیلیکا، مقاومت پارگی لاستیک بوتادی ان بهبود چشمگیری می‌یابد و با تشکیل پیوند کووالانسی بین سطح سیلیکا و لاستیک با مقدار مشخصی عامل جفت‌کننده سیلانی توازن خوبی بین مقاومت پارگی و دیگر خواص محصول ولکانش مانند مدول، استحکام کششی، سایش، سختی و جهندگی ایجاد و گرانروی مونی و سرعت پخت در حد قابل قبولی حفظ می‌شود اما، زمان پخت افزایش می‌یابد و رفع مشکلات فرآوری نیز ضروری بنظر می‌رسد.

با توجه به نتایج حاصل، استفاده از ۴۵ و ۱۵ قسمت وزنی سیلیکا به همراه مقدار بهینه سیلان در فرمولبندی لاستیک بوتادی ان انتخابی مناسب است و به دلیل تقویت بیشتر این لاستیک در سیستم آلیاژی دوده/سیلیکا/سیلان و بهبود قابل توجه ضعف مقاومت پارگی آن انتظار



شکل ۱۰ - اثر جایگزینی دوده با سیلیکا بر میزان جهندگی لاستیک بوتادی ان.

زنجیرهای لاستیک بوتادی ان با تشکیل پیوندهای کووالانسی مونی، دی و پلی سولفونی واکنش می‌دهد. در نتیجه عامل جفت‌کننده سیلانی که طی واکنش سیلان دار شدن در حین اختلاط از یک سر به سطح سیلیکا پیوند خورده بود هنگام پخت گوگردی نیز با شبکه پلیمری پیوند عرضی داده و نتیجه آن پیوند کووالانسی لاستیک - سیلیکا خواهد بود (طرح ۱) که در نتیجه عملکرد تقویت‌کنندگی سیلیکاها بی‌شکل را همردیف دوده و حتی بهتر از آن قرار می‌دهد.

شایان ذکر است که مطابق با شکل‌های ۹-۶، هرچند خواص محصول ولکانش مثل مدول ۳۰۰ درصد، استحکام کششی و سایش در سیستم‌های آلیاژی دوده/سیلیکا/سیلان در مقایسه با سیستم آلیاژی دوده/سیلیکا و حتی سیستم غیر آلیاژی دوده بهبود می‌یابد، روند تغییرات از نظم خوبی برخوردار نیست. به عنوان مثال در آمیزه S15C45 در مجاورت ۲/۲۵ قسمت وزنی سیلان در مقایسه با آمیزه‌های S10C50 دارای ۷/۵ قسمت وزنی سیلان و S20C40 دارای ۳ قسمت سیلان، کاهش اندکی در مقادیر مدول و استحکام کششی مشاهده می‌شود که این تغییرات نامنظم بطور عمده به شرایط اختلاط مربوط می‌شود. کنترل مناسب برهم کنش سیلیکا و سیلان به هنگام استفاده از آسیاب دو غلتکی برای اختلاط مشکل است. بدیهی است چنانچه از مخلوط کن داخلی برای اختلاط استفاده شود، ضمن اطمینان از پخش بهتر مواد واکنش سیلان دار شدن مؤثرتر انجام شده، دستیابی به آمیزه‌ای یکنواخت‌تر با تکرارپذیری بیشتر امکان‌پذیر خواهد بود.

جهندگی و مقاومت پارگی

شکل ۱۰ نشان می‌دهد با استفاده از سیلان جهندگی لاستیک بوتادی ان

بوتادیان به همراه سیلیکا و سیلان در مخلوط کن های داخلی امکان دست یافتن به توازن خواص بهتر میسر است.

قدردانی

بدین وسیله از مسئولین محترم شرکت کویر تایر بیرجند و متصدی آزمایشگاه فیزیک این کارخانه کمال تشکر و قدردانی می شود.

مراجع

- Hamed G.R., Kim H.J. and Gent A.N., Cut Growth in Vulcanizates of Natural Rubber, Cis-Polybutadiene and a 50/50 Blend During Single and Repeated Extension, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 807-818, 1996.
- Wang M.J., Effect of Polymer- Filler and Filler- Filler Interactions on Dynamic Properties of Filled Vulcanizates, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 520-589, 1998.
- Wang M.J., Wolf S. and Donnet J.B., Filler Elastomer Interactions. Part 1 : Silica Surfaces Energies and Interactions with Model Compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **64**, 559-576, 1991.
- Wolf S., Wang M.J., Filler Elastomer Interactions, Part 4: The Effect of the Surfaces Energies of Fillers on Elastomer Reinforcement, *Rubber Chem. Technol.*, **65**, 329-342, 1992.
- Waddell W.H., Beauregard P.A. and Evans L.R., Ultra-High Reinforcing Precipitated Silica for Tire Tread Applications, *Tire Technol. Int.*, **95**, 24-36, 1995.
- Schwaiger B. and Blume A., Silica/Silane a Winning Reinforcement Formula, *Rubber World*, **222**, 32-33, 2000.
- Ansarifar M.A. and Nijhawan R., Silanes Among the Silica, *Tire Technol. Int.*, **90**, 47-50, 2000.
- Ansarifar M.A., Lim H.P. and Nijhawan R., The Rise and Rise of Synthetic Silicas, *Tire Technol. Int.*, **91**, 63- 67, 2001.
- Hashim A.S., Azahari B., Ikeda Y. and Kohjiya S., The Effect of TESPT on Silica Reinforcement of Styrene- Butadiene Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **71**, 289 -299, 1998 .
- Patkar S.D., Bice J.A.E. and Okel T. A., Effect of Silica on the Viscoelastic Properties of a Model Tread Compound, *Rubber World*, **218**, 21-28 , 1998.
- Cochet P., High Performance Precipitated Silicas for Winter Tire Tread, *Tire Technol. Int.*, **92**, 64-66, 2002.
- Gatti L., Compounding Techniques to Reduce Silane in Green Tire Formulations, *Tire Technol. Int.*, **91**, 39-45, 2001.
- Bice J.A. E., Paktar S.D. and Okel T.A. , Effect of Precipitated Silicas in Truck Tire Treads, *Rubber World*, **217**, 58-67, 1997.
- Datta R.N., Cure Rate Improvements in Silica Compounds by Using Tetrabenzyl Thiuram Disulfide, *Tire Technol. Int.*, **92**, 68-74, 2002.
- Abtahi M. and Bakhshandeh G.R., Effect of Different Coupling Agent on Mechanical Properties of Silica Filled Reinforced EPDM Rubber Compounds, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (in Persian)*, **16**, 349-355, 2004.
- Wolf S., Chemical Aspects of Rubber Reinforcement by Fillers, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 325-346, 1996.
- Hoffman W., *Rubber Technology Handbook*, 2nd ed., Hanser, Munich, 1989 (Translated by Abaiee M., Ebrahimi P., Eslami P. and Abedini Z., Persian, 359-360, Rubber Industries Engineering & Research Co., Iran Yasa Tire & Rubber Co., 2000).
- Goerl U., Hunshe A., Mueller A. and Koban H.G., Investigations into the Silica/Silane Reaction System, *Rubber Chem. Technol.*, **70**, 608-623, 1997.