

Failure Optimization and Curing Properties of a Passenger Tire Tread Compound

M. Shiva*¹, H. Atashi²

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 29 June 2009, accepted 10 August 2010

ABSTRACT

The blending of NR and BR rubber blend with N330 carbon black is studied on curing behavior and the physico-mechanical properties of a SBR rubber based tire tread compound containing N234 carbon black. The effect of sulphur and accelerator contents on different properties of rubber compound is also tested with a wide range of curing agents. Partial substitution of SBR with NR shows significant improvement in cure characteristics, tear resistance, crack growth, resilience and abrasion without much changes in its hardness, dispersion and tensile properties. Partial substituted BR delivers the same results except a considerable increase in the rate of crack growth. A partial substitution of N234 with N330 has a relatively negative effect on the abrasion and tear resistance, but decreases the crack growth rate. The crack growth rate increases with increased level of sulphur and accelerator and the abrasion decreases at certain level of curing agent, although it increases thereafter (crosslink density). The tensile and tear resistance increase first and then decrease with further increase of crosslink density. The study on the governing mechanisms shows that beside rubber chains induced crystallinity, the rubber chain mobility dominates the crack growth rate, while a competition exists between this mechanism and reinforcement mechanism for other failed properties. Finally, an optimized formulation based on SBR/BR/NR and N234/N330 with optimum crosslink density and sulphur/accelerator ratio has been calculated.

Key Words:

statistical experimental
design, modeling,
optimizing,
tear resistance,
crack growth rate

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: mehdi.shiva@gmail.com

بهینه سازی خواص شکست و رفتار پخت آمیزه رویه تایر سواری

مهدی شیوا*^۱، حسین آتشی^۲

۱- بیرجند، دانشگاه آزاد اسلامی، گروه مهندسی شیمی و واحد تحقیقات کویر تایر، صندوق پستی ۵۱۸

۲- زاهدان، دانشگاه سیستان و بلوچستان، گروه مهندسی شیمی، صندوق پستی ۹۸-۱۶۴۱۶۱

دریافت: ۸۸/۴/۸، پذیرش: ۸۹/۵/۱۹

چکیده

اثر آمیخته سازی با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی ان و آمیخته سازی با دوده N330 بر رفتار پخت و خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه رویه تایر بر پایه کائوچوی SBR و دوده N234 بررسی شده است. هم چنین، اثر مقدار گوگرد و شتاب دهنده بر خواص مختلف آمیزه لاستیکی در بازه گسترده مقادیر عوامل پخت مطالعه شد. جایگزینی بخشی از کائوچوی SBR با کائوچوی طبیعی بهبود قابل توجه مقاومت پارگی، رشد ترک، گرمزایی، خواص پخت و سایش را به دنبال داشت بدون آن که سختی، پراکنش و استحکام کششی تغییر محسوسی کند. جایگزینی با کائوچوی بوتادی ان نیز همین روند را به همراه داشت، بجز این که سرعت رشد ترک افزایش قابل توجهی نشان داد. جایگزینی بخشی از دوده N234 با دوده N330 باعث افت اندک در سایش و مقاومت پارگی شد. اما، سرعت رشد ترک را کاهش داد. سرعت رشد ترک با افزایش مقدار گوگرد و شتاب دهنده افزایش و مقدار سایش ابتدا کاهش و سپس افزایش نشان داد. استحکام کششی و مقاومت پارگی نیز ابتدا روند افزایشی با چگالی اتصالات عرضی نشان دادند و سپس با افزایش بیشتر دچار افت شدند. مطالعه ساز و کارهای حاکم نشان داد، در کنار ساز و کار بلورینگی القایی زنجیرهای لاستیک، ساز و کار قابلیت تحرک زنجیرها بر رشد ترک حاکمیت دارد. حال آن که برای سایر خواص شکست، رقابتی بین این ساز و کار با ساز و کار تقویت مشهود است. در نهایت فرمول بندی بهینه بر پایه آمیخته سه تایی لاستیک SBR/BR/NR و دوتایی دوده N234/N330 محاسبه شد که در آن سطح چگالی اتصالات عرضی و نسبت گوگرد به شتاب دهنده بهینه شده است.

واژه های کلیدی

طرح آزمون آماری،

مدل سازی، بهینه سازی،

مقاومت پارگی،

سرعت رشد ترک

* مسئول مکاتبات، پیام نگار:

mehdi.shiva@gmail.com

مقدمه

طرح آزمون آماری مجموعه‌ای از آزمایش‌های الگودار در مسیری است که پاسخ‌های واضحی به مسائل ناشناخته می‌دهد. اهداف آزمایش‌های آماری را می‌توان به دو مقوله توضیح (و شناخت) رفتارها و پیش‌بینی (و بهینه‌سازی) رفتارها دسته‌بندی کرد. طرح‌های آماری غربالی (screening designs) به طور عمومی در مراحل اولیه مطالعات استفاده می‌شوند تا مجموعه متغیرهای کنترل‌کننده تغییرات مشخص شود. تحلیل داده برای این طرح‌ها می‌تواند با تحلیل برازش خطی چندگانه و منحنی‌های مربوط (منحنی‌های آثار اصلی، برهم‌کنش و پارتو) انجام شود.

در مواردی که به بیش از دو سطح برای متغیرها نیاز باشد، طرح‌های فاکتوریل مخلوط (mixed-level factorial designs) و تاگوچی استفاده می‌شود. طرح‌های آماری مشروح بیشتر برای توصیف رفتارها تا پیش‌بینی رفتارها استفاده می‌شوند. هرچند می‌توان برای هر طراحی یک مدل ریاضی برازش کرد، اما این مدل‌ها فاقد جمله توان دوم (quadratic term) هستند.

به کمک طرح‌های پاسخ سطح امکان برازش داده‌ها به کمک یک مدل درجه دوم وجود دارد. به این ترتیب، می‌توان رفتارها را پیش‌بینی و بهینه‌سازی کرد. این مقوله در مراجع علمی بسیاری در حوزه الاستومرها و آمیزه‌کاری لاستیک بررسی شده است [۱]. در این مراجع به طور عمده از منحنی‌های سطح پاسخ و Contour برای نمایش، پیش‌بینی و بهینه‌سازی رفتارها استفاده شده است.

به عنوان مثال می‌توان به پژوهش Kukreja [۲] اشاره کرد که در آن آثار افزودن روغن گیاهی و دوده در آمیزه NR/BR به کمک منحنی‌های Contour مورد مطالعه قرار گرفته است. هم‌چنین به تازگی اثر افزودن سیلیکا، تغییر نسبت کائوچو و تغییر مقدار گوگرد بر خواص فیزیکی مکانیکی آمیزه رویه تاپر باری در قالب یک طرح آزمایش Box-behnen به کمک منحنی‌های پاسخ سطح مورد مطالعه قرار گرفته است [۳].

اما کاربرد اصلی روش سطح پاسخ در آمیزه‌کاری لاستیک یافتن فرمول‌بندی است که در آن بهترین موازنه خواص برقرار باشد. این کار توسط چند پژوهشگر برای آمیزه رویه تاپرانجام شده است. Weissert و Cundiff رویه تاپر باری را با مطالعه آثار دوده، روغن، روی اکسید، استتاریک اسید، گوگرد و شتاب‌دهنده بهینه کردند [۴].

در باره طراحی آمیزه رویه تاپر، از عوامل مهمی که امروزه مورد توجه ویژه قرار گرفته است، افزایش سرعت پخت (کاهش زمان پخت) آمیزه در کنار حفظ خواص آن است. عامل محدودکننده پخت آمیزه لاستیکی، ضریب رسانایی گرمایی کم آن است [۵، ۶]. در تاپر، ناحیه رویه

بیشترین ضخامت را دارد و معمولاً زمان مورد نیاز برای پخت ناحیه مغز رویه به عنوان زمان کلی دوره پخت محسوب می‌شود.

یکی از روش‌های کاهش زمان دوره پخت، افزایش سرعت پخت آمیزه لاستیکی با افزایش مقادیر گوگرد و شتاب‌دهنده است. این امر افزایش چگالی اتصالات عرضی را نیز در پی دارد که بر خواص فیزیکی - مکانیکی و به ویژه خواص شکست اثرگذار است [۷-۱۵]. نحوه اثر نوع و چگالی اتصالات عرضی بر خواص مختلف آمیزه لاستیکی و ساز و کارهای حاکم بر رفتارها برای آمیزه رویه تاپر باری بر پایه کائوچوی NR/BR مطالعه شده است [۱۱-۱۴]. در این مطالعات اشاره شده که عامل محدودکننده مقدار گوگرد و شتاب‌دهنده، افزایش بیش از حد چگالی اتصالات عرضی است که قابلیت زنجیرهای لاستیک را برای دفع تنش کاهش داده و اثر منفی بر خواص شکست دارد.

درباره اثر نوع اتصالات عرضی بر خواص فیزیکی - مکانیکی و به ویژه مقاومت پارگی و رشد ترک، مطالعات جدید نشان می‌دهد، در چگالی اتصالات عرضی کم، پیوندهای تک‌گوگردی عملکرد بهتری دارند. زیرا، در این ناحیه وجود پیوندهای قوی ضروری است [۱۲، ۱۳]. اما در چگالی اتصالات عرضی زیاد، فرایندهای اتلافی نقش مهم‌تری ایفا می‌کنند. وجود پیوندهای چندگوگردی که قابلیت انعطاف‌پذیری بیشتر و نیز قابلیت شکسته شدن و تشکیل مجدد در فرایندهای تکراری را دارند، عملکرد بهتری نشان می‌دهند [۱۳، ۱۵]. برای فرمول‌بندی آمیزه رویه تاپر با چگالی اتصالات متوسط، به احتمال زیاد، برهم‌کنش این ساز و کارها باعث کم‌رنگ شدن اثر نسبت گوگرد به شتاب‌دهنده می‌شود. بنابراین، یکی از راه‌های افزایش سرعت پخت آمیزه لاستیکی در کنار حفظ خواص آن می‌تواند تغییر نسبت گوگرد به شتاب‌دهنده باشد.

هم‌چنین، آمیخته‌سازی با سایر کائوچوها می‌تواند راهی برای دست‌یابی به اهداف مدنظر باشد. استفاده از کائوچوهایی نظیر کائوچوی طبیعی با قابلیت بلورینگی زیرکشش زیاد و کائوچوی سیس BR می‌تواند ساز و کارهای حاکم بر خواص شکست را تغییر داده و برای هدف افزایش سرعت پخت رویه تاپر نیز مفید باشد.

در این مطالعه به کمک طراحی آزمایش، مدل‌سازی و بهینه‌سازی آماری برای یک آمیزه شاهد رویه تاپر سواری بر پایه SBR، اثر آمیخته‌سازی با کائوچو، آمیخته‌سازی با دوده و تغییر مقدار گوگرد و شتاب‌دهنده بر خواص پخت و خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه بررسی شده است. هم‌چنین، ساز و کارهای حاکم بر خواص شکست به طور جامع مطالعه شده است.

تجربی

مواد

مواد استفاده شده در این پژوهش، مواد معمول به کار رفته در فرمول بندی آمیزه رویه رادیال سواری بود که در جدول ۱ ارائه شده است.

دستگاه‌ها

مخلوط کن آزمایشگاهی ۲ لیتری ساخت شرکت پومینی ایتالیا، 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 ریومتر ODR ساخت شرکت Alpha انگلیس به منظور تعیین زمان پخت و خواص ریومتری آمیزه‌ها به کار گرفته شد. به منظور آزمون خواص نهایی از دستگاه‌های زیر کمک گرفته شده است: دینامومتر ساخت Hounsfield، تریپسومتر دانلوپ ساخت شرکت Wallace، سایش سنج Zwicک، سختی سنج، دستگاه رشد ترک دی متیا و دستگاه پراکنده ساز.

روش‌ها

تهیه آمیزه

فرمول بندی شاهد مورد استفاده، شامل ۱۰۰ قسمت وزنی کائوچوی

مصنوعی SBR1712، ۶۵ قسمت وزنی دوده N234 و ۹ قسمت وزنی روغن بود. از سامانه شامل روی اکسید (۴/۴ قسمت وزنی)، استتاریک اسید (۱/۵ قسمت وزنی)، گوگرد معمولی (۱/۷ قسمت وزنی) و شتاب دهنده سولفونامیدی CBS (۱/۲ قسمت وزنی) و PVI (۰/۱۱ قسمت وزنی) استفاده شد.

دو مجموعه فرمول بندی مورد استفاده در جدول‌های ۲ و ۳ ارائه شده است (مجموعه‌های T و K). فرمول بندی مجموعه اول (مجموعه M) بر اساس طراحی آزمایش تاگوشی است که در نرم افزار MINITAB و برای سه متغیر کائوچوی طبیعی، کائوچوی بوتادی ان و دوده N330 در سه سطح به شرح زیر انجام شده است:

- کائوچوی طبیعی: ۰، ۱۵ و ۲۰،

- کائوچوی سیس بوتادی ان: ۰، ۱۵ و ۲۰ و

- دوده N330: ۱۵ و ۳۰.

مجموع کائوچو در همه فرمول بندی‌ها ثابت و برابر ۱۰۰ قسمت وزنی و مجموع کل پرکننده نیز ۶۵ قسمت وزنی بود. عوامل پخت در مجموعه T بدون تغییر باقی ماندند.

هم چنین، به دلیل روغن موجود در کائوچوی SBR1712، در فرمول بندی‌های جایگزینی، به ازای هر ۱۰ قسمت وزنی جایگزینی کائوچوی SBR1712 با کائوچوی NR (یا بوتادی ان)، ۲ قسمت وزنی به مقدار روغن آروماتیک اضافه شد تا متغیر اضافی جزء لاستیکی حذف شود.

جدول ۱ - مواد مورد استفاده در فرمول بندی.

مشخصات	شرکت سازنده	ماده اولیه
PRI=۵۹/۹، چگالی ۰/۹۱، گرانروی مونی ۸۸	ماروب مالزی	کائوچوی طبیعی
چگالی ۰/۹۰۸، گرانروی مونی ۴۵	پتروشیمی اراک	کائوچوی بوتادی ان
چگالی ۰/۹۵۴، گرانروی مونی ۴۸	پتروشیمی بندر امام	کائوچوی استیرن - بوتادی ان
چگالی ۱/۷۸، pH=۸، عدد جذب یدی ۱۲۲/۵، عدد DBP ۱۲۰/۳	DC Chem. کره جنوبی	دوده N234
چگالی ۱/۸، pH=۸/۶۸، عدد جذب یدی ۸۱/۷، عدد DBP ۱۰۷/۴	کربن اهواز	دوده N330
-	-	روغن آروماتیک
-	پارس اکسید	روی اکسید
-	Minco مالزی	استتاریک اسید
-	Bayer آلمان	محافظت کننده‌ها
-	تابان پودر اصفهان	گوگرد معمولی
-	Neocil هند	شتاب دهنده CBS
-	Neocil هند	بازدارنده PVI

جدول ۲- فرمول بندی و نتایج، طراحی آزمایش تاگوچی، مطالعه اثر آمیخته سازی بر خواص مختلف آمیزه رویه تایر.

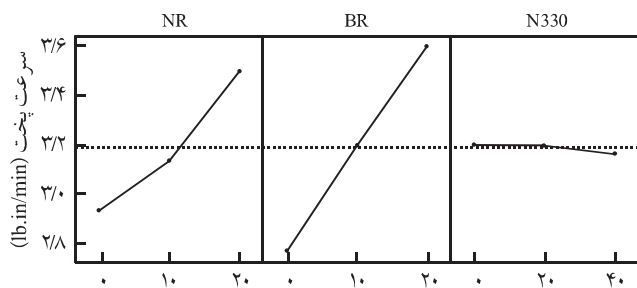
خواص ریومتری در دمای ۱۴۵°C					فرمول بندی			کد فرمول بندی	
سرعت پخت (lb.in/min)	زمان پخت بهینه (min)	زمان ایمنی (min)	گشتاور اختلاف (lb.in)	گشتاور بیشینه (lb.in)	N330	BR	NR		
۲/۵	۲۸/۱۶	۱۵/۰۴	۲۳/۱۱	۳۰/۵۳	۰	۰	۰	T1	
۲/۹	۲۷/۵۱	۱۵/۲۴	۲۲/۹۹	۳۰/۰۱	۱۵	۱۰	۰	T2	
۳/۴	۲۶/۴۸	۱۵	۲۴/۸۶	۳۱/۸۸	۳۰	۲۰	۰	T3	
۲/۸	۲۶/۵۸	۱۴/۰۲	۲۴/۳۳	۳۱/۸۳	۱۵	۰	۱۰	T4	
۳/۱	۲۶/۵۲	۱۴/۵۳	۲۴/۶۵	۳۱/۵۳	۳۰	۱۰	۱۰	T5	
۳/۵	۲۶/۳۳	۱۴/۵۲	۲۵/۵۶	۳۳/۳۵	۰	۲۰	۱۰	T6	
۳	۲۶/۳۹	۱۴/۱۵	۲۵/۱۵	۳۲/۰۸	۳۰	۰	۲۰	T7	
۳/۶	۲۵/۳	۱۳/۴۱	۲۷/۰۳	۳۵/۰۷	۰	۱۰	۲۰	T8	
۳/۹	۲۵/۳	۱۴/۴۲	۲۶/۶۶	۳۳/۷۷	۱۵	۲۰	۲۰	T9	
خواص فیزیکی و مکانیکی									
شاخص پراکنش	جهنگی (%)	سختی (shore A)	سرعت رشد ترک (mm/kcycle)	مقاومت پارگی (kN/m)	سایش (mm ^۳)	مدول ۲۰۰٪ (MPa)	ازدیاد طول (%)	استحکام کششی (MPa)	کد فرمول بندی
۷	۱۴/۰	۶۹	۲/۸۷	۳۰/۶	۱۲۷/۶	۱۷۹	۴۲۰/۶	۱۸	T1
۷	۱۶/۵	۶۹	۳/۲۲	۳۰/۵	۱۱۴/۰۳	۱۷۸	۴۱۵/۶	۱۷/۷	T2
۶	۱۹/۰	۶۶	۳/۶	۳۷/۹	۱۰۹/۰۳	۱۲۷	۳۷۷/۸	۱۶/۶	T3
۶	۱۵/۸	۶۸	۲/۸۲	۳۷/۴	۱۲۲/۱	۱۷۹	۴۰/۷۸	۱۷/۱	T4
۶	۱۸/۵	۶۷	۲/۶۷	۳۶/۵	۱۱۷/۶	۱۷۸	۳۸۸	۱۶/۴	T5
۶	۱۷/۰	۶۶	۳/۱	۴۹/۶	۹۷/۸	۱۱	۴۲۵/۹	۱۷/۴	T6
۶	۱۷/۰	۶۷	۲/۱۳	۵۴/۱	۱۱۹/۷	۱۲/۳	۳۹۶/۹	۱۷/۴	T7
۷	۱۷/۰	۶۹	۳/۲	۶۹	۱۰۹/۳۳	۱۷۵	۴۰۰/۵	۱۶/۷	T8
۶	۱۹/۴	۶۶	۲/۸۱	۷۳/۸	۹۸/۳	۱۰/۹	۴۱۴/۱	۱۶/۷	T9

و در شرایط ثابت (دور چرخنده ۴۰ rpm و زمان اختلاط کل ۴ min) تهیه شدند. روال اختلاط مواد برای تمام آمیزه‌ها یکسان بود. هنگام استفاده از آمیخته، کائوچوها هم‌زمان و در ابتدای دوره اختلاط به همراه مواد شیمیایی به مخلوط کن اضافه شده و سپس دوده (ها) و پس از آن روغن به چرخه اختلاط اضافه شد. در مرحله نهایی، عوامل پخت روی آسیاب دوغلتکی و در شرایط ثابت به آمیزه‌ها اضافه شده است. گوگرد و شتاب‌دهنده‌ها هم‌زمان به چرخه اختلاط افزوده شدند. نمونه‌های نهایی در دمای ۱۴۵°C و با توجه به زمان پخت بهینه به دست آمده از

مجموعه دوم فرمول بندی‌ها، مجموعه K (جدول ۳) با هدف مدل‌سازی و بهینه‌سازی سامانه پخت طراحی شده‌اند. یکی از فرمول بندی‌های مرحله اول بر پایه SBR/NR/BR انتخاب شد و برای این فرمول بندی، تأخیرانداز PVI حذف شد که علت آن در ادامه آمده است. سپس، از طراحی فاکتوریل کامل استفاده و مقادیر گوگرد و شتاب‌دهنده در ۴ سطح ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ انتخاب شده است. فرمول بندی بر اساس طرح آزمایش در جدول ۳ ارائه شده است. تمام آمیزه‌های فرمول بندی مجموعه اول در مخلوط کن آزمایشگاهی

جدول ۳- فرمول بندی و نتایج ریومتری در دمای ۱۴۵°C برای بهینه سازی سامانه پخت (مجموعه K).

خواص ریومتری در دمای ۱۴۵°C						فرمول بندی			کد فرمول بندی
سرعت پخت (lb.in/min)	زمان ایمنی (min)	گشتاور اختلاف (lb.in)	گشتاور بیشینه (lb.in)	گشتاور کمینه (lb.in)	زمان پخت بهینه (min)	مقدار گوگرد (phr)	مقدار CBS (phr)	مقدار پیمانده اصلی مصرفی	
۱۷/۶	۱۰/۰۲	۳۵/۷۶	۴۴/۲۲	۸/۴۶	۱۶/۲۱	۲	۲	۱۷۰	K1
۴/۱	۱۷/۱۹	۳۷/۰۴	۴۰/۰۷	۹/۰۳	۲۴/۵۱	۲	۱	۱۷۰	K2
۶/۱	۱۲/۲۱	۲۶/۱۱	۳۵/۱۵	۹/۰۴	۲۰/۱	۱	۲	۱۷۰	K3
۴/۲	۱۳/۰۳	۲۳/۹۶	۳۳/۰۸	۹/۱۲	۲۳/۲۷	۱	۷۵	۱۷۰	K4
۳/۶	۱۲/۲۸	۲۷/۵۲	۳۶/۳۹	۸/۸۷	۲۵/۴۷	۷۵	۱	۱۷۰	K5
۷/۷	۱۰/۴۹	۳۳/۵۶	۴۲/۴۲	۸/۸۵	۱۹/۱۶	۲	۷۵	۱۷۰	K6
۶/۳	۱۲/۲۱	۲۶/۵۴	۳۵/۴۶	۸/۹۱	۱۹/۵۶	۱	۲	۱۷۰	K7
۰/۴	۲۵/۰۶	۵/۴۳	۱۴/۴	۸/۹۷	۳۷/۰۹	۰/۵	۰/۵	۱۷۰	K8
۱۷/۳	۱۰/۱۲	۳۵/۶۷	۴۳/۸۱	۸/۱۴	۱۶/۲۵	۲	۲	۱۷۰	K9
۲/۳	۱۴/۵۶	۱۸/۰۷	۲۶/۷۴	۸/۶۷	۲۶/۴۲	۰/۵	۲	۱۷۰	K10
۰/۴	۲۴/۲۳	۵/۵۳	۱۴/۲۳	۸/۷	۳۷/۰۶	۰/۵	۰/۵	۱۷۰	K11
۱	۱۷/۰۹	۱۳/۱۸	۲۷/۲۱	۸/۰۳	۳۳/۰۸	۰/۵	۱	۱۷۰	K12
۷/۱	۱۴/۳۶	۱۸/۷	۲۷/۸۴	۹/۱۴	۳۴/۰۴	۷۵	۰/۵	۱۷۰	K13
۷/۲	۱۳/۵۵	۱۹/۸۲	۲۸/۶۲	۸/۸	۳۳/۲۹	۷۵	۰/۵	۱۷۰	K14
۲/۶	۱۳/۳۹	۲۲/۳۷	۳/۷۱	۸/۷۳	۲۷/۵۳	۱	۱	۱۷۰	K15
۴/۳	۱۳/۰۴	۲۴/۸۸	۳۳/۸۲	۸/۹۳	۲۳/۲۶	۱	۷۵	۱۷۰	K16
۹/۱	۱۷/۰۹	۳۷/۷۸	۴۰/۲۸	۸/۵	۱۸/۲۱	۷۵	۲	۱۷۰	K17
۷/۶	۱۲/۵۶	۲۲/۸۲	۳۷/۸۲	۹	۳۲/۵۵	۲	۰/۵	۱۷۰	K18
۲/۵	۱۵/۱۲	۱۸/۰۵	۲۶/۸۶	۸/۸۱	۲۶/۲۳	۰/۵	۲	۱۷۰	K19
۴/۳	۱۷/۳۱	۳۰/۸۳	۳۹/۸۴	۹/۰۱	۲۴/۱	۲	۱	۱۷۰	K20
۷/۵	۱۶/۲۸	۱۴/۷۶	۲۳/۷۳	۸/۹۷	۳۰/۲۹	۰/۵	۷۵	۱۷۰	K21
۳/۵	۱۲/۴۸	۲۶/۸۵	۳۵/۳	۸/۴۵	۲۶/۳۶	۷۵	۱	۱۷۰	K22
۰/۸	۱۷/۵۱	۱۲/۷۲	۲۷/۶۶	۸/۹۳	۳۵/۲۹	۱	۰/۵	۱۷۰	K23
۷/۶	۱۶/۳۸	۱۵/۳۷	۲۴/۳۱	۸/۹۴	۳۰/۵	۰/۵	۷۵	۱۷۰	K24
۱	۱۷/۰۹	۱۳/۱۸	۲۷/۲۱	۸/۰۳	۳۳/۰۸	۰/۵	۱	۱۷۰	K25
۸/۱	۱۰/۵۹	۳۲/۳۳	۴۰/۰۷	۷/۷۳	۱۷/۵۹	۲	۷۵	۱۷۰	K26
۰/۸	۱۷/۵۱	۱۲/۷۲	۲۷/۶۶	۸/۹۳	۳۵/۲۹	۱	۰/۵	۱۷۰	K27
۹/۵	۱۰/۵۱	۳۷/۹۸	۴۰/۶۵	۸/۶۷	۱۷/۳۷	۷۵	۲	۱۷۰	K28
۶/۸	۱۷/۴۲	۲۹/۵۸	۳۸/۴۸	۸/۹	۲۰/۲۳	۷۵	۷۵	۱۷۰	K29
۲/۳	۱۴	۲۰/۷۴	۲۹/۹۶	۹/۲۳	۲۸/۳۳	۱	۱	۱۷۰	K30
۶/۸	۱۷/۵۱	۳۰/۲۱	۳۷/۸۷	۷/۶۶	۲۰/۴۲	۷۵	۷۵	۱۷۰	K31
۷/۶	۱۲/۵۶	۲۲/۸۲	۳۷/۸۲	۹	۳۲/۵۵	۲	۰/۵	۱۷۰	K32

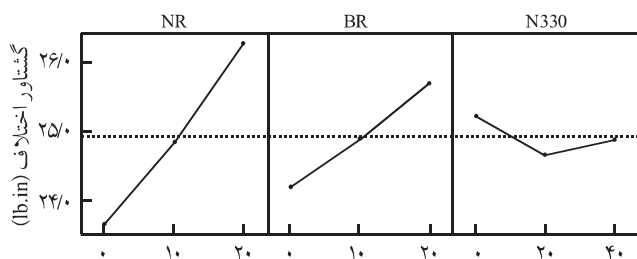


شکل ۱ - منحنی آثار اصلی - مطالعه هم‌زمان اثر جای‌گزینی بخشی از کائوچوی SBR1712 با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی‌ان و جای‌گزینی بخشی از دوده N234 با دوده N330 بر سرعت پخت آمیزه رویه تایر.

جای‌گزینی بخشی از دوده اصلی (N234) با دوده N330 باعث کاهش جزئی سرعت پخت و چگالی اتصالات عرضی شده است. با توجه به این که بازی بودن سطح این دو پرکننده با هم برابر است (pH=8)، افت اندک مشاهده شده در سرعت پخت و چگالی اتصالات عرضی را می‌توان به مساحت سطح کمتر دوده N330 در مقایسه با دوده N234 نسبت داد.

خواص فیزیکی - مکانیکی و نقصی

با توجه به داده‌های ارائه شده در جدول ۴ می‌توان گفت، جای‌گزینی‌های انجام شده اثر قابل توجهی بر استحکام کششی، شاخص پراکنش و تا حدودی سختی آمیزه‌ها ندارند. هرچند به نظر می‌رسد، شاخص پراکنش و نیز سختی آمیزه‌ها به هنگام آمیخته‌سازی اندکی کاهش یافته است. اما، تغییرات قابل توجهی در مقادیر جهندگی، مقاومت پارگی، سرعت رشد ترک دی‌متیا و مقاومت سایشی مشاهده می‌شود. این تغییرات در



شکل ۲ - منحنی آثار اصلی - مطالعه هم‌زمان اثر جای‌گزینی بخشی از کائوچوی SBR1712 با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی‌ان و جای‌گزینی بخشی از دوده N234 با دوده N330 بر گشتاور اختلاف آمیزه رویه تایر.

آزمون ریومتری پخت شدند. آزمون‌ها یک روز پس از پخت انجام شده است.

خواص اندازه‌گیری شده برای آمیزه‌ها عبارت بودند از: خواص ریومتری در دمای 145°C (زمان ایمنی، گشتاور بیشینه و گشتاور اختلاف، سرعت پخت و زمان پخت بهینه اندازه‌گیری با ریومتر ODR)، خواص کششی (استحکام کششی، ازدیاد طول تا پارگی و مدول ۳۰۰٪ اندازه‌گیری با دینامومتر)، خواص شکست (مقاومت پارگی با دینامومتر، مقاومت در برابر رشد ترک به کمک آزمونگر دی‌متیا و سایش به وسیله دستگاه سایش)، گرمایی (به طور غیرمستقیم با اندازه‌گیری جهندگی) و سختی (اندازه‌گیری با سختی‌سنج). آزمون‌های ریومتر، سختی، سایش، مقاومت پارگی و پراکنش به ترتیب مطابق استانداردهای ASTM D624, ISO 4649, ASTM D2240, ASTM D1349 و ISO11345 انجام شدند. برای اندازه‌گیری رشد ترک، سرعت رشد ترک در دستگاه دی‌متیا و با محاسبه شیب منحنی تغییرات مقدار رشد ترک در چرخه‌های مختلف گزارش شده است.

نتایج و بحث

نتایج ریومتری و خواص فیزیکی - مکانیکی برای فرمول‌بندی مجموعه اول (مجموعه T بر اساس طراحی آزمایش تاگوچی) در جدول ۲ و برای فرمول‌بندی مجموعه دوم (مجموعه K بر اساس طراحی آزمایش فاکتوریل کامل) در جدول‌های ۳ و ۴ ارائه شده است.

مطالعه اثر آمیخته‌سازی با کائوچوی طبیعی و بوتادی‌ان و دوده N330 (نتایج مجموعه K)

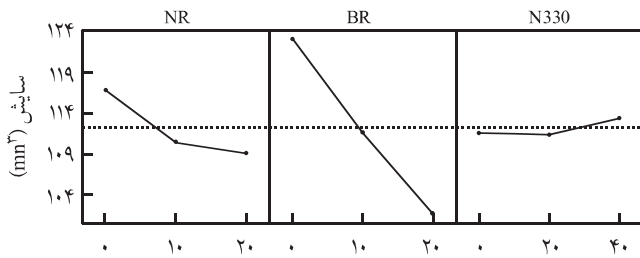
خواص پخت

اثر آمیخته‌سازی با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی‌ان بر سرعت پخت، زمان پخت بهینه و اختلاف گشتاور آمیزه‌ها در شکل‌های ۱ تا ۳ ارائه شده است. مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کائوچوی طبیعی و هم‌چنین کائوچوی بوتادی‌ان، سرعت پخت (شکل ۱) و گشتاور اختلاف (شکل ۲) افزایش و زمان پخت بهینه (شکل ۳) کاهش قابل ملاحظه‌ای یافته است.

بنابراین، آمیخته‌سازی کائوچوی SBR1712 با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی‌ان بهبود رفتار پخت گوگردی را به دنبال دارد. بهبود مشاهده شده را باید از نحوه اثر نوع کائوچو بر سینتیک پخت مورد بررسی قرار داد که این موضوع در حال حاضر در دست مطالعه است. مطالعه روند تغییرات شکل‌های ۱ تا ۳ برای دوده N330 نشان می‌دهد،

جدول ۴ - نتایج خواص فیزیکی - مکانیکی آمیزه های مجموعه K (بهبودسازی سامانه پخت).

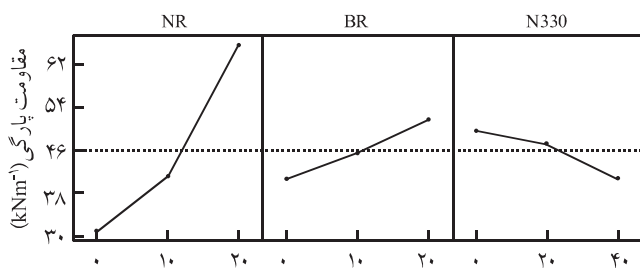
کد آمیزه	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول (%)	مدول ۲۰۰٪ (MPa)	سایش (mm ³)	مقاومت پارگی (kN/m)	سرعت رشد ترک (mm/kcycle)	سختی (shore A)	جهنگی (%)
K1	۱۳/۴	۲۲۸/۶	۱۷۵	۱۱۱/۶	۶۴/۲	۴/۰۳	۷۳	۲۰/۵
K2	۱۶/۷	۳۲۹/۱	۹۳	۹۷/۳	۴۹/۲	۴/۴۵	۷۱	۱۹/۸
K3	۱۷	۴۰۷/۳	۷/۲	۹۱/۶	۴۷/۸	۴/۰۶	۶۷	۱۸
K4	۱۶/۱	۴۲۷/۴	۶/۴	۸۸۷	۶۲/۵	۳/۰۳	۶۶	۱۷/۲۵
K5	۱۸/۲	۴۰۹/۵	۷/۷	۱۰۷/۶	۶۳/۸	۴/۱۵	۷۰	۱۸/۵
K6	۱۶/۲	۲۸۹/۲	۱۰/۴	۹۴/۴	۵۴/۶	۴/۱۲	۷۳	۲۰/۹
K7	۱۶/۵	۳۹۴	۶/۹	۸۵/۸	۵۲/۶	۴/۵۴	۷۰	۱۸
K8	۷/۵	۷۱۷/۸	۷/۹	۱۱۱/۶	۳۰/۱	۷/۴۴	۵۵	۱۰/۵
K9	۱۳/۸	۲۳۶	۱۷/۳	۹۷/۳	۶۴/۵	۴/۷۱	۷۴	۲۰
K10	۱۶/۹	۵۷۸/۱	۴/۴	۸۵/۸	۵۲/۴	۷/۷۹	۶۴	۱۵/۶
K11	۷/۷	۷۵۸/۹	۷/۹	۱۱۱/۵	۲۴/۱	۷/۴۳	۵۵	۱۲
K12	۱۴/۱	۶۷۸/۴	۳/۱	۸۸	۵۳/۶	۷/۳	۵۶	۱۴/۵
K13	۱۷/۵	۵۴۲	۵/۱	۱۰۷/۶	۵۵/۶	۲/۱۵	۶۸	۱۷/۲۵
K14	۱۷/۲	۵۰۶/۸	۵/۳	۱۰۹/۴	۵۷/۸	۲/۴۷	۶۷	۱۴/۴
K15	۱۷/۳	۴۸۲/۱	۵/۸	۸۸۷	۶۷/۳	۲/۲۳	۶۷	۱۷/۸
K16	۱۶/۷	۴۲۵/۲	۶/۳	۸۳	۵۹/۴	۲/۷۹	۶۷	۱۸/۴
K17	۱۳/۸	۲۷۹/۲	۹/۳	۸۵/۸	۶۴/۱	۳/۷۸	۷۰	۲۰/۷
K18	۱۷/۶	۴۲۹/۱	۶/۹	۱۰۸۷	۶۵/۹	۳/۳۹	۶۵	۱۷/۹
K19	۱۵/۷	۵۴۲/۷	۴/۵	۸۸۷	۵۱/۹	۷/۴۹	۶۴	۱۶/۲۵
K20	۱۴/۴	۲۸۳/۴	۹/۲	۱۰۵/۹	۵۸/۱	۳/۸۶	۷۱	۱۹/۲۵
K21	۱۴/۴	۵۶۵/۸	۴/۱	۸۰/۱	۵۶/۹	۷/۱	۶۲	۱۴/۵
K22	۱۵/۹	۳۷۰/۸	۷/۶	۹۷/۳	۵۹/۵	۳/۶۴	۶۹	۱۸/۹
K23	۱۴/۸	۶۳۳/۱	۳/۸	۸۷/۳	۵۵/۹	۷/۸۶	۶۶	۱۷
K24	۱۴/۳	۵۹۰/۹	۳/۹	۷/۵	۵۶/۲	۷/۴۲	۶۲	۱۵/۲۵
K25	۱۴/۱	۶۷۸/۴	۳/۱	۸۸	۵۳/۶	۷/۳	۵۶	۱۴/۵
K26	۱۵/۹	۲۹۶/۶	۹/۸	۹۴/۴	۶۳/۹	۴/۳	۶۸	۲۱
K27	۱۴/۸	۶۳۳/۱	۳/۸	۸۷/۳	۵۵/۹	۷/۸۶	۶۶	۱۷
K28	۱۳/۴	۲۶۰/۸	۹/۷	۱۱۱/۶	۶۷/۸	۴/۹	۷۰	۲۰/۴
K29	۱۷/۳	۳۵۷	۸/۵	۱۰۸۷	۶۷/۲	۴/۱۲	۷۰	۲۰/۲
K30	۱۶/۹	۵۰۲/۳	۵/۴	۸۸۷	۶۷/۱	۲/۳	۶۷	۱۷/۷
K31	۱۷/۴	۳۶۲/۱	۸/۲	۸۰/۱	۶۰/۵	۵	۶۹	۲۰/۸
K32	۱۷/۶	۴۲۹/۱	۶/۹	۱۰۸۷	۶۵/۹	۳/۳۹	۶۵	۱۷/۹



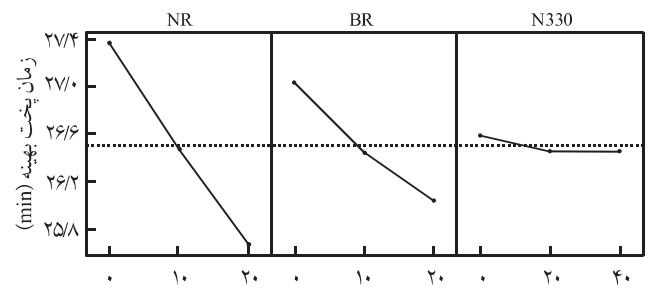
شکل ۵ - منحنی آثار اصلی - مطالعه هم زمان اثر جای گزینی بخشی از کائوچوی SBR1712 با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی ان و جای گزینی بخشی دوده N234 با دوده N330 بر سایش رویه تایلر.

حالت ساز و کار غالب است.

درباره مقاومت پارگی، جای گزینی کائوچوی طبیعی باعث بهبود مقاومت پارگی آمیزه‌ها (شکل ۶) شده است که این بهبود به ساز و کار بلورینگی القایی زنجیرهای کائوچوی طبیعی نسبت داده می‌شود. جای گزینی با کائوچوی بوتادی ان نیز اثر مثبتی را بر مقاومت پارگی نشان می‌دهد که مجدداً مربوط به قابلیت بلورینگی القایی زنجیرهای لاستیکی بوتادی ان با درجه سیس زیاد است. با توجه به این که قابلیت بلورینگی زیر تنش زنجیرهای کائوچوی طبیعی در مقایسه با کائوچوی مصنوعی سیس بوتادی ان بیشتر است، قابلیت بهبود مقاومت پارگی کائوچوی طبیعی نیز بیشتر است که این امر به طور مشخص با منحنی های آثار اصلی (شکل ۶) به تصویر کشیده شده است. با مشاهده تغییرات مقاومت پارگی با جای گزینی بخشی از دوده N234 با دوده N330 می‌توان دید که مقاومت پارگی با افزایش مقدار دوده N330 اندکی کاهش یافته است. این رفتار با نتایج مقاله پیشین مؤلفان [۱۱] متفاوت است. در آن جا مشاهده شد، در فرمول بندی رویه تایلر پایه کائوچوی NR/BR (نسبت ۶۵/۳۵)، جای گزینی بخشی از پرکننده



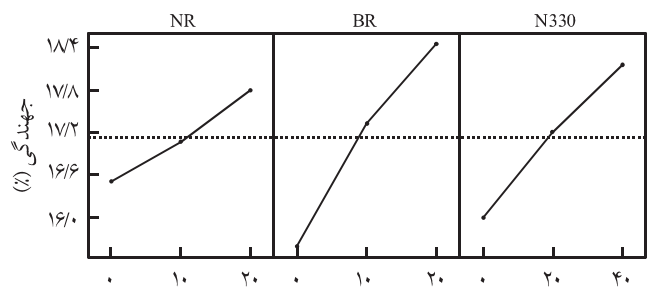
شکل ۶ - منحنی آثار اصلی - مطالعه هم زمان اثر جای گزینی بخشی از کائوچوی SBR1712 با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی ان و جای گزینی بخشی از دوده N234 با دوده N330 بر مقاومت پارگی آمیزه رویه تایلر.



شکل ۳ - منحنی آثار اصلی - مطالعه هم زمان اثر جای گزینی بخشی از کائوچوی SBR1712 با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی ان و جای گزینی بخشی از دوده N234 با دوده N330 بر زمان پخت آمیزه رویه تایلر.

شکل های آثار اصلی ۴ تا ۷ نشان داده شده است. افزایش جهندگی آمیزه‌ها (شکل ۴) هنگام آمیخته سازی با کائوچوی طبیعی و مصنوعی BR سیس را می‌توان به افزایش چگالی اتصالات عرضی و نیز ماهیت کشسان و غیراتلافی این دو کائوچو نسبت داد. با توجه به تغییرات جزئی شاخص پراکنش می‌توان گفت برهم کنش پلیمر - پرکننده اثر کمتری دارد. جای گزینی بخشی از دوده N234 با دوده N330 نیز باعث افزایش جهندگی شده که با توجه به اصول تقویت کنندگی و اختلاف اندازه ذره این دو پرکننده قابل انتظار است (برهم کنش کمتر دوده N330 با زنجیرهای لاستیکی در مقایسه با دوده N234).

درباره اثر آمیخته سازی کائوچو و نیز دوده بر خواص شکست مشاهده می‌شود، جای گزینی با کائوچوی بوتادی ان بهبود سایش را به دنبال دارد (شکل ۵). این بهبود به مقدار کمتری برای کائوچوی NR نیز مشاهده می‌شود. جای گزینی با دوده N330 افت محسوس مقاومت سایشی را نشان می‌دهد. این کاهش را می‌توان به برهم کنش کمتر دوده N330 با شبکه لاستیک در مقایسه با دوده N234 نسبت داد که در این



شکل ۴ - منحنی آثار اصلی - مطالعه هم زمان اثر جای گزینی بخشی از کائوچوی SBR1712 با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی ان و جای گزینی بخشی از دوده N234 با دوده N330 بر جهندگی آمیزه رویه تایلر.

همراه دارد، اما اثر آن بر مقاومت پارگی وابسته به سایر متغیرهای فرمول بندی آمیزه است.

با جمع بندی نتایج بخش اول می توان گفت، آمیخته سازی دوده N234 با N330 روی مقاومت پارگی و مقاومت سایشی اثر منفی و بر مقاومت رشد ترک اثر مثبت دارد. با توجه به این که این تغییرات در مجموع اندک است و هم چنین با توجه به ملاحظات اقتصادی (قیمت کمتر دوده N330) می توان بخشی از دوده N234 را با دوده N330 جایگزین کرد.

آمیخته سازی کائوچوی SBR با کائوچوی طبیعی و بوتادی ان بهبود جهندگی، مقاومت پارگی، سایش و افزایش سرعت پخت و کاهش زمان پخت بهینه را به دنبال دارد. اما، استفاده از کائوچوی بوتادی ان باعث افزایش سرعت رشد ترک شده است که باید مورد ملاحظه جدی قرار گیرد. با توجه به این که حصول مقاومت سایشی زیاد یکی از اهداف طراحی آمیزه رویه تایر است. لازم است، مقدار این کائوچو در آمیخته زیاد باشد. از طرفی، با توجه به ملاحظات قیمت تمام شده آمیزه نمی توان مقدار کائوچوی طبیعی را زیاد کرد. هم چنین مشاهده می شود، آمیخته سازی باعث افزایش چگالی اتصالات عرضی شده است و تغییر چگالی اتصالات عرضی می تواند شرایط بهینه مناسبی فراهم سازد. بنابراین، در ادامه این مطالعه آمیزه ای با نسبت NR/BR/NR برابر ۷۰/۲۰/۱۰ انتخاب و سامانه پخت آن بهینه شده است. مطالعه با طراحی آزمایش و در بازه گسترده ای از مقادیر گوگرد و شتاب دهنده انجام شده است تا اثر چگالی اتصالات عرضی بر خواص شکست و ساز و کارهای حاکم بر آن به طور دقیق و موشکافانه ای مطالعه شود.

مطالعه اثر گوگرد و شتاب دهنده

اثر چگالی اتصالات عرضی بر خواص مختلف و به ویژه خواص شکست آمیخته SBR/BR/NR به نسبت ۷۰/۲۰/۱۰ و آمیخته دوده N234/330 به نسبت ۵۰/۸۵ به کمک طراحی آزمایش و تحلیل آماری، مطالعه شده است.

فرمول بندی های طراحی شده و نتایج ریومتری آنها در دمای ۱۴۵°C در جدول ۳ ارائه شده است. خواص فیزیکی - مکانیکی در جدول ۴ مشاهده می شود. هم چنین، ضرایب برآزش غیرخطی محاسبه شده و داده های آماری لازم در جدول ۵ ارائه شده است. به کمک داده های آماری و منحنی های سطح پاسخ می توان رفتارها را به طور علمی مورد بررسی قرار داد.

رفتار پخت

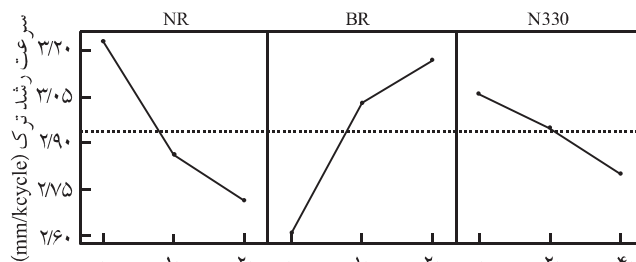
تحلیل آماری انجام شده در جدول ۵ نشان می دهد، گوگرد و

اصلی (N330)، با پرکننده با تقویت کنندگی کمتر (N660) بهبود مقاومت پارگی را به همراه داشت. این امر به ساز و کار قابلیت تحرک زنجیرهای لاستیک نسبت داده شد.

افزایش قابلیت تحرک زنجیرهای لاستیک باعث می شود، مقادیر بیشتری از انرژی کشسان ورودی به محل پیوندها به جای شکستن پیوندها از راه فرایندهای اتلافی (جابه جایی زنجیرها) مصرف شود. دوگانگی های مشاهده شده در رفتار مقاومت پارگی را می توان به رقابت بین دو ساز و کار تقویت کنندگی و قابلیت تحرک زنجیرهای لاستیکی نسبت داد که این ساز و کارها در مقالات پیشین مطالعه شده است [۱۶]. مشخص است که رفتار پارگی وابسته به ساز و کار غالب است [۱۶]. این ساز و کارها در ادامه نیز به طور تکمیلی مطالعه شده است.

در باره رشد ترک دی متیا با توجه به شکل ۷ می توان مشاهده کرد، کائوچوی طبیعی سرعت رشد ترک را کاهش می دهد. همان ساز و کار بلورینگی القایی زیر تنش نیز بر این رفتار حاکم است. اما، اثر کائوچوی بوتادی ان بر سرعت رشد ترک دی متیا بر عکس است. در واقع رفتار رشد ترک کائوچوی بوتادی ان با رفتار مقاومت پارگی آن کاملاً تفاوت دارد. به نظر می رسد، ماهیت به شدت غیراتلافی این کائوچو اثر بیشتری بر رفتار رشد ترک دی متیا داشته باشد [۱۶].

در باره جایگزینی دوده N330 نیز کاهش برهم کنش لاستیک - پرکننده باعث می شود، انرژی کشسان ورودی با جابه جایی زنجیرها به طور مؤثرتری مصرف شود و در نتیجه سرعت رشد ترک کاهش یابد. هم چنین، کاهش انرژی کشسان ورودی به محل پیوندها در مجاورت دوده N330 کمتر می شود [۱۶]. این نتیجه در توافق با نتایج مطالعات پیشین است. در مجموع می توان گفت، رشد ترک دی متیا در مقایسه با مقاومت پارگی به ساز و کار قابلیت تحرک زنجیرها حساس تر است. به عبارت دیگر، کاهش برهم کنش لاستیک - پرکننده بهبود رشد ترک را به



شکل ۷ - منحنی آثار اصلی - مطالعه هم زمان اثر جایگزینی بخشی از کائوچوی SBR1712 با کائوچوی طبیعی و کائوچوی بوتادی ان و جایگزینی بخشی از دوده N234 با دوده N330 بر سرعت رشد ترک آمیزه رویه تایر.

جدول ۵- ضرایب به دست آمده از رگرسیون خطی برای خواص مختلف (اعداد داخل پرانتز مقدار آماره P با سطح اطمینان ۹۵٪ است. مقادیر P کمتر از ۰/۰۵ نمایانگر اهمیت آماری این ضریب است).

ضرایب هم بستگی		ضرایب معادله*						خاصیت
R ₂ adj	R ₂	CBS*S (e)	S*S (d)	CBS*CBS (c)	S (b)	CBS (a)	ضریب ثابت (Y0)	
۹۲/۴	۹۳/۷	-۰/۲۰(۰/۳۸)	-۱/۷۳(۰)	-۰/۹۱۲(۰/۰۳)	۲/۷(۰)	۱/۴۲(۰)	۱۹/۱(۰)	جهنگی
۷۶/۳	۸۰/۱	-۲/۹۲(۰)	-۲/۱۴۵(۰)	-۱/۴۵۵(۰)	۱/۱۹(۰/۰۰۶)	۰/۳۳۹(۰/۲۴۸)	۱۷/۳۵(۰)	استحکام کششی
۹۹/۴	۹۹/۵	۰/۵۰۷(۰)	-۰/۲۸۸(۰)	-۰/۷۱(۰)	۳/۰۵(۰)	۱/۷۷۹(۰)	۷/۱۴(۰)	مدول ۲۰۰٪
۸۱/۹	۸۴/۸	۰/۱۳۶۱(۰/۴۳۶)	-۰/۶۵۸(۰/۰۰۵)	-۰/۱۲۸(۰/۵۵۷)	۱/۳۲(۰)	۰/۶۸۶(۰)	۳/۴۵(۰)	رشد ترک دی متیا
۶۱/۴	۶۷/۶	-۴/۹۸(۰/۰۰۱۳)	-۶/۶(۰/۰۰۹)	-۴/۹۷(۰/۰۴۲)	۷/۱۷(۰)	۳/۸۳(۰/۰۱)	۶۴/۲۶(۰)	مقاومت پارگی
۴۲/۷	۵۲	۳/۷۹۵(۰/۱۷۰)	۳/۲۵۵(۰/۳۴۲)	۸/۹۹(۰/۰۱۳)	۷/۰۲(۰/۰۰۲)	-۴/۸۴(۰/۰۲۳)	۸۸/۲(۰)	مقاومت سایشی
۸۵	۸۷/۴	-۰/۵۲۹(۰/۴۰۷)	-۰/۵۲۹(۰)	-۰/۳۵۲(۰/۶۵۸)	۵/۱۶(۰)	۲/۷۲(۰)	۶۸/۷(۰)	سختی
۹۷/۹	۹۸/۳	-۱/۴(۰)	۲(۰)	۲/۱(۰)	-۴/۳(۰)	-۷/۲۷(۰)	۲۴/۰۹(۰)	زمان پخت بهینه (TP90)
۹۸/۹	۹۹/۱	۰/۰۰۲(۰/۹۹۴)	-۲/۶۸(۰)	-۳/۲۲(۰)	۸/۸۲(۰)	۶/۱۷(۰)	۲۶/۲۴(۰)	گشتاور اختلاف

$$Y=Y_0+aCBS+bS+cCBS*CBS+dS*S+eCBS*S$$

معادله درجه دوم

مؤثر در ابتدا به دلیل کمبود مقدار گوگرد، زمان آغاز واکنش و ولکانش (زمان ایمنی) به تعویق می افتد که از دیدگاه فرایندی مطلوب است، زیرا آمیزه رویه باید شرایط گرمایی حادی را در مرحله اکستروژن تجربه کند. اما، به محض شروع واکنش به دلیل وجود مقادیر زیاد شتاب دهنده، تشکیل اتصالات عرضی به سرعت پیش می رود به طوری که زمان پخت نهایی سامانه پخت مؤثر کمتر از پخت معمولی است.

خواص فیزیکی- مکانیکی و شکست

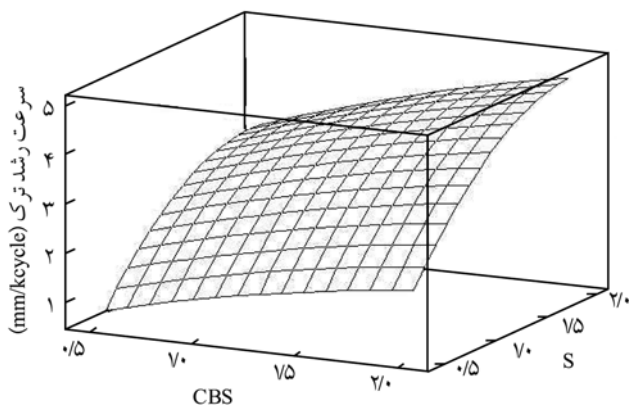
همان طور که انتظار می رود و نتایج تحلیل آماری جدول ۵ نیز مؤید آن

شتاب دهنده بر سرعت پخت، زمان پخت بهینه، زمان ایمنی و گشتاور اختلاف اثر مهمی دارند (آماره P برابر صفر محاسبه شده است).

گوگرد به عنوان تأمین کننده اتصالات عرضی و شتاب دهنده به عنوان افزایش دهنده کارایی فرایند پخت و با درگیر کردن مقدار بیشتری زنجیر Sg در فرایند پخت باعث افزایش چگالی اتصالات عرضی می شوند. در این حالت افزایش مقدار گوگرد اثر بیشتری بر چگالی اتصالات عرضی در مقایسه با افزایش مقدار شتاب دهنده دارد (ضریب برازش محاسبه شده برای S برابر ۸/۸۲ است که بیشتر از ضریب محاسبه شده برای شتاب دهنده CBS، ۶/۱۷ است).

همان طور که انتظار می رود، افزایش مقدار شتاب دهنده و گوگرد باعث کاهش زمان پخت بهینه می شود. اما، اثر شتاب دهنده به مراتب بیشتر از اثر گوگرد است. ضریب برازش محاسبه شده برای S برابر ۴/۳- است که کمتر از ضریب محاسبه شده برای شتاب دهنده CBS، ۷/۲۷- است.

از طرف دیگر، شتاب دهنده و گوگرد هر دو زمان ایمنی آمیزه را کاهش می دهند که از دیدگاه فرایندی اثری منفی به شمار می آید. اما، اثر شتاب دهنده در مقایسه با گوگرد در این کاهش کم رنگ تر است (توجه به ضرایب برازش جدول ۵). بنابراین می توان پیش بینی کرد، در فرمول بندی مورد استفاده در این پژوهش برای رسیدن به یک سطح مساوی چگالی اتصالات عرضی استفاده از یک سامانه پخت مؤثر (شتاب دهنده زیاد و گوگرد کم) به جای سامانه پخت معمولی (مقادیر شتاب زیاد و شتاب دهنده کم) مناسب تر است. زیرا، در سامانه پخت



شکل ۸- منحنی پاسخ سطح - مطالعه اثر گوگرد و شتاب دهنده بر سرعت رشد ترک.

محاسبه شده برای جمله‌های برهم کنش برای مقاومت پارگی و استحکام کششی کمتر از ۰/۰۵ است که نشان دهنده اهمیت این جمله است.

در مقادیر کم گوگرد (۰/۵ قسمت وزنی) و شتاب دهنده (۰/۵ قسمت وزنی)، افزایش چگالی اتصالات عرضی اثر مثبتی بر مقاومت پارگی دارد. این امر نشان می‌دهد، در چگالی اتصالات عرضی کم، افزایش پیوندهای قوی لاستیک - لاستیک و پرکننده - لاستیک از راه پل تک‌گوگردی می‌تواند برای مقاومت پارگی مفید باشد. اما، در مقادیر متوسط و زیاد چگالی اتصالات عرضی افزایش گوگرد یا شتاب دهنده می‌تواند هر دو اثر کاهش و افزایش داشته باشد. در این حالت رقابتی بین ساز و کارهای حاکم وجود دارد.

رقابت این ساز و کارها در رفتار استحکام کششی نیز به طور مشخص مشاهده می‌شود (شکل ۱۰). در مقادیر کم گوگرد و شتاب دهنده به برهم کنش بیشتر لاستیک - لاستیک و پرکننده - لاستیک نیاز است و افزایش چگالی اتصالات عرضی، استحکام کششی را بهبود می‌بخشد. با افزایش بیشتر چگالی اتصالات عرضی، ساز و کار قابلیت تحرک زنجیرها مهم شده و افت استحکام کششی حاصل می‌شود.

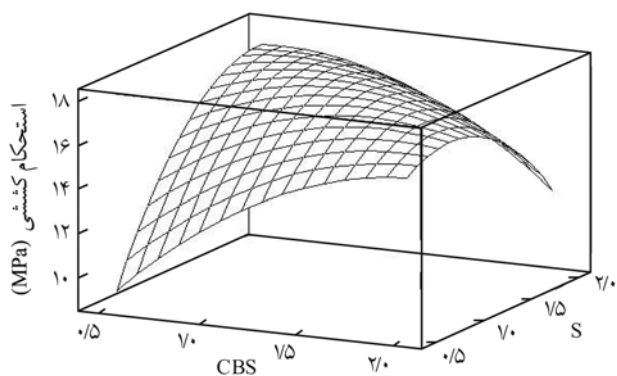
رقابت ساز و کارهای مشروح گفته شده برای مقاومت سایشی نیز مشاهده می‌شود (شکل ۱۱). در مقادیر کم گوگرد (۰/۵ قسمت وزنی) جایی که فقدان تقویت‌کنندگی (برهم کنش) احساس می‌شود، افزایش مقدار شتاب دهنده باعث بهبود مقاومت سایشی شده است. در مقادیر زیاد شتاب دهنده (۲ قسمت وزنی) که قابلیت تحرک زنجیرها ساز و کار غالب است، افزایش مقدار گوگرد، افت مقاومت سایشی را به همراه داشته است. در مقادیر زیاد گوگرد (۱/۵ و ۲ قسمت وزنی)، افزایش مقدار شتاب دهنده از ۰/۵ به ۱ قسمت وزنی، بهبود سایش را به همراه دارد، اما افزایش بیشتر تا مقادیر ۱/۵ و ۲ قسمت وزنی شتاب دهنده، باعث افت

است، سختی آمیزه و جهندگی با افزایش مقدار گوگرد و شتاب دهنده افزایش می‌یابد. ضرایب محاسبه شده برای جمله‌های S و CBS مثبت و از لحاظ آماری معنی دارند. این رفتار به دلیل افزایش چگالی اتصالات عرضی است. مقدار ضریب گوگرد از ضریب شتاب دهنده بیشتر است که نشان می‌دهد گوگرد اثر افزایشی بیشتری بر این دو خاصیت (جهندگی و سختی) دارد. اما، تغییرات مشاهده شده در باره خواص شکست را می‌توان به کمک منحنی‌های سطح پاسخ و تحلیل آماری جدول ۵ مطالعه کرد.

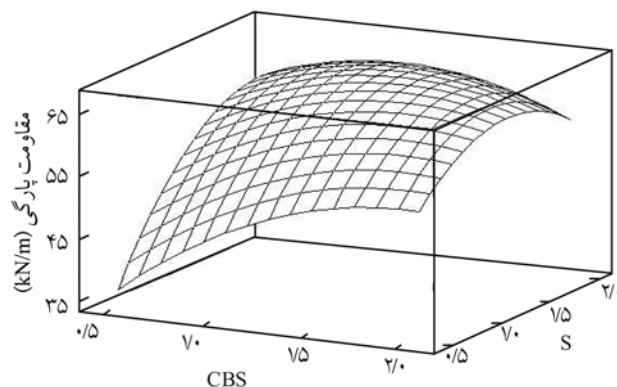
مطابق شکل ۸، افزایش مقدار گوگرد و شتاب دهنده اثر منفی بر سرعت رشد ترک دارد. یک افزایش خطی با افزایش مقدار گوگرد و یک افزایش غیرخطی با افزایش مقدار شتاب دهنده مشاهده می‌شود (توجه به ضرایب برآزش و آماره P جدول ۵). این رفتار بیانگر اهمیت ساز و کار قابلیت تغییر شکل زنجیرهاست. کاهش مشاهده شده در مقادیر رشد ترک دی‌متیا با افزایش چگالی اتصالات عرضی، می‌تواند به دلیل افزایش مدول آمیزه و افزایش انرژی کشسانی ورودی به محل ترک در هر دوره رفت و برگشت نیز باشد.

از سوی دیگر همان‌طور که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، در مقادیر زیاد اتصالات گوگردی (گوگرد ۷۵ و ۲ قسمت وزنی) سرعت رشد ترک کاهش یافته و به مقدار ثابتی می‌رسد (وابستگی غیرخطی). به نظر می‌رسد، این رفتار به دلیل پررنگ‌تر شدن ساز و کار فروشکنی و تشکیل مجدد اتصالات چندگوگردی باشد، به طوری که بخشی از انرژی کشسان ورودی به محل ترک، به جای شکستن پیوندها به وسیله فرایند اتلافی مصرف می‌شود [۱۶-۱۴].

تغییرات استحکام کششی و مقاومت پارگی در شکل‌های ۹ و ۱۰ ارائه شده است. با توجه به تحلیل آماری انجام شده در جدول ۵ آماره P



شکل ۱۰ - منحنی پاسخ سطح - مطالعه اثر گوگرد و شتاب دهنده بر استحکام کششی.



شکل ۹ - منحنی پاسخ سطح - مطالعه اثر گوگرد و شتاب دهنده بر مقاومت پارگی.

جدول ۶- بهینه سازی و پیش بینی مقادیر فرمول بندی.

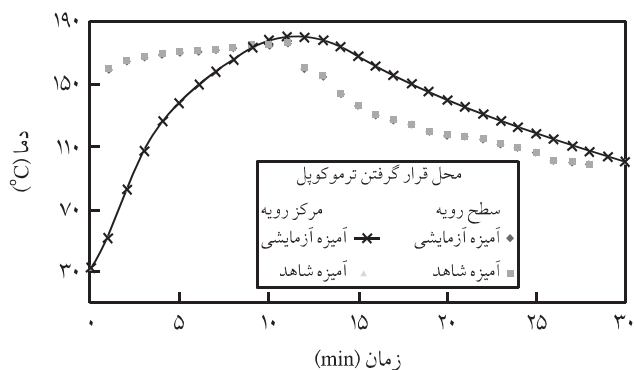
مطلوبیت	پاسخ پیش بینی شده برای ترکیب بهینه*	مقدار هدف	خاصیت
۰/۴۵۲۶	۱۸۷	۱۶	جهندگی
۰/۸۷۷۸	۱۶/۶	۱۷	استحکام کششی
۰/۹۴۶۵	۷/۱۶	۷	مدول ۲۰۰٪
۰/۴۸۴۵	۳/۵	۳	رشد ترک دی متیا
۰/۹۰۴۵	۶۱	۶۰	مقاومت پارگی
۰/۹۸۱۳	۸۹/۴۳	۹۰	مقاومت سایشی
۰/۴۱۵۸	۶۹/۳	۶۷	سختی
۰/۰۹۸۵	۲۰/۸	۱۹	زمان پخت بهینه (TP90)

* ترکیب بهینه پیش بینی شده برای مقدار شتاب دهنده و گوگرد به ترتیب CBS = ۷/۰۰۰۰ و S = ۷۰۲۶۹۸.

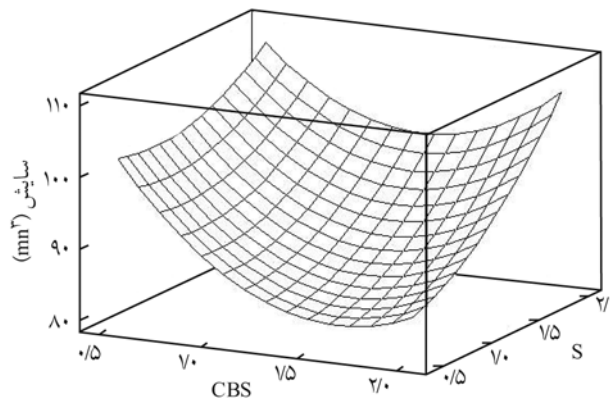
پارامتر جهندگی آمیزه بهینه نیز افزایش قابل توجهی یافته است. در سامانه پخت بهینه (CBS/S) با نسبت (۲/۱) نیز نیازی به استفاده از عامل بازدارنده PVI نیست.

آزمون ترموکوپل و مطالعه سینتیک پخت

اشاره شد، فرمول بندی بهینه نهایی دارای زمان پخت کمتر در مقایسه با نمونه شاهد است. با توجه به این که تغییرات اعمال شده در فرمول بندی (تغییر کائوچو و دوده) ممکن است، خواص گرمافیزیکی (ضرایب نفوذ گرمایی و...) را متأثر کرده باشد، یک آزمون ترموکوپل روی تاپر ساخته شده با فرمول بندی آمیزه نهایی شده (برای رویه تاپر) انجام شد. منحنی های دما - زمان به دست آمده برای دو نقطه مرکز رویه تاپر و سطح آن کاملاً مشابه منحنی های شاهد بود که نشان می دهد، آمیزه بهینه



شکل ۱۲- منحنی تغییرات دما در آزمون ترموکوپل.



شکل ۱۱- منحنی پاسخ سطح - مطالعه اثر گوگرد و شتاب دهنده بر مقدار سایش.

مقاومت سایشی شده است. به این ترتیب، رقابت بین این دو ساز و کار مشخص است.

بهینه سازی مقدار گوگرد و شتاب دهنده

برای بهینه سازی ابتدا لازم است، مدل ریاضی برای هر خاصیت به کمک نرم افزار MINITAB محاسبه شود. ضرایب برازش غیرخطی محاسبه شده و انحراف استاندارد آنها و سایر تحلیل های آماری در جدول ۵ ارائه شده است.

این مدل ها، معادلاتی درجه دوم هستند که تغییرات خواص را به ازای مقادیر مختلف گوگرد و شتاب دهنده پیش بینی می کنند. بهینه سازی فرمول بندی نیز در محیط MINITAB انجام شد. برای این کار لازم است، مقادیر هدف برای خواص مختلف معین شود. مقادیر هدف برای خواص مختلف به شکل مندرج در جدول ۶ است. برای پارگی مقدار هدف ۶۰ kN/m، سرعت رشد ترک مقدار ۳ mm/kecycle، استحکام کششی ۱۷ MPa، زمان پخت بهینه ۱۹ min، مدول ۲۰۰٪ ۷ MPa، سایش ۹۰ mm^۳، جهندگی ۱۶٪ و سختی ۶۷ انتخاب شد. حدود بالا و پایین برای هر خاصیت نیز مشخص شد. شرایط بهینه به دست آمده شامل CBS = ۷/۰۰۰۰ و S = ۷۰۳ بود. مقدار پیش بینی شده برای هر خاصیت نیز در جدول ۶ ارائه شده است. مقایسه نتایج این فرمول (SBR/BR/NR: 70/20/10, N234/N330: 50/15, S/CBS: 1.03/2) با فرمول شاهد (نمونه: M1 SBR: 100, N234: 65, S/CBS/PVI: 1.7/1.2/0.11) نشان می دهد، فرمول بندی بهینه ضمن داشتن زمان ایمنی یکسان، زمان پخت بهینه در دمای ۱۴۵°C را به مقدار قابل ملاحظه ای کاهش داده و بهبود فوق العاده ای در خواص شکست (مقاومت پارگی، مقاومت سایشی و رشد ترک) حاصل شده است. هم چنین، ضمن حفظ سختی،

نتیجه‌گیری

آمیخته‌سازی آمیزه رویه تایر بر پایه SBR با دو کائوچوی BR و NR و بهینه‌سازی سامانه پخت با تغییر نسبت گوگرد و شتاب دهنده در کنار به کارگیری طرح آزمایش و فنون بهینه‌سازی، یک فرمول بندی با خواص فوق‌العاده را نتیجه داده است. ورود مقادیر اندک NR و BR به فرمول بندی پایه ضمن افزایش سرعت پخت و افزایش چگالی اتصالات عرضی، بهبود قابل توجهی در خواص مقاومت پارگی، رشد ترک و سایش را به دنبال دارد. در واقع با ورود کائوچوهای جدید ساز و کارهای حاکم بر خواص شکست تغییر می‌کند (جای‌گزینی ساز و کار قابلیت تحرک زنجیرها با بلورینگی القایی زیر تنش). هم‌چنین، افزایش چگالی اتصالات اصلی موجب بهبود قابل توجه جهندگی و گرماندوزی آمیزه شده است. ضمن آن‌که پارامتر مهم سختی حفظ شده است.

قدردانی

از مسئولان محترم شرکت کویر تایر که زمینه فعالیت‌های پژوهشی را فراهم کرده‌اند، تشکر و قدردانی می‌شود.

مراجع

- Derringer G.C., Statistical Methods in Rubber Research and Development, *Rubber Chem. Technol.*, **61**, 377-420, 1986.
- Kukreja T.R., Kumar D., Prasad K., Chauhan R.C., Choe S., and Kundu P.P., Optimisation of Physical and Mechanical Properties of Rubber Compounds by Response Surface Methodology-Two Component Modeling Using Vegetable Oil and Carbon Black, *Eur. Polym. J.*, **38**, 1417-1422, 2002.
- Atashi H. and Shiva M., Statistical Analysis, Modeling and Optimizing if Silica, Rubber Ratio and Sulfur Levels in Truck Tire Tread Compound., *Asian J. Chem.*, **22**, 6451-6470, 2010.
- Weissert, F.C. and Cundiff, R.R., Compounding Diene/NR Blends for Truck Tires, *Rubber Age*, **92**, 881, 1963.
- Bunganic R. and Bafrnec M., Chemical Engineering Study of Curing Process, *30th Conference SSCHE*, 26-30 May, 2003.
- Wang W., Lama R., and Herd C., Improving Thermal Conductivity and Service Life in Bladder Compounds, *Rubber World*, 2000.
- Hamed G.R., Effect of Crosslink Density on the Critical Flaw Size of a Simple Elastomer, *Rubber Chem. Technol.*, **56**, 244-251, 1983.
- Hamed G.R. and Rattanasom N., Effect of Crosslink Density on Cut Growth in Gum Natural Rubber Vulcanized, *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 323-332, 2002.
- Abi S.A., Kuruvilla J., and Sabu T., Recent Developments in Crosslinking of Elastomers, *Rubber Chem. Technol.*, **78**, 458-488, 2005.
- Chun H. and Gent A.N., Strength of Sulfur Crosslink Elastomers, *Rubber Chem. Technol.*, **69**, 577-590, 1996.
- Shiva M. and Atashi H., Improvement of Tear Resistance and Crack Growth of Tread Tire with EV-Cure Systems and Use of Semi-reinforcement Fillers, *Iran J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 285-295, 2008.

خواص گرمافیزیکی و رفتار گرمایی مشابهی دارد (شکل ۱۲). هم‌چنین، به منظور مطالعه بهتر سینتیک پخت و با توجه به غیرخطی بودن رفتار پخت آمیزه‌های لاستیکی، آزمون ریومتری برای آمیزه نهایی بهینه در سه دمای مختلف (نزدیک به شرایط واقعی پخت تایر) انجام و انرژی فعالیت آن به کمک معادله آرنیوس به دست آمد.

زمان پخت بهینه برای آمیزه نهایی در این مطالعه در ماه‌های ۱۶۰، ۱۷۰ و 180°C برابر ۵۸۱، ۳۲۹ و ۲۱۰s و گشتاور اختلاف برابر ۲۵/۵، ۲۴/۴ و ۲۲/۵ lb.in به دست آمد. زمان پخت بهینه آمیزه شاهد نرمال بیشتر از زمان پخت بهینه آمیزه نهایی و گشتاور اختلاف آن نیز کمتر از آمیزه نهایی بود (زمان پخت بهینه ۲۲۰، ۳۵۸ و ۶۰۴s و گشتاور اختلاف ۲۲/۸، ۲۳/۸ و ۲۴/۴ lb.in). انرژی فعالیت برای آمیزه بهینه شده نهایی کمتر از انرژی فعالیت آمیزه شاهد به دست آمد.

در ادامه یک دمای پخت و زمان پخت معادل از روی منحنی‌های دما - زمان (آزمون ترموکوپل) برای دو نقطه مرکز رویه و سطح رویه به دست آمد و آزمون ریومتری یک مرتبه دیگر با توجه به این دما و زمان برای دو نقطه انجام شد. برای نقطه‌ای در مرکز رویه تایر، زمان پخت بهینه آمیزه نهایی برابر ۴۵۰s به دست آمد که کمتر از زمان پخت بهینه آمیزه شاهد (۴۸۸s) بود. هم‌چنین، برای نقطه‌ای روی سطح رویه نیز زمان پخت بهینه به دست آمده برای فرمول بندی نهایی و شاهد به ترتیب ۳۴۹ و ۳۶۷s به دست آمد.

12. Hamed G.R., Tear Strength of Black-filled Natural Rubber Crosslinked via Conventional and Effective Sulfur Cures, *Rubber Chem. Technol.*, **77**, 227-228, 2004.
13. Shiva M. and Yazdani R., Study of Effect of Density and Type of Sulfur Crosslinks on Tear Resistance and Crack Growth of Tread Compound with the Aid of Taguchi Experimental Design, *9th Iranian Rubber Conference*, Kish, Iran, 2008.
14. Atashi H. and Shiva M., Study of Governing Mechanisms on Failure Properties of Filled Rubber Compound in Different Crosslink Density and Types, *Asian J. Chem.*, **22**, 6778-6790, 2010.
15. Hamed G., Molecular Aspects of the Fatigue and Fracture of Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **67**, 529-536, 1994.
16. 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.