Archive of SID

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر ، سال نوزدهم،
شماره ۵، صفحه ۳۵۲-۳۴۷، ۱۳۸۵
ISSN : 1016-3255

اثر کلردار کردن سطح بر کاهش اصطکاک تیغه‌های برف پاک‌کن لاستیکی

Effect of Surface Chlorination on Friction Reduction in Rubber Wiper Blades

طلعت خلخالی زاویه*، داود امیری، همایون حسین خانلی
تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، صندوق پستی ۱۸۷۴۵/۴۱۶۳

دریافت: ۸۴/۵/۲۵، پذیرش: ۸۵/۳/۱۷

چکیده

در این پژوهش، روش کلردار کردن و اثر عمل‌آوری سطح بر ضریب اصطکاک و خواص آمیزه مناسب در ساخت تیغه‌های برف‌پاک کن لاستیکی با مقاومت اوزونی زیاد بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهد که کلردار کردن سطح لاستیک ضریب اصطکاک آن را کاهش می‌دهد. با تغییر غلظت و زمان کلردار کردن، کنترل عمق لایه کلردار شده و ضریب اصطکاک قطعه لاستیکی در محدوده مورد نظر امکان‌پذیر است.

واژه‌های کلیدی

تیغه برف پاک کن ، عمل آوری سطح،
کلردار کردن،
لاستیک طبیعی، لاستیک کلروپرن

Key Words

wiper blade, surface treatment,
chlorination,
natural rubber, chloroprene rubber

مقدمه

تیغه برف پاک کن از قطعات لاستیکی حساس در خودرو است که ضمن برخورداری از دوام و پایداری مناسب در برابر عوامل جوی، باید قابلیت جاروب مناسبی در تمام شرایط آب و هوایی داشته باشد و حین کار کردن فاقد آلودگی صوتی باشد. تیزی لبه‌های برف‌پاک‌کن، قابلیت تیغه در تطابق با سطح شیشه و اصطکاک شیشه و لاستیک نیز اهمیت خاصی دارد. به طوری که اصطکاک زیاد لاستیک با سطح شیشه به ویژه در بارانهای سبک، اصواتی با بسامد زیاد ایجاد می‌کند. اصطکاک زیاد موجب رفتار لغزشی - چسبندگی بر سطح

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار: khalkhalit@ripi.ir

www.SID.ir

Archive of SID

شیشه و کاهش کیفیت کارایی قطعه برف پاک‌کن می‌شود [۳-۱].

از آنجا که تیغه‌های برف پاک‌کن در معرض دماهای نسبتاً زیاد، اکسیژن، اوزون و تابش پرتو فرابنفش قرار می‌گیرند، باید مقاومت مناسبی داشته باشند. لبه تیغه باید بدون دندانه و برآمدگی بوده، زاویه تماس آن با شیشه حدود 45^{o} باشد. مقاومت اصطکاکی و سایش تیغه پس از برش و پرداخت نهایی نیز اهمیت خاصی دارد [۴].

کشسانی تیغه باید در دماهای کم حفظ شده، مقاومت سایشی آن پس از انجام عملیات سطحی (نظیر هالوژن دار کردن) به منظور کاهش اصطکاک افزایش یابد.

معمولاً لاستیک طبیعی (NR) بهترین ماده موجود برای ساخت تیغه برف پاک‌کن است. زیرا، خواص دینامیکی و مکانیکی عالی این نوع لاستیک در دماهای کم و زیاد به خوبی حفظ شده، به آسانی می‌توان سطح آن را برای کاهش اصطکاک و افزایش مقاومت سایشی هالوژن‌دار کرد. اما، تیغه‌های ساخته شده از لاستیک طبیعی به تنهایی مانایی فشاری کمی داشته، پس از شبکه‌ای شدن به پخت ادامه داده، شکننده می‌شوند. این پدیده به سایش غیر یکنواخت تیغه برف پاک‌کن و کاهش کیفیت آن منجر می‌شود [۴]. افزون بر این، لاستیک طبیعی مقاومت اوزونی کمی دارد.

برای افزایش مقاومت اوزونی از مخلوط لاستیک طبیعی و لاستیک کلروپرن (CR) استفاده می‌شود. مخلوط لاستیک طبیعی با لاستیک استیرن - بوتادی‌ان (SBR) نیز به منظور افزایش مقاومت سایشی بکار رفته‌است [۴]. استفاده از لاستیک EPDM (ترپلیمر اتیلن - پروپیلن با مونومردی‌ان) با درصد کم مونومردی ان با وجود مقاومت ذاتی در برابر گرما، نور، اکسیژن و اوزون به دلیل مسائلی از قبیل عدم امکان هالوژن‌دار کردن آسان سطح و خواص فیزیکی - مکانیکی کمتر آن نسبت به لاستیک طبیعی بسیار محدود است. این مشکل تا حدودی با افزودن پرکننده‌هایی چون گرافیت برای کاهش اصطکاک برطرف شده است [۵،۶]. برای ایجاد خواص سطحی ویژه در لاستیکهای پخت شده گوگردی، عملیات سطحی متفاوتی انجام می‌شود. این عملیات به منظور کاهش اصطکاک، سایش، لغزش و چسبندگی و افزایش مقاومت شیمیایی در برابر روغن، شرایط آب و هوایی، نفوذ گازها و بیشتر کردن قابلیت ترشوندگی و دفع آب، به دو روش فیزیکی و شیمیایی انجام می‌شوند. روشهای فیزیکی شامل رنگ کردن، پوشش‌دهی، لایه‌گذاری، افزودن روان کننده‌ها، رزینها و الیاف است. روشهای شیمیایی شامل عمل‌آوری لاستیک با مواد مختلف مثل اسیدها، بازها و هالوژنهاست. به تازگی در این نوع عملیات از منابع پرانرژی مثل تابش الکترونی، فرابنفش و پلاسما نیزاستفاده شده است [۵]. در تیغه‌های برف پاک‌کن نیز برای ایجاد خواص سطحی ویژه مثل کاهش چسبندگی، اصطکاک و سایش از روشهای عمل‌آوری سطح متفاوتی استفاده می‌شود. برای حرکت هموار و یکنواخت تیغه برف پاک‌کن و ایجاد قابلیت مناسب جاروب کنندگی آن اصلاح مقاومت اصطکاکی سطح تیغه ضروری است. پس از وولکانش، ضریب اصطکاک برف پاک کن (μ) عددی بین ۱ تا ۳ است، در این حالت به علت بزرگی بار لازم برای حرکت موتور برف پاک‌کن حرکت تیغه با ارتعاش همراه است. هالوژن‌دار کردن کنترل ضریب اصطکاک را در محدوده $\mu < 1$ امکان پذیر می‌کند [۳]. گاهی برای کاهش بیشتر اصطکاک، پس از هالوژن‌دار کردن لایه‌ای از روان کننده‌ای جامد مانند گرافیت یا مولیبدیم دی‌سولفید بر سطح اعمال می‌شود. البته، باید توجه داشت که کاهش بیش از حد ضریب اصطکاک موجب تقلیل قدرت جاروب کنندگی تیغه و برجای ماندن فیلمی از آب روی شیشه می‌شود. مهمترین روش هالوژن‌دار کردن تیغه‌های برف پاک‌کن، کلردار کردن است. روشهای مختلفی برای کلردار کردن وجود دارد [۹-۷]. در این روشها برای هالوژن‌دار کردن از گاز کلر، کلر محلول در حلال یا از برخی مواد شیمیایی دیگر مثل سدیم هیپوکلریت، کلریدریک اسید یا تری‌کلروایزوسیانوریک اسید استفاده می‌شود [۸]. نتایج این روشها از نظر کاهش ضریب اصطکاک سطح نسبت به مقدار کلر اضافه شده مشابه است [۶].

در این پژوهش، اثر کلردار کردن آمیزه لاستیک طبیعی و کلروپرن با نسبت ۳۰ /۷۰ بر خواص محصول نهایی در کارامدی آن به عنوان تیغه برف پاکن بررسی شده است.

تجربی

مواد

در این پژوهش، از لاستیک طبیعی (NR) نوع RSS۱ محصول کشور مالزی، لاستیک پلی‌کلروپرن (CR) نوع CR-۱۱۰ محصول شرکت Bayer، محلول سدیم هیپوکلریت ۱۰ درصد محصول Panreac و کلریدریک اسید ۳۶/۵ درصد محصول BDH استفاده شد.

دستگاهها

اختلاط آمیزه در دستگاه بنبوری مدل Kobe-Farrel با ظرفیت ۱۷ L انجام شد. طیفهای WDX (wavelenght dispersive X-ray analysis) به روش تجزیه پرتو X با طول موج پاشنده، تصاویر SEM با میکروسکوپ الکترون پویشی ۳۶۰ Steroscan ساخت Cambridge و مقاومت

www.SID.ir

Archive of SID

خستگی نمونه‌ها با دستگاه Flex-Cracking نوع DEMATTIA ساخت Toyoseiki Seisaku SHO Ltd با تعداد دور ۱۳۰ cpm بررسی شد. همچنین، ضریب اصطکاک دینامیک نمونه‌ها با استفاده از دستگاه Plane Surface Friction مدل TR ساخت شرکت Ogava Seeiki معین شد.

روشها

عمل‌آوری سطح

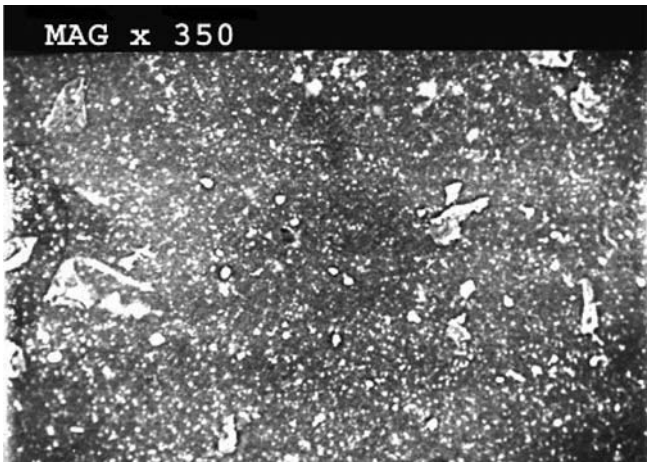
عمل‌آوری سطح تیغه برف پاک‌کن به روش کلردار کردن تر در محلول سدیم هیپوکلریت دارای ۰/۳ درصد وزنی کلر آزاد انجام شد. نمونه‌های ورقه‌ای تهیه شده از آمیزه برف پاک‌کن در حمام کلردار کردن غوطه‌ور شدند، پس از زمان مورد نظر از حمام خارج، با محلول آمونیاک خنثی و پس از شستشو با آب مقطر در مجاورت هوا خشک شدند. این عملیات روی هر دو نوع ورقه تهیه شده از NR خالص و NR/CR با نسبت ۷۰/۳۰ انجام شد. اثر زمان کلردار کردن با تغییر مدت قرار گرفتن ورقه‌های NR/CR در حمام کلردار کردن به مدت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵ و ۶۰ min بررسی شد.

نتایج و بحث

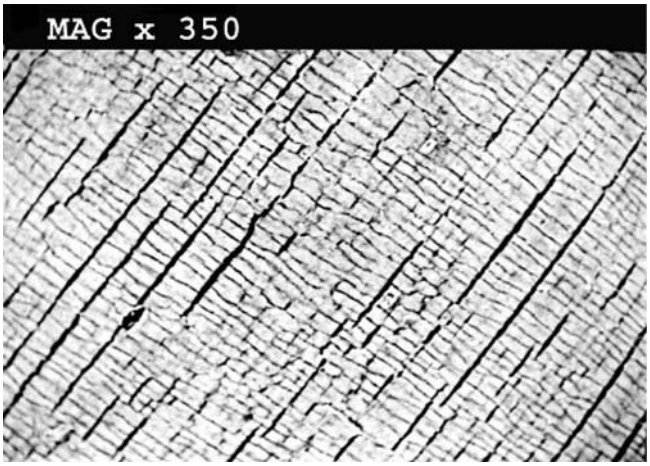
جدول ۱ خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه برف پاک‌کن NR/CR با نسبت ۷۰/۳۰ را نشان می‌دهد. مقاومت خستگی آمیزه برف پاک‌کن مطابق با روش استاندارد ASTM D 813 تا رسیدن به پارگی کامل بررسی شد. طراحی آمیزه طوری انجام شد که آمیزه مقاومت اوزونی مناسبی مطابق استاندارد ASTM D 518 (۷۲ h در ۱۰۰±۵°F) و غلظت حجمی اوزون (۵۰ pphm) داشته باشد.

مطالعات شکل شناسی

مطالعه سطح نمونه‌های کلردار شده لاستیک طبیعی به تنهایی و آمیزه آن با CR با نسبت ۷۰/۳۰ به وسیله SEM نشان می‌دهد که فعل و انفعالات شیمیایی سبب ترک خوردن سطح شده و در نتیجه سخت و ناهموارشدن



(الف)



(ب)

شکل۱ تصویر SEM سطح نمونه لاستیک طبیعی با بزرگنمایی ۳۵۰: (الف) قبل از کلردارکردن و (ب) پس از کلردار کردن.

سطوح، در نهایت موجب کاهش اصطکاک سطوح می‌شود. شکل ۱ (الف) و (ب) سطح نمونه NR را قبل و پس از ۵ min کلردار کردن نشان می‌دهد. سطح نمونه NR/CR پس از ۵ min کلردار کردن نیز در شکل ۲ نشان داده شده است. مقایسه سطوح دو نمونه در زمان و غلظت کلردار کردن یکسان نشان می‌دهد که اثرکلردار کردن برآمیزه NR/CR بسیار

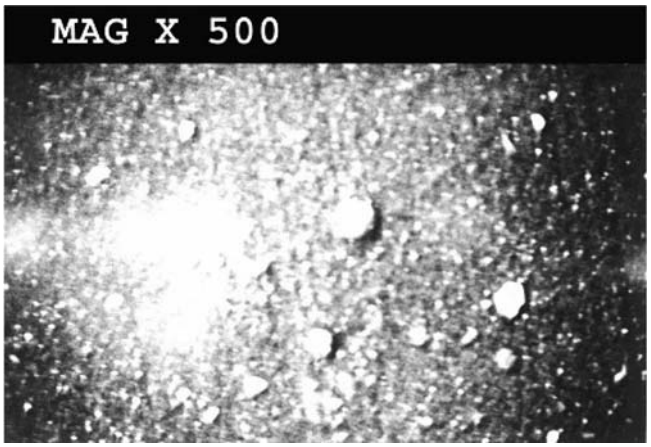
جدول ۱ خواص فیزیکی و مکانیکی آمیزه برف پاک‌کن NR/CR با نسبت ۷۰/۳۰.

استحکام پارگی (kg/cm^2)	درصد مانایی فشاری (۲۲ h و ۷۰°C)	سختی (IRHD)	ازدیاد طول تا پارگی (٪)	استحکام کششی تا پارگی (kg/cm^2)	استحکام کششی (kg/cm^2)		
					ازدیاد طول ۳۰۰ درصد	ازدیاد طول ۲۰۰ درصد	ازدیاد طول ۱۰۰ درصد
۸۳ (۳/۵۹)*	۳۳ (۰/۱۴)	۵۹ (۰/۲۸)	۵۲۲ (۱۳/۵۳)	۱۲۹ (۱۰/۹)	۶۶ (۳/۷)	۴۰ (۴/۶۳)	۱۸ (۰/۱۴)

* اعداد داخل پرانتز مقادیر انحراف استاندارد داده‌ها را نشان می‌دهد.

www.SID.ir

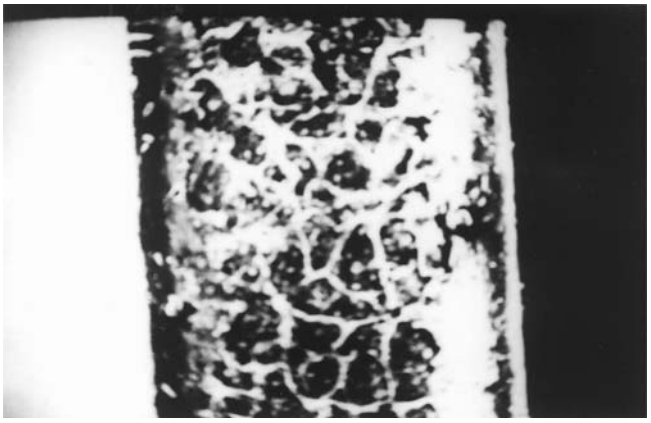
Archive of SID



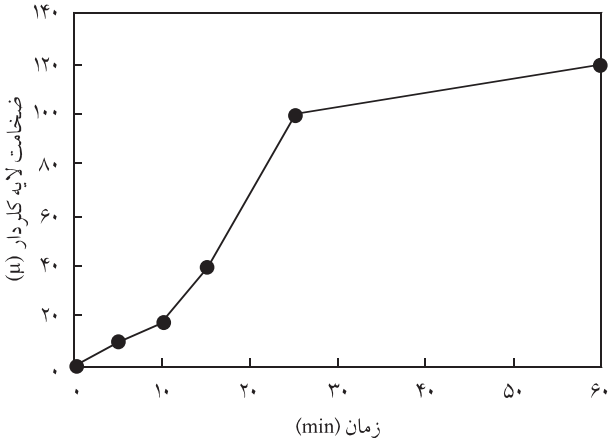
شکل ۲ تصویر SEM سطح نمونه NR/CR پس از min ۵ کلردارکردن با بزرگنمایی ۵۰۰.

کمتر از نمونه NR است، که این امر بی شک به دلیل وجود پیوندهای سیرنشده کمتر در نمونه NR/CR است. شکل ۳ ضخامت لایه کلردار شده نمونه NR/CR با نسبت ۷۰/۳۰ را پس از min ۵ کلردار کردن نشان می‌دهد. لایه کلردار شده به صورت نواری سفید رنگ در سمت راست تصویر از بالا به پایین مشاهده می‌شود.

بررسی تصاویر SEM نمونه‌های NR/CR در زمانهای کلردار کردن ۵،۱۰،۱۵، ۲۵ و min ۶۰ نشان می‌دهد که با افزایش زمان کلردار کردن عمق لایه کلردار بیشتر می‌شود، چنان که عمق آن از μ ۱۰ در زمان کلردار کردن min ۵ به μ ۱۰۰ در min ۲۵ می‌رسد و ادامه کلردار کردن به عمیق‌تر شدن ترکهای سطحی و تخریب سطح تیغه لاستیکی منجر می‌شود. اثر زمان کلردار کردن بر عمق لایه کلردار نمونه‌های NR/CR در شکل ۴ نشان داده شده است.



شکل ۳ تصویر SEM ضخامت لایه کلردارشده در نمونه NR/CR با نسبت ۷۰/۳۰ پس از min ۵ کلردارکردن (نمای جانبی).



شکل ۴ تغییرات ضخامت لایه کلردارشده بر حسب زمان کلردارکردن در نمونه NR/CR با نسبت ۷۰/۳۰.

تعیین مقدار کلرپیوند خورده به سطح در اثر کلردار کردن

برای تعیین درصد کلر موجود در سطح یا کلر پیوندی به سطح از روش WDX استفاده شد. در این روش شدت نسبی پیکهای ناشی از عنصر کلر برای زمانهای کلردار کردن ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۵و min ۶۰ بدست آمد. از ارتفاع پیکها مقدار نسبی کلر در سطح معین شد. نمونه شاهد نمونه‌ای از آمیزه NR/CR بدون عمل آوری سطح است که کلر موجود در آن مطابق روش استاندارد IR۲۴۴ مقدار ۶/۸ درصد وزنی معین شد. در شکل ۵ طیف WDX حاصل نشان داده شده است.

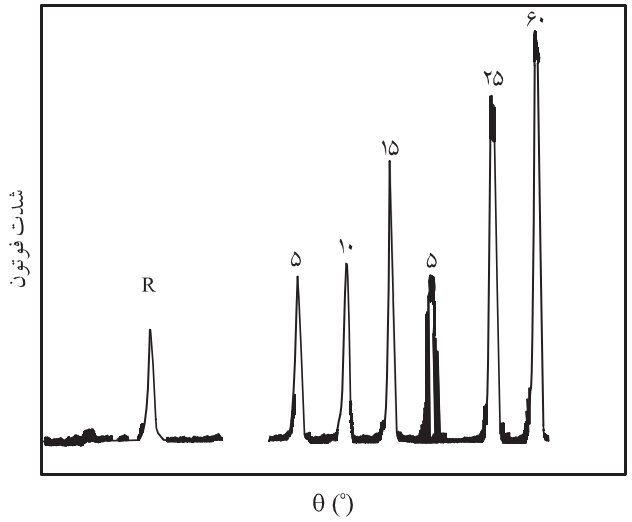
در این طیف محور افقی نشانگر زاویه چرخش بلور آشکارساز کلر (θ) و محور عمودی شدت فوتون است. همچنین، R به معنای نمونه شاهد یا مرجع و اعداد درج شده روی پیکها نمایشگر زمان کلردار کردن است. از این طیف درصد کلر موجود در سطح نمونه‌ها بر حسب زمان کلردار کردن محاسبه شد. با توجه به مشخص بودن حجم نمونه‌های تابش شده و چگالی نمونه‌ها، وزن نمونه‌های تابش شده معین و از مقایسه ارتفاع پیکها با نمونه شاهد (با درصد کلر معین)، درصد کلر محاسبه شد. نمودار تغییر درصد کلر محاسبه شده در سطح نمونه‌ها با زمان کلردار کردن در شکل ۶ آمده است.

اثر کلردار کردن بر اصطکاک

پس از تعیین درصد کلر و عمق لایه کلردار شده، اثر عمق لایه کلردار شده بر اصطکاک سطح نمونه بررسی شد. در این آزمون ضریب اصطکاک دینامیک حرکت نمونه‌ها تحت بار g ۲۰۰ بر مسیر شیشه‌ای با سرعت ثابت mm/min ۱۰۰ بدست آمد. نتایج حاصل که در شکل ۷ آمده است تغییرات ضریب اصطکاک نمونه‌ها را با عمق لایه کلردار شده

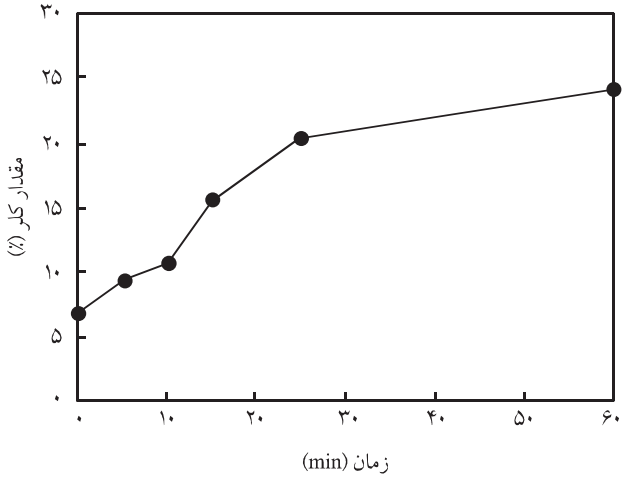
www.SID.ir

Archive of SID

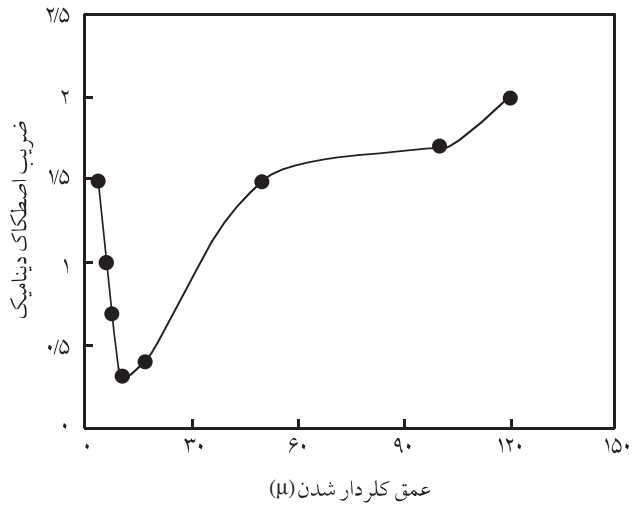


شکل ۵ طیف WDX آمیزه NR/CR.

نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش عمق لایه کلردار کردن تا μ ۱۰ ضریب اصطکاک کاهش یافته، پس از آن مجدداً افزایش می‌یابد. این پدیده به تغییر سختی و ناهمواری سطح نسبت داده می‌شود [۱۰،۱۱]. یعنی کلردار کردن تا عمق μ ۱۰، موجب سخت شدن سطح تیغه لاستیکی و کاهش سطح تماس آن بر اثر ایجاد ترکها، کاهش چسبندگی تیغه به سطح شیشه و در نتیجه کاهش اصطکاک بین آن دو می شود. ولی، پس از آن به دلیل ناهموار شدن شدیدتر سطح تیغه بر اثر افزایش عمق ترکها و ایجاد تغییر شکلهای میکروسکوپی در سطح لاستیک مقدار اصطکاک بین دو سطح افزایش می‌یابد [۱۰،۱۱]. بنابراین، زمان min ۵ (عمق کلردار کردن μ ۱۰) به عنوان زمان بهینه کلردار کردن انتخاب شد.



شکل ۶ تغییر درصد کلر سطح با زمان کلردارکردن در آمیزه NR/CR.

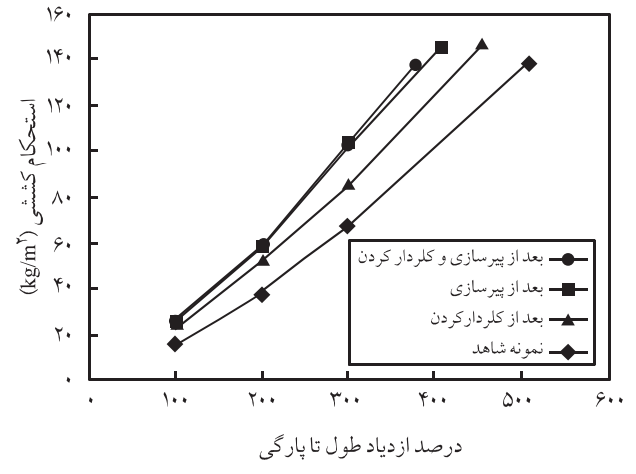


شکل ۷ تغییر ضریب اصطکاک بر حسب عمق لایه کلردارشده در آمیزه NR/CR.

اثر کلردار کردن بر خواص کششی و خستگی

شکلهای۸ و۹ به ترتیب اثر کلردار کردن بر خواص کششی و خستگی آمیزه NR/CR را پس از min ۵ کلردار کردن نشان می دهند.

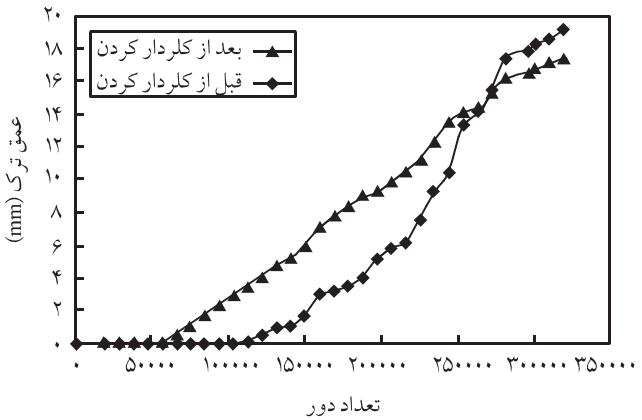
بر اساس شکل ۸ با کلردار کردن نمونه‌ها استحکام کششی به دلیل سخت‌تر شدن نمونه‌ها افزایش و درصد ازدیاد طول آنها کاهش می‌یابد. انجام پیرسازی گرمایی نمونه‌ها به مدت h ۱۰۰ در °C ۷۰ نیز موجب افزایش استحکام کششی و کاهش درصد ازدیاد طول تا پارگی می‌شود. نتایج انعکاس یافته در شکل ۹ نشان می دهد که کلردار کردن به دلیل ایجاد ترکهای سطحی، مثل آنچه که در شکل ۱ (الف) مشاهده می‌شود، موجب کاهش مقاومت خستگی و افزایش طول ترک در نمونه‌ها می‌شود.



شکل ۸ تغییر خواص کششی پس از کلردارکردن در آمیزه NR/CR.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل ۹ تغییرات خستگی آمیزه NR/CR پس از کلردارکردن.

نتیجه گیری

- مقایسه کلردار کردن آمیزه NR با آمیزه NR/CR (با نسبت ۷۰/۳۰) در زمان وغلظت کلردار کردن یکسان نشان می‌دهد که مقدار کلر اضافه شده به سطح نمونه NR به دلیل درصد بیشتر پیوندهای سیرنشده بسیار بیشتر از مقدار آن برای نمونه NR/CR است.

- کلردار کردن تر با محلول سدیم هیپوکلریت منجر به سخت و ناهموار شدن سطح نمونه‌های آمیزه NR/CR می‌شود و از این راه اصطکاک کاهش می‌یابد.

- افزایش زمان کلردار کردن، عمق لایه کلردار شده را افزایش می‌دهد و در نهایت منجر به تخریب سطح می‌شود.

- کلردار کردن سطح درصد ازدیاد طول تا پارگی را کاهش، مدول و استحکام کششی را افزایش می‌دهد.

- کلردار کردن مقاومت خستگی نمونه را به دلیل ایجاد ترکهای سطحی در مقیاس میکرون کاهش می‌دهد.

- کلردار کردن سطح آمیزه‌های NR/CR تا زمان کلردار کردن ۵ min (عمق کلردار کردن ۱۰) ضریب اصطکاک سطح لاستیک را به دلیل کاهش چسبندگی کاهش می‌دهد، پس از آن به دلیل افزایش ناهمواری سطح ضریب اصطکاک زیاد می‌شود.

مراجع

1. Persson B.N.J., Sliding Friction, *Surface Sci. Rep*., **33**, 83-119, 1999.
2. Uchiyama Y., Fundamentals of Rubber Friction-slip and Non Slip Properties, *Int. Polym. Sci. Technol*., **25**, 48-51, 1998.
3. Chang S.C. and Lin H.P., Chaos Attitude Motion and Chaos Control in an Automotive Wiper System, *J. Solid Struct.,* **41**, 3491-3504, 20004.
4. Kogure Y., Improvement of Surface Condition and Properties of Vulcanized Rubber, *Int. Polym. Sci. Technol*., **20**, 1-7, 1993.
5. Theodore A.N., Samus M.A. and Killgoar P.C., Environmentally Durable Elastomer Materials for Windshield Wiper, *Ind. Eng. Chem. Res.,* **31**, 2759-2764, 1992.
6. Majumder P.S. and Bhowmick A.K., Friction Behavior of Electron Beam Modified Ethylene-Propylene Diene Monomer Rubber Surface, *Wear*, **221**, 15-23, 1998.
7. Extrand C.W. and Gent A.N., Contact Angle and Spectroscopic Studies of Chlorinated and Unchlorinated Natural Rubber Surfaces, *Rubber Chem. Technol*., **61**, 688-697, 1988.
8. Martinez J.M., Fernandez J.C., Huerta F. and OrGiles-Barcelo A.C., Effect of Different Surface Modifications on the Adhesion of Vulcanized SBR, *Rubber Chem. Technol*., **64**, 510-520, 1991.
9. Eskina M.V., Khachaturaov A.S., Krentsel L.B. and Litmanovich A.D., On the Structure of Chlorinated NR: ^{1}H- and ^{13}C-NMR Data, *Eur. Polym. J*., **26**, 181-188, 1990.
10. Persson. B.N.J., On Theory of Rubber Friction, *Surface Sci*., **401**, 445-454, 1998.
11. Wade N., Inoue A., Kurita Y., Nakajima M., Nojima Y., Okubo K., Kawasaki I. and Jonen H., Study of the Friction Behavior and Friction Test Methods of Rubber Specimens, *Nippon Gomu Kyokaishi,* 430, 1996.

www.SID.ir