

The Molecular Structure of SBR and Filler Type Effects on Thermal Diffusivity of SBR/BR Compounds Used in Tire Tread

Mir Hamid Reza Ghoreishy* and ForoudAbbassi-Sourki

Department of Rubber Processing and Engineering, Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute, P.O. Box: 14975-112, Tehran, Iran

Received: 7 September 2016, accepted: 25 February 2017

ABSTRACT

This research work is devoted to the study of the thermal diffusivity of SBR/BR compounds used as the tread of radial tires. Three series of rubber compounds were prepared, in which two solution SBR grades (with and without extra oil) as well as an emulsion SBR were selected. Five compounds with different CB/silica ratios were designed for each of the three series. Moreover, three compounds without fillers were prepared as reference samples. Thermal diffusivities of the compounds were determined by a novel technique to solve an inverse heat transfer problem. Abaqus and Isight codes were used to carry out the finite element solution and optimization. It is shown that, in all the compounds the thermal diffusivities were reduced with increasing the temperature. In addition, the macro- and micro-structures of SBR as well as the CB/silica ratios greatly affected the variations in thermal diffusivities with temperature. The thermal diffusivity and its variabilities were studied and discussed by different structural and functional parameters such as intermolecular distance, molecular vibrational energy, difference between the thermal diffusivities of the polymer and filler, and the chemical bonds between the polymer and silica.

Keywords:

heat transfer,
thermal diffusivity,
optimization,
finite element method,
SBR, BR

(*)To whom correspondence should be addressed.

E-mail: m.h.r.ghoreishy@ippi.ac.ir

Please cite this article using:

Ghoreishy M.H.R. and Abbassi-Sourki F., The Molecular Structure of SBR and Filler Type Effects on Thermal Diffusivity of SBR/BR Compounds Used in Tire Tread., *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 139-149, 2017.

اثر ساختار مولکولی SBR و نوع پرکننده بر ضریب نفوذ گرمایی آمیزه‌های SBR/BR استفاده شده در رویه تایرهای سواری

میرحمید رضا قریشی*، فرود عباسی سورکی

تهران، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، پژوهشکده فرایند، گروه فرایند و مهندسی لاستیک، صندوق پستی ۱۱۲-۱۴۹۷۵

دریافت: ۱۳۹۵/۷/۱۷، پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۷

چکیده

در کار حاضر، انتقال گرما در آمیزه‌های لاستیکی مصرفی در رویه تایرهای سواری مطالعه شده است. سه مجموعه پنج‌تایی آمیزه ساخته شد که در آن‌ها از دو نوع کائوچوی SBR امولسیون و محلولی (با و بدون روغن اضافی) و پنج ترکیب درصد دوده-سیلیکای اصلاح‌شده استفاده شد. برای مقایسه، سه آمیزه مرجع بدون استفاده از هیچ نوع پرکننده‌ای ساخته شدند. ضریب نفوذ گرمایی با روش جدیدی تعیین شد که برپایه حل وارون مسئله انتقال گرما به کمک نرم‌افزارهای Abaqus و Isight قرار دارد. نشان داده شد، در تمام نمونه‌های دارای پرکننده وابستگی شدید ضریب نفوذ گرمایی به دما وجود دارد. در توجیه این مطلب سه پدیده وجود دارد که عبارت از افزایش فواصل بین مولکولی و انرژی نوسانی در اثر افزایش دما و اختلاف بین ضریب نفوذ گرمایی پلیمر و پرکننده است. به همین دلیل تغییرات در ریز و درشت‌ساختار کائوچوی SBR و نسبت دوده به سیلیکا اثر قابل ملاحظه‌ای بر چگونگی این تغییرات دارد. به‌عنوان مثال، کاهش تعداد نقاط انتهایی در کائوچوی SBR محلولی موجب کم‌شدن اثر کاهش فواصل بین مولکولی می‌شود. به همین دلیل، آمیزه‌های برپایه این نوع کائوچو در مقادیر کم سیلیکا کاهش کمتری را در ضریب نفوذ گرمایی با افزایش دما نسبت به آمیزه‌های برپایه کائوچوی امولسیونی نشان می‌دهند. با افزایش سیلیکا و ایجاد اتصالات عرضی شیمیایی بین زنجیرهای پلیمر و پرکننده نیز پدیده مشابهی رخ می‌دهد و اثر انرژی نوسانی بیشتر می‌شود. روغن نیز به‌عنوان ماده کوچک مولکول با حرکت بین زنجیرها موجب تسهیل در انتقال گرما و افزایش موقت ضریب نفوذ گرمایی در محدوده 60°C تا 80°C می‌شود.

واژه‌های کلیدی

انتقال گرما،
ضریب نفوذ گرمایی،
اجزای محدود،
SBR،
BR

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

m.h.r.gshoreishy@ippi.ac.ir

مقدمه

ضریب نفوذ گرمایی مواد به صورت نسبت ضریب رسانندگی گرمایی (thermal conductivity) به حاصل ضرب چگالی در ظرفیت گرمایی ویژه تعریف می‌شود ($\alpha = \frac{k}{\rho c}$). از این رو، برخی آن را خاصیت ماده به شمار نمی‌آورند، بلکه پارامتری محاسباتی می‌دانند. در هر حال، این کمیت شار انرژی (مقدار انرژی گرمایی منتقل شده به ازای واحد سطح و زمان) را به گرادیان انرژی مرتبط می‌سازد و شاخص بسیار مهمی در سنجش انتقال گرمای رسانش گذرا به ویژه در مواد جامد است. هر قدر این کمیت بزرگ تر باشد، نمایانگر آن است که گرما با سرعت بیشتری انتقال می‌یابد. مواد پلیمری، به ویژه لاستیک‌ها، ضریب رسانندگی گرمایی کمی در مقابل چگالی و ظرفیت گرمایی ویژه دارند، به نحوی که ضریب نفوذ گرمایی آن‌ها بسیار کم است.

به عنوان مثال، ضریب نفوذ گرمایی آلومینیم به عنوان ماده رسانای گرما تقریباً ۱۰۰۰ برابر لاستیک است. از موارد بسیار مهمی که ضریب نفوذ گرمایی در آن نقش کلیدی ایفا می‌کند، انتقال گرما در تایر، به ویژه در سرعت‌های زیاد یا قطعه‌هایی است که زیر بارهای دینامیکی قرار دارند. مواد لاستیکی به دلیل ماهیت گرانروکشسان خود بخشی از انرژی ذخیره شده هنگام تغییر شکل را به حالت گرما پس داده و در نتیجه دمای آن‌ها هنگام سرویس به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. از سوی دیگر، این افزایش دما می‌تواند به تخریب سریع و از هم پاشیدگی تایر یا قطعه لاستیکی منجر شود که پدیده‌ای کاملاً شناخته شده و در عین حال نامطلوب است. بدیهی است، هر تغییر در فرمول بندی که به افزایش یا کاهش ضریب نفوذ گرمایی منجر شود، می‌تواند به طور مستقیم بر عملکرد تایر اثر بگذارد. بنابراین، دانستن مقدار ضریب نفوذ گرمایی برای آمیزه‌های مصرفی در تایر، به ویژه آمیزه رویه اهمیت زیادی دارد. از میان اجزای آمیزه کاری مصرفی، ساختار مولکولی پلیمر (کائوچو) به همراه نوع و مقدار پرکننده به عنوان موادی که بیشترین سهم را در فرمول بندی آن دارند، بسیار مهم بوده که در این پژوهش بدان پرداخته شده است. اندازه گیری و مطالعه ضریب نفوذ گرمایی لاستیک‌ها و بررسی نقش اجزای آمیزه کاری در آن‌ها سابقه‌ای نسبتاً طولانی دارد.

نخستین بار Frumkin و Dubinker در سال ۱۹۳۸ [۱] اثر نوع کائوچو و نوع و مقدار دوده به همراه مقدار پیشرفت واکنش پخت را روی ضریب رسانایی گرمایی آمیزه‌های لاستیکی بررسی کردند. پس از آن Rhener در سال ۱۹۴۸ [۲] و Eierman در سال ۱۹۶۶ [۳] مطالعات جامع تری در این زمینه انجام دادند. مهم ترین زمینه در کار آن‌ها بررسی اثر شکل شناسی، نوع و مقدار پرکننده به همراه اثر افزایش دما بر ضریب رسانندگی گرمایی بود.

در دهه ۷۰ میلادی Hands و همکاران [۴،۵] به بررسی جامع اثر عوامل مختلف آمیزه کاری (به ویژه نوع و مقدار دوده) بر ضریب نفوذ و رسانایی گرمایی پرداخته و نشان دادند، در آمیزه‌های لاستیکی با افزایش دما ضریب نفوذ گرمایی کاهش می‌یابد. افزودن دوده موجب افزایش ضریب نفوذ گرمایی می‌شود. افزون بر این، وابستگی ضریب نفوذ گرمایی به دما نیز با افزایش دوده به آمیزه بیشتر می‌شود. به عبارت بهتر، افزودن دوده سبب می‌شود تا شیب تغییرات کاهش ضریب نفوذ گرمایی با دما بیشتر شود.

Kong و همکاران در ۱۹۸۷ [۶] مطالعه جامعی در این باره انجام داده و در آن اثر چند نوع پرکننده به همراه روغن را بر ضریب نفوذ گرمایی آمیزه‌های لاستیک بر پایه کائوچوهای SBR، NR، BR و IR مطالعه کردند و نتایج مشابهی به دست آوردند. در سال‌های اخیر نیز مطالعات دیگری در این زمینه انجام شده که نتایج کم و بیش مشابه هستند. به عنوان مثال، می‌توان به کار Saxena و همکاران در ۱۹۹۹ [۷] و قریشی و نادری در ۲۰۰۱ [۸] اشاره کرد. به تازگی طی یک کار مروری قریشی [۹،۱۰] مطالعات انجام شده در این زمینه را بررسی و تحلیل کرده است. در تمام این پژوهش‌ها سعی شده است تا اثر اجزای مختلف آمیزه کاری و شرایط عملکردی، به ویژه دما، بر تغییرات ضریب نفوذ گرمایی بررسی و نیز ارتباط ساختار آمیزه با چگونگی تغییرات ضریب نفوذ گرمایی مطالعه شود.

با توجه به تأکید فراوان بر صرفه جویی در مصرف انرژی و سوخت، کاهش مقدار گرمایی و اتلاف انرژی در آمیزه‌های لاستیکی مصرفی در تایر به عنوان یکی از این گزینه‌ها امری اجتناب ناپذیر است. بر این اساس در پژوهش حاضر، اثر دو نوع کائوچوی SBR محلولی و امولسیون، دو نوع پرکننده تقویتی مرسوم صنعت لاستیک یعنی دوده و سیلیکا و نیز اثر افزودن روغن بر ضریب نفوذ گرمایی آن‌ها بررسی و مطالعه شد.

جست و جویهای مطالعاتی در این زمینه نشان می‌دهد، بررسی‌های حاضر برای نخستین بار انجام می‌شود. نوآوری دیگری که در این کار انجام شده، ارائه روش جدید تلفیقی تجربی-عددی برای تعیین ضریب نفوذ گرمایی است که در این روش داده‌های تجربی تغییرات دما به کمک حل عددی اجزای محدود همراه با یک الگوریتم بهینه سازی در فرایند وارونه (inverse problem) برای تعیین ضریب نفوذ گرمایی و تغییرات آن با دما به کار گرفته شده‌اند. در ادامه این مقاله، پس از بخش تجربی، شبیه سازی گرما در نمونه‌ها و تبدیل مقادیر عددی دماهای به دست آمده به ضرایب نفوذ گرمایی از راه الگوریتم بهینه سازی ارائه و بحث می‌شود.

تجربی

مولکولی استاندارد کالیبره شده است.

فرمول‌بندی و آمیزه‌سازی

براساس مواد آمیزه‌کاری معرفی شده سه مجموعه شش‌تایی آمیزه (۱۸ فرمول‌بندی) طراحی شد. در پنج آمیزه اول در هر یک از این مجموعه‌ها مجموع مقدار هر دو پرکننده (دوده و سیلیکا) ثابت، برابر ۸۰ قسمت در نظر گرفته شد. در حالی که در آمیزه ششم از هیچ نوع پرکننده‌ای استفاده نشد. در واقع، آمیزه ششم در هر مجموعه آمیزه به‌عنوان آمیزه مرجع در نظر گرفته شد. در مجموعه اول که با کدهای ESBS0 تا ESBS80 برای نمونه‌های دارای پرکننده و ESBF برای آمیزه مرجع نشان داده شده‌اند، از کائوچوی SBR امولسیون استفاده شد. در مجموعه‌های دوم و سوم کائوچوی SBR محلولی به‌کار گرفته شد، با این تفاوت که در مجموعه سوم از روغن اضافی استفاده شد. این دو مجموعه با کدهای SSBS0N تا SSBS80N برای نمونه‌های دارای پرکننده و SSBF برای آمیزه مرجع و به همین ترتیب SSBS0 تا SSBS80 و SSBFN مشخص شده‌اند که علامت N در کدگذاری آمیزه‌ها بدین معنی است که از روغن در فرمول‌بندی استفاده نشده است. جدول‌های ۲ تا ۴ فرمول‌بندی آمیزه‌های یاد شده را نشان می‌دهد. گفتنی است، در فرمول‌بندی آمیزه‌های مجموعه دوم مقدار کائوچوی BR از ۲۵ به ۲۷ افزایش تا در نهایت مقدار روغن در فرمول‌بندی به همان عدد ۳۰ قسمت (جدول ۴) برسد. همچنین، با توجه به اینکه سرعت پخت در اثر افزایش مقدار سیلیکا کاهش می‌یابد. بنابراین، سامانه پخت و مقدار شتاب‌دهنده به‌گونه‌ای طراحی شد تا تمام آمیزه‌ها در زمان تقریباً یکسان به پخت کامل برسند. همچنین، رعایت این نکته سبب می‌شود تا همه آمیزه‌ها مقدار درجه شبکه‌ای شدن نسبتاً یکسانی داشته باشند. بدین ترتیب به در نظر گرفتن اثر پارامتر مقدار شبکه‌ای شدن بر خواص انتقال گرما نیازی نیست. آمیزه‌ها روی مخلوط‌کن دوغلتکی ساخته و پس از تعیین زمان ولکانش به‌وسیله رثومتر درون قالب مکعب-مستطیل شکل با ابعاد ۵×۵×۲ cm پخت شدند. برای امکان‌پذیری تعیین نیم‌رخ دمایی انتهای

مواد

کائوچوی SBR نوع امولسیونی از پتروشیمی بندر امام و کائوچوی BR از پتروشیمی اراک تهیه شدند. کائوچوی SBR نوع محلولی ساخت شرکت Kumho کره جنوبی بود. سیلیکا اصلاح شده با بیس (تری‌اتوکسی‌سیلیل‌پروپیل) تتراسولفات (TESPT) از شرکت Evonic-Degussa تهیه شد. مشخصات کامل این مواد در جدول ۱ آمده است. سایر مواد استفاده شده در این پژوهش عبارت از روغن آروماتیک شرکت بهران به‌عنوان نرم‌کننده، ضد اکسنده 6PPD از شرکت Duslo اسلواکی، دوده‌های N330 و N550 از شرکت ایران کربن، روی اکسید از شرکت پارس اکسید، استتاریک اسید از شرکت Palm-Oleo مالزی، گوگرد از شرکت تسداک ایران، شتاب‌دهنده‌های CBS از شرکت Henan Kailun چین و DPG از شرکت ZXChem چین بود.

دستگاه‌ها و روش‌ها

از دستگاه مخلوط‌کن دوغلتکی مدل Schwabenthan 200 L برای آمیزه‌سازی استفاده شد. پخت آمیزه‌ها در قالب‌های مربوط در پرس ۱۰۰ تنی مدل Bucher ساخت سوئیس انجام شد. از مولتی‌رکورد (multirecorder) مدل DR130 ساخت شرکت Yokogawa ژاپن به همراه سیم‌های ترموکوپل انعطاف‌پذیر نوع J برای اندازه‌گیری تغییرات دما در نمونه‌ها استفاده شد. از دستگاه رنگ‌نگاری ژل تراوا، مدل Agilent سری ۱۱۰۰ با ستون PL-gel mixed برای تعیین وزن مولکولی کائوچوهای SBR امولسیونی و محلولی استفاده شد. بدین منظور، ابتدا پلیمر مدنظر با غلظت بسیار کم در حلال تتراهیدروفوران حل و محلول حاصل صاف شد. صاف کردن معمولاً برای جداسازی بخش‌های حل نشده انجام می‌شود. سپس، محلول صاف شده سپس به ستون دستگاه رنگ‌نگاری تزریق شد. این ستون متخلخل و دارای استاندارد ویژه است که پیش‌تر به‌وسیله پلیمرهای با وزن‌های

جدول ۱- مواد اصلی استفاده شده در این پژوهش.

شرکت سازنده	مونومر ۲،۱-وینیل (%)	گرانروی مونی ML(1+4) ۱۰۰°C	مقدار استیرین (%wt)	مواد
پتروشیمی بندر امام	-	۵۲	۲۳/۵	کائوچوی امولسیونی نوع ۱۵۰۰
Kumho، کره جنوبی	۴۸	۴۷	۳۴	کائوچوی محلولی نوع 6360SL
اراک	-	۳۵-۴۵	-	کائوچوی بوتادیان
Evonic-Degussa	-	-	-	سیلیکای اصلاح شده با TESPT

جدول ۲- فرمول‌بندی مجموعه اول آمیزه‌ها بر پایه کائوچوی SBR امولسیون‌نی.

مقدار اجزای آمیزه‌ها (phr)						نام ماده
ESBF	ESBS80	ESBS60	ESBS40	ESBS20	ESBS0	
۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	کائوچوی SBR امولسیون‌نی
۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	کائوچوی پلی‌بوتادی‌ان
۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	روغن آروماتیک
۴	۴	۴	۴	۴	۴	روی اکسید
۲	۲	۲	۲	۲	۲	استئاریک اسید
۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	ضداکسنده 6PPD
۰	۰	۱۳	۲۷	۴۱	۵۵	دوده N-330
۰	۰	۷	۱۳	۱۹	۲۵	دوده N-550
۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	۰	سیلیکا
۲	۲	۲	۲	۲	۲	گوگرد
۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	شتاب‌دهنده (CBS)
۰	۱/۵	۱/۱	۰/۷۵	۰/۳۵	۰	شتاب‌دهنده (DPG)

شدند. پس از آن سیم ترموکوپل هر نمونه به دستگاه مولتی رکورد در متصل شد. سپس، نمونه درون حمام روغن سیلیکون قرار داده شد که تا دمای حدود 130°C گرم شده بود و تغییرات دما با رایانه متصل به مولتی رکورد ثبت شد (شکل ۲).

جوش داده شده دو سیم ترموکوپل پیش از قالب‌گیری داخل آمیزه و در مرکز نمونه جاگذاری شد (شکل ۱). یادآور می‌شود، پس از انجام آزمون، محل دقیق قرارگیری انتهای سیم ترموکوپل با برش و اندازه‌گیری به وسیله کولیس تعیین شد.

شبیه‌سازی و تعیین ضریب نفوذ گرمایی

همان‌طور که در مقدمه اشاره شد، یکی از نوآوری‌های این پژوهش

اندازه‌گیری نیم‌رخ دما

نمونه‌ها پس از پخت و خروج از قالب به مدت ۲۴ h استراحت داده

جدول ۳- فرمول‌بندی مجموعه دوم آمیزه‌ها بر پایه کائوچوی SBR محلولی (بدون روغن).

مقدار اجزای آمیزه‌ها (phr)						نام ماده
SSBFN	SSBS80N	SSBS60N	SSBS40N	SSBS20N	SSBS0N	
۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	کائوچوی SBR محلولی
۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	۲۷	کائوچوی پلی‌بوتادی‌ان
۴	۴	۴	۴	۴	۴	روی اکسید
۲	۲	۲	۲	۲	۲	استئاریک اسید
۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	ضداکسنده 6PPD
۰	۰	۱۳	۲۷	۴۱	۵۵	دوده N-330
۰	۰	۷	۱۳	۱۹	۲۵	دوده N-550
۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	۰	سیلیکا
۲	۲	۲	۲	۲	۲	گوگرد
۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	شتاب‌دهنده (CBS)
۰	۱/۵	۱/۱	۰/۷۵	۰/۳۵	۰	شتاب‌دهنده (DPG)

جدول ۴- فرمول‌بندی مجموعه اول آمیزه‌ها برپایه کائوچوی SBR محلولی (با روغن).

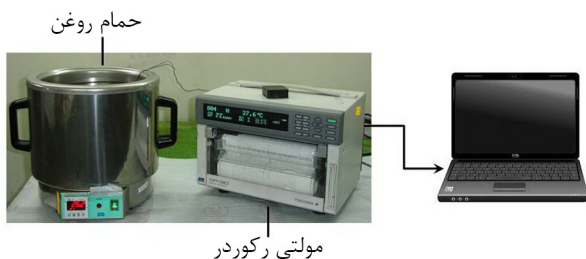
مقدار اجزای آمیزه‌ها (phr)						نام ماده
SSBF	SSBS80	SSBS60	SSBS40	SSBS20	SSBS0	
۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	۷۵	کائوچوی SBR محلولی
۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	۲۵	کائوچوی پلی‌بوتادی‌ان
۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	۳۰	روغن آروماتیک
۴	۴	۴	۴	۴	۴	روی اکسید
۲	۲	۲	۲	۲	۲	استتاریک اسید
۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	۱/۵	ضد اکسنده 6PPD
۰	۰	۱۳	۲۷	۴۱	۵۵	دوده N-330
۰	۰	۷	۱۳	۱۹	۲۵	دوده N-550
۰	۸۰	۶۰	۴۰	۲۰	۰	سیلیکا
۲	۲	۲	۲	۲	۲	گوگرد
۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	۲/۵	شتاب‌دهنده (CBS)
۰	۱/۵	۱/۱	۰/۷۵	۰/۳۵	۰	شتاب‌دهنده (DPG)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\alpha \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\alpha \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\alpha \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (1)$$

در این معادله α ، T و t به ترتیب ضریب نفوذ گرمایی لاستیک، دما و زمان هستند. برای حل این معادله از تلفیق روش استاندارد گالرکین برای فضای سه‌بعدی (x ، y و z) و تفاضل محدود با الگوریتم ضمنی (θ -Implicit) برای در نظر گرفتن اثر زمان استفاده شد. معادله نهایی مدل اجزای محدود به شکل معادله (۲) داده می‌شود:

$$[M^{(e)}(T_a)] \{\dot{T}^{(e)}\} + [K^{(e)}(T_a)] \{T^{(e)}_a\} = \{F^{(e)}(T_a)\} \quad (2)$$

در این معادله، $[M^{(e)}(T_a)]$ ، $[K^{(e)}(T_a)]$ و $[F^{(e)}(T_a)]$ به ترتیب ماتریس جرم، ماتریس سفتی و بردار بار و $\{T^{(e)}_a\}$ و $\{\dot{T}^{(e)}\}$ به ترتیب



شکل ۲- سامانه حمام روغن به همراه مولتی رکوردر و رایانه متصل به آن برای تعیین نیم‌رخ دما با زمان در نمونه لاستیکی.

ارائه الگوریتم محاسباتی جدید برای تبدیل نیم‌رخ دمای به دست آمده از آزمون به مقادیر ضرایب نفوذ گرمایی است. در این روش از فرایند وارونه استفاده شده که جزئیات آن در ادامه توضیح داده می‌شود. ابتدا معادله انتقال گرمای رسانشی گذرا در نمونه به کمک روش اجزای محدود حل می‌شود. این معادله در فضای سه‌بعدی کارتزین به شکل معادله (۱) داده شده است:



شکل ۱- قطعه لاستیکی پخت شده به همراه سیم ترموکوپل متصل به آن.

می‌شود [۱۳] تغییر و محاسبات مجدداً انجام شد. این چرخه آن قدر تکرار شد تا مقدار خطا به حداقل برسد. این روش، روش بهینه‌سازی بر مبنای یافتن نقطه (یا نقاط کمینه) است که بدون نیاز به محاسبه مشتق انجام می‌شود. هدف در اینجا کمینه‌سازی تابع خطا که اختلاف بین داده‌های تجربی و نتایج محاسباتی است و به شکل معادله (۴) داده می‌شود:

$$\min E(\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5) = \sum_{i=1}^N |(T_{\text{exp}})_i - (T_{\text{FEM}})_i|^2 \quad (4)$$

در این معادله، $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ مقادیر ضرایب نفوذ گرمایی در پنج دمای انتخابی، $(T_{\text{exp}})_i$ دمای اندازه‌گیری شده تجربی، $(T_{\text{FEM}})_i$ دمای محاسبه شده، N تعداد نقاط و E تابع خطا بوده که مجموع مربعات قدر مطلق اختلاف بین داده‌های تجربی و عددی تعریف شده است. از آنجا محاسبات به شکل عددی و گسسته انجام می‌شود، نمی‌توان به آسانی از روش‌های بهینه‌سازی استفاده کرد که بر مبنای مشتق‌گیری هستند.

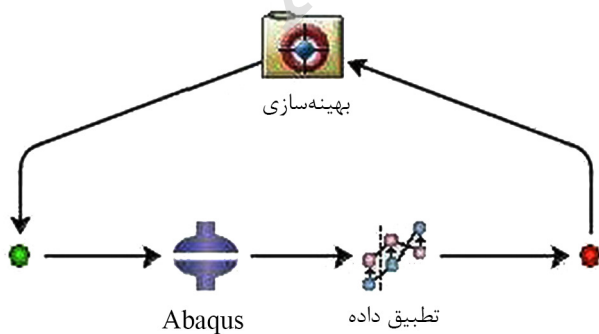
بنابراین، روش نامبرده انتخاب بسیار مناسبی است که الگوریتم ساخته شده بر اساس آن به زمان محاسبه طولانی نیاز ندارد. برای استفاده از الگوریتم بهینه‌سازی مزبور و نیز خودکار کردن چرخه یادشده، از نرم‌افزار Isight [۱۴] استفاده شد. با این نرم‌افزار می‌توان اجزای مختلف را برای اجرای یک الگوریتم محاسباتی به آسانی در کنار هم و به شکل چیدمانی قرارداد و آن را اجرا کرد. شکل ۴ مراحل کار را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در رأس چرخه ماژول بهینه‌سازی قرار دارد که نتایج مقایسه بین داده‌های تجربی و مقادیر محاسبه‌شده با Abaqus تحلیل و مقادیر جدید ضرایب نفوذ گرمایی را به کمک روش بهینه‌سازی Simplex تعیین می‌کند.

بردارهای مجهول دما (بین دو مرحله زمانی) و مشتق اول آن نسبت به زمان هستند. $\{T_a^{(e)}\}$ به شکل معادله (۳) تعریف می‌شود:

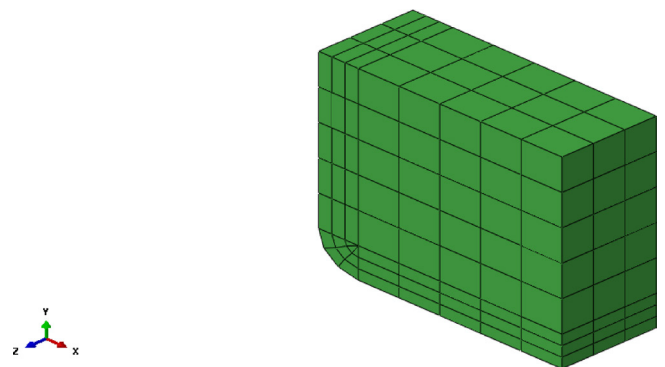
$$\{T_a\} = (1 - \theta)\{T_n\} + \theta\{T_{n+1}\} \quad (3)$$

در این کار فرض شده که $\theta=1$ است. علت این موضوع نیز رسیدن به جواب‌های پایدار و همگراست. جزئیات بیشتر حل معادله (۱) در مرجع ۱۱ داده شده است، بنابراین از تکرار آن خودداری می‌شود. برای انجام مراحل ایجاد شکل هندسی مدل، تولید شبکه اجزای محدود، حل معادله و سایر محاسبات مربوط از معادله از نرم‌افزار Abaqus [۱۲] استفاده شد. دماهای اولیه و سطح نمونه‌ها درون حمام روغن به عنوان شرایط اولیه و مرزی در نظر گرفته شدند. شکل ۳ طرحی از شبکه اجزای محدود نمونه را نشان می‌دهد که با توجه به تقارن موجود، این مدل از $\frac{1}{8}$ نمونه واقعی تشکیل شده است. برای تولید این شبکه از اجزای هشت‌گه‌ای جامد استفاده شد.

حل معادله با مقادیر اولیه ضرایب نفوذ گرمایی انجام شد. بدین ترتیب که ابتدا پنج نقطه دمایی شامل ۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰ و ۱۲۰°C انتخاب شدند که در محدوده دماهای اندازه‌گیری شده قرار دارند. سپس، مقدار اولیه‌ای برای ضریب نفوذ گرمایی در هر یک از این نقاط به صورت حدس اولیه انتخاب شده و به دنبال آن محاسبات اجزای محدود انجام شد. در گام بعد، نیم‌رخ دمای به دست آمده در نقطه‌ای که دمای آن قبلاً به طور تجربی اندازه‌گیری شده بود، از نتایج استخراج و مقدار اختلاف آن با نیم‌رخ دمای تجربی تعیین شد. با توجه به اختلاف بین داده‌های تجربی و نتایج حاصل از محاسبات اجزای محدود، مقادیر ضرایب نفوذ گرمایی به کمک الگوریتم بهینه‌سازی downhill simplex، که به نام Nelder-Mead نیز شناخته

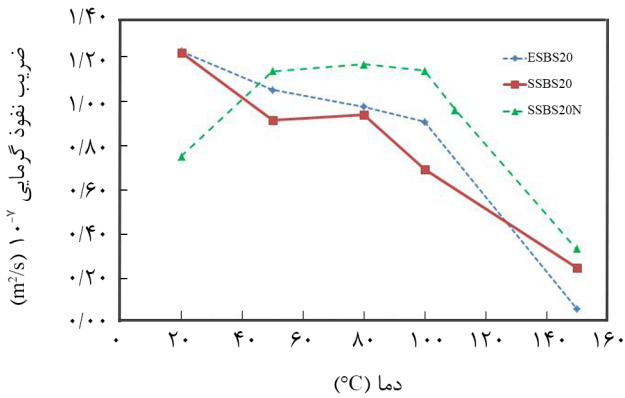


شکل ۴- نمودار جریان بهینه‌سازی پارامترهای مدل انتقال گرما برای تعیین ضرایب نفوذ گرمایی در نرم‌افزار Isight.



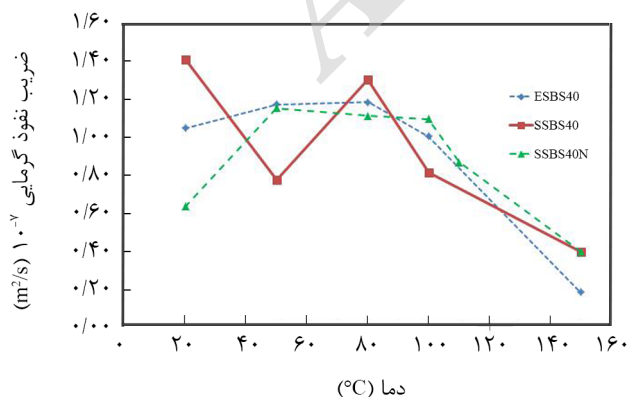
شکل ۳- شبکه اجزای محدود قطعه لاستیکی (یک هشتم شکل هندسی اصلی قطعه لاستیکی).

نتایج و بحث



شکل ۶- تغییرات ضریب نفوذ گرمایی برحسب دما برای آمیزه‌ها در مقدار دوده- سیلیکا ۲۰/۶۰.

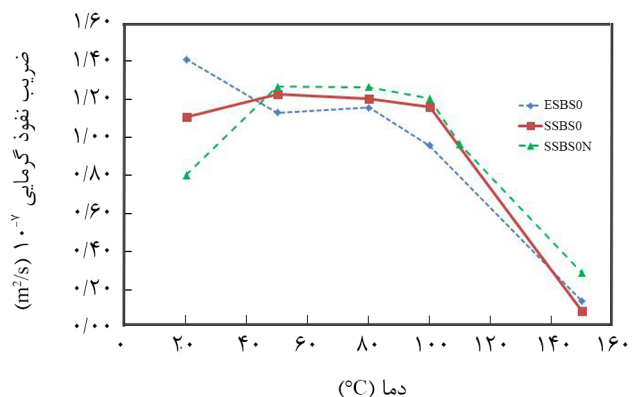
به‌وجود آید. با افزایش زمان، گرمای بیشتری منتقل می‌شود، ذرات پرکننده نسبت به پلیمر به دمای تعادلی خود نزدیک‌تر شده و در نتیجه اختلاف دمای آن‌ها با پلیمر کمتر می‌شود. این بدین معنی است که گرادیان دمای بین پلیمر و پرکننده کم شده یا مقاومت گرمایی بین آن‌ها افزایش می‌یابد. این مسئله به کاهش شار گرمایی بین پرکننده و پلیمر منجر می‌شود و بنابراین ضریب نفوذ گرمایی کاهش بیشتری می‌یابد. افزایش دما اثر سومی را نیز بر رفتار انتقال گرمای پلیمرها اعمال می‌کند. بدین ترتیب که موجب افزایش انرژی لرزشی (vibrational energy) در زنجیره‌های پلیمری می‌شود که می‌تواند انتقال گرما را تسهیل کند یا به‌عبارت دیگر باعث افزایش ضریب نفوذ گرمایی شود. از آنجا که این پدیده از لحاظ مولکولی با اثر نخست در تضاد است، بنابراین چنین می‌توان نتیجه گرفت، افزایش دما به بروز دو پدیده رقابتی منجر می‌شود که حتی می‌توانند حتی یکدیگر را خنثی کنند [۱۵].



شکل ۷- تغییرات ضریب نفوذ گرمایی برحسب دما برای آمیزه‌ها در مقدار دوده- سیلیکا ۴۰/۴۰.

نمودار تغییرات ضرایب نفوذ گرمایی برحسب دمای نمونه‌ها برای مقادیر مختلف نسبت دوده به سیلیکا در شکل‌های ۵ تا ۹ نشان داده شده است. در مرحله نخست آنچه مشاهده می‌شود، اختلاف بین ضرایب نفوذ گرمایی در آمیزه‌هاست که ضرورت تعیین دقیق آن‌ها برای آگاهی از عملکرد گرمایی آمیزه‌های مختلف به هنگام سرویس را بیان می‌دارد. اختلاف بین ریز و درشت‌ساختار در کائوچوهای SBR محلولی و امولسیون‌ی که به‌طور عمده به درصد استیرن، مقدار شاخه‌ای بودن و از همه مهم‌تر توزیع وزن مولکولی برمی‌گردد، موجب تفاوت معنی‌دار در ضریب نفوذ گرمایی می‌شود.

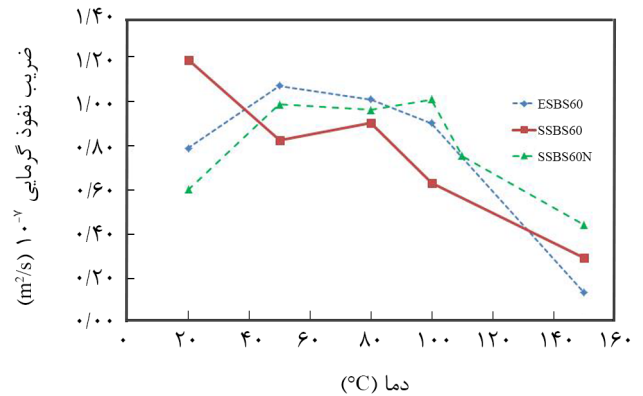
همان‌طور که مشاهده می‌شود، در تمام آمیزه‌های ساخته شده برپایه کائوچوی E-SBR با مقادیر کم سیلیکا (نمونه‌های ESBS0 و ESBS20) ضریب نفوذ گرمایی با افزایش دما کاهش می‌یابد. این پدیده توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است (به مقالات Hands [۴،۵] و قریشی [۸،۱۰] رجوع شود). دو علت اصلی برای این رفتار وجود دارد. اول اینکه افزایش دما در پلیمرهای بی‌شکل، همانند الاستومرها، به افزایش فاصله بین زنجیرها منجر شده و در نتیجه انتقال گرمای رسانشی با دشواری بیشتری انجام می‌شود [۱۵]. علت دوم، اختلاف ضریب نفوذ بین پلیمر و پرکننده است. پلیمرهای تقویت‌شده با پرکننده‌های ذره‌ای (نظیر دوده و سیلیکا) سامانه ناهمگنی در ریزمقیاس (microscale) هستند. از آنجا که این نوع پرکننده‌ها ضریب نفوذ گرمایی بیشتری نسبت به پلیمر دارند (تا ۱۰ برابر می‌تواند بیشتر باشد [۱۶])، بنابراین در ابتدای مرحله انتقال گرما، دمای پرکننده نسبت به پلیمر افزایش بیشتری می‌یابد. همین موضوع باعث می‌شود تا گرادیان دما بین پلیمر و پرکننده در ریزمقیاس



شکل ۸- تغییرات ضریب نفوذ گرمایی برحسب دما برای آمیزه‌ها در مقدار دوده- سیلیکا ۰/۸۰.

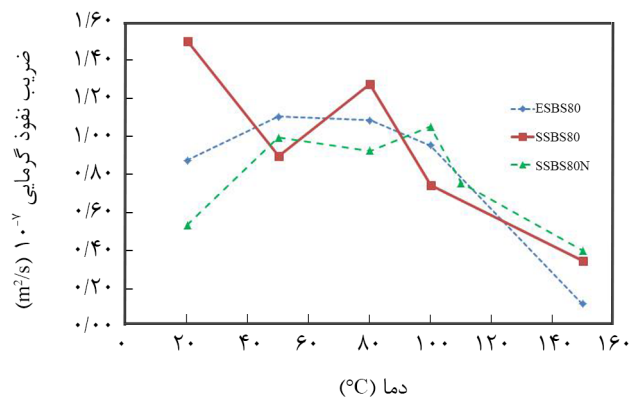
سیلان‌هایی مثل وینیل تری متوکسی سیلان (VTMS) برای شکستن کلوخه‌های سیلیکا و توزیع بهتر پرکننده در ماتریس کائوچو استفاده می‌شوند. این سیلان‌ها قابلیت ایجاد پیوند شیمیایی یا فیزیکی قوی را با ماتریس کائوچو ندارند. از طرف دیگر، سیلان‌هایی مثل بیس‌تری‌اتو کسی سیلیل پروپیل تتراسولفات (TESPT) به دلیل داشتن عنصر گوگرد می‌توانند افزون بر اتصال به ذرات پرکننده از یک سو با زنجیر لاستیک نیز پیوند برقرار کنند و موجب پایایی توزیع به دست آمده از پرکننده و بنابراین استفاده از ظرفیت زیاد تقویت‌کنندگی پرکننده و استحکام بیشتر آمیزه شوند. گزارش شده است، اگر دمای اختلاط به اندازه کافی زیاد باشد TESPT در مرحله اختلاط نیز به دلیل برهم‌کنش‌هایی که با لاستیک ایجاد می‌کند، موجب توزیع بهتر پرکننده سیلیکا می‌شود و از کلوخه‌ای شدن مجدد آن جلوگیری می‌کند [۱۷]. این اتصال بین پرکننده و پلیمر با توجه به درصد بیشتر گروه‌های وینیلی در کائوچوی SBR محلولی و سهولت دسترسی به آن‌ها در مقایسه با پیوندهای دوگانه داخل زنجیر با احتمال بیشتری ایجاد می‌شود. با جایگزینی کائوچوی SBR امولسیون با نوع محلولی اثر تغییر ساختار پلیمر را می‌توان بر ضریب نفوذ گرمایی بررسی کرد. کائوچوی SBR محلولی، نسبت به نوع امولسیونی آن، دارای وزن مولکولی بیشتر و توزیع باریک‌تر و نیز تعداد بیشتری گروه‌های وینیلی آویزان است (جدول ۵).

تغییرات ضریب نفوذ گرمایی با دما برای نمونه‌های تهیه شده از کائوچوی SBR محلولی ابتدا روندی افزایشی و سپس کاهش را نشان می‌دهد. این می‌تواند بدین علت باشد که با باریک شدن توزیع وزن مولکولی و در پی آن کاهش تعداد انتهای زنجیرها، از افزایش فواصل بین زنجیرها که در اثر افزایش دما روی می‌دهد، کاسته می‌شود. بنابراین، اثر آن در رقابت با پدیده افزایش انرژی لرزشی ناشی از افزایش دما کم شده و افزایش اولیه و سپس کاهش ثانویه مشاهده می‌شود. کاهش ثانویه مشاهده شده به دلیل وجود اختلاف بین ضرایب نفوذ گرمایی پلیمر و پرکننده بوده که پیش‌تر درباره آن توضیح داده شد. در مقایسه بین نمونه‌های SSBS0N با SSBS0 (و همین‌طور SBS20N با SSBS20 و تا آخر) می‌توان دید که تفاوت نسبتاً چشمگیری، به‌ویژه در محدوده دمایی $60-80^{\circ}\text{C}$ وجود دارد. علت این موضوع نیز به مقدار روغن بیشتری برمی‌گردد که در نمونه‌های SSBS0 تا SSBS80 وجود دارد. کائوچوی SBR محلولی استفاده شده در این نمونه‌ها حاوی روغن داخلی است، درحالی که در نمونه‌های SSBS0N تا SSBS80N از روغن اضافی استفاده نشده است. افزایش روغن در فرمول‌بندی نیز بر ضریب نفوذ گرمایی اثر معنی‌داری دارد. تغییرات ضریب نفوذ گرمایی روغن در محدوده $6-9 \times 10^{-8}$ است که با افزایش دما روند کاهش می‌یابد [۱۸].



شکل ۸ - تغییرات ضریب نفوذ گرمایی برحسب دما برای آمیزه‌ها در مقدار دوده-سیلیکا ۶۰/۲۰.

با افزایش مقدار سیلیکا (نمونه‌های ESBS40 تا ESBS80) ضریب نفوذ گرمایی ابتدا با افزایش دما افزایشی اندک یافته و سپس کاهش می‌یابد. در توجیه این مطلب می‌توان گفت، افزایش سیلیکای اصلاح‌شده به‌عنوان پرکننده‌ای که می‌تواند پیوند شیمیایی با زنجیر پلیمری برقرار کند و از افزایش فواصل بین زنجیرهای ناشی از افزایش دما، جلوگیری کند و بنابراین از کاهش ضریب نفوذ گرمایی می‌کاهد. ضمن آنکه به‌عنوان ماده رسانا باعث تسهیل انتقال گرما نیز می‌شود که این مطلب در محدوده $50-60^{\circ}\text{C}$ به‌خوبی مشاهده می‌شود. ترکیبات سیلیکایی ضریب نفوذ گرمایی کمتری نسبت به انواع دوده‌ها دارند [۱۶]. بنابراین انتظار می‌رود، با افزایش مقدار سیلیکا ضریب نفوذ گرمایی کاهش یابد که این مسئله در مقایسه بین نمونه‌های ESBS0 تا ESBS80 دیده می‌شود. توضیح این نکته ضروری است که نوع اصلاح‌کننده سیلانی استفاده شده برای پرکننده سیلیکا اهمیت زیادی در ایجاد اتصال بین پرکننده و پلیمر دارد. به‌طورکلی از



شکل ۹ - تغییرات ضریب نفوذ گرمایی برحسب دما برای آمیزه‌ها در مقدار دوده-سیلیکا ۸۰/۰.

به آن اشاره شده بود. از سوی دیگر، در مقایسه بین کائوچوها و اثر روغن نیز دیده می‌شود که کائوچوی SBR محلولی ضریب نفوذ گرمایی بزرگ‌تری نسبت به نوع امولسیون دارد. در اینجا نیز توجهات پیشین مبنی بر بیشتر بودن اثر نوسانات انتهای زنجیرها در کائوچوی امولسیونی نسبت به محلولی بر ضریب نفوذ گرمایی اثبات می‌شود. همچنین، افزایش روغن اضافی در ابتدا به دلیل کم بودن دما و در نتیجه، بیشتر بودن گرانشی از نفوذ گرما جلوگیری می‌کند. اما، با افزایش دما و کاهش گرانشی و به دنبال آن تحرک بیشتر مولکول‌های روغن به بیشتر شدن ضریب نفوذ گرمایی می‌انجامد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، رفتار انتقال گرمای آمیزه‌های لاستیکی ساخته شده بر پایه آمیخته کائوچوهای SBR و BR مصرفی در رویه تایرهای رادیال سواری مطالعه شد. نشان داده شد، نوع کائوچوی SBR (امولسیونی یا محلولی) و نیز ترکیب درصد پرکننده (دوده و سیلیکا) نه تنها مقدار ضریب نفوذ گرمایی را تغییر می‌دهد، بلکه بر چگونگی تغییرات آن با دما نیز مؤثر است. علت این تغییرات نیز به مقدار و توزیع وزن مولکولی در کائوچو و نیز برهم‌کنش پلیمر و پرکننده وابسته است. افزون بر این، پرکننده سیلیکای اصلاح شده به دلیل برقراری پیوند شیمیایی با زنجیرهای پلیمری، به‌ویژه در درصد‌های زیاد، اثر متفاوتی نسبت به دوده دارد. مشاهده شد، در آمیزه‌های ساخته شده با کائوچوی SBR محلولی و سیلیکا به دلیل کاهش تعداد انتهای زنجیر و پیوند شیمیایی بین پرکننده با زنجیرهای پلیمری از اثر افزایش فاصله‌ها که با افزایش دما رخ می‌دهد، در مقایسه با اثر انرژی نوسانی کاسته می‌شود. به همین دلیل این نوع آمیزه‌ها ضریب نفوذ گرمایی بیشتری نسبت به آمیزه‌های ساخته شده با کائوچوی نوع امولسیونی دارند و در نتیجه در محدوده دمایی کارکرد تایر سرعت انتقال گرما افزایش می‌یابد. همچنین، مطالعه ضرایب نفوذ گرمایی تعیین شده برای آمیزه‌های مرجع که در آن‌ها از پرکننده استفاده نشده به‌درستی نیز مبین آن است که افزایش پرکننده موجب ایجاد اختلاف یا گرادیان دمایی در ریز مقیاس شده و وابستگی ضریب نفوذ گرمایی به دما را تا حد چشمگیری افزایش می‌دهد.

قدرانی

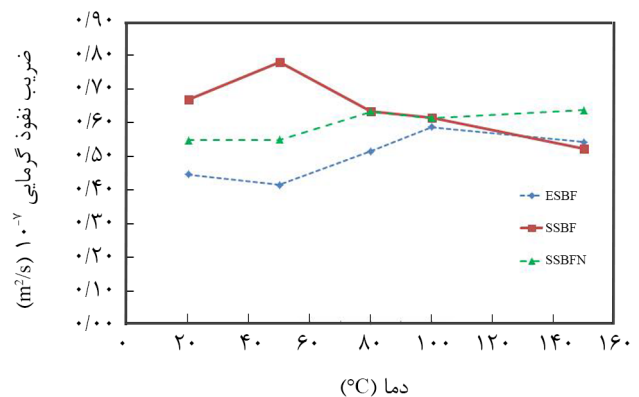
از قطب علمی فرایند و پوشش‌های پلیمری برای حمایت‌های مالی و علمی در انجام این پژوهش تشکر و قدرانی می‌شود.

جدول ۵- مشخصه‌های مولکولی کائوچوهای استفاده شده در این پژوهش.

نوع کائوچو	وزن مولکولی	
	متوسط عددی	متوسط وزنی
SBR امولسیونی	۱۵۶۰۰۰	۴۶۵۰۰۰
SBR محلولی	۳۱۹۰۰۰	۸۰۷۰۰۰

بنابراین، از یک سو به دلیل کمتر بودن آن نسبت به ضریب نفوذ گرمایی پرکننده می‌تواند موجب کاهش شود و از سوی دیگر به‌عنوان ماده کوچک مولکول که می‌تواند بین زنجیرهای پلیمری نفوذ کند، باعث تسهیل انتقال گرما شده و در رقابت با پدیده‌های پیش‌تر گفته شده به تغییر در گرادیان دما در ریزمقیاس منجر شود. بدین ترتیب، در محدوده دمایی یاد شده به علت روان شدن ناشی از افزایش دما و کاهش گرانشی به انتقال گرما کمک کرده و افزایش موقتی در ضریب نفوذ گرمایی به وجود می‌آید.

نتایج مربوط به ضریب نفوذ گرمایی آمیزه‌های مرجع ساخته شده بر پایه کائوچوهای یاد شده که در آن‌ها از پرکننده استفاده نشده (SSBF، ESBF، SSBF) در شکل ۱۰ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، مقدار ضریب نفوذ گرمایی هر یک از این سه آمیزه نسبت به موارد مشابه که در آن‌ها از پرکننده استفاده شده، کمتر بوده که این نکته نسبتاً روشنی است و به‌طور عمده به بزرگ‌تر بودن ضریب نفوذ گرمایی پرکننده نسبت به سایز اجزا به‌ویژه پلیمر برمی‌گردد. همچنین، مقدار حساسیت تغییرات این آمیزه‌ها به دما نیز کاهش چشمگیری دارد. این مطلب نیز تأییدکننده توجیه اثر گرادیان دمایی بین ماتریس پلیمری و پرکننده در آمیزه‌های دارای پرکننده بر تغییرات ضریب نفوذ گرمایی در برابر دماست که پیش‌تر



شکل ۱۰- تغییرات ضریب نفوذ گرمایی برحسب دما برای آمیزه‌های فاقد پرکننده.

مراجع

1. Frumkin L. and Dubinker Y., Investigation of the Thermal Conductivity of Rubber, *Rubber Chem. Technol.*, **11**, 359-371, 1938.
2. Rehner J., Heat Conduction and Molecular Structure in Rubberlike Polymers, *Rubber Chem. Technol.*, **21**, 82-93, 1948.
3. Eiermann K., Model Interpretation of Thermal Conductivity in High Polymers I. Amorphous High Polymer, *Rubber Chem. Technol.*, **39**, 841-857, 1966.
4. Hands, D., The Thermal Transport Properties of Polymer, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 480-522, 1977.
5. Hands D. and Horsfall F., Thermal Diffusivity and Conductivity of Natural Rubber Compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **50**, 253-265, 1977.
6. Kong D., White J.L., Weissert F.C., and Nakajima N., An Experimental and Theoretical Study of Heat Conduction and Vulcanization of Rubber Compounds in Molds, *Rubber Chem. Technol.*, **60**, 140-158, 1987.
7. Saxena N.S., Pradeep P., Mathew G., Thomas S., Gustafsson M, and Gustafsson S.E., Thermal Conductivity of Styrene Butadiene Rubber Compounds With Natural Rubber Prophylactics Waste as Filler, *Eur. Polym. J.*, **35**, 1687-1693, 1999.
8. Ghoreishy M.H.R. and Naderi G., A New Method for Determination of the Thermal Conductivity of Rubber Compounds, *Iran. Polym. J.*, **10**, 315-320, 2001.
9. Ghoreishy M.H.R., *Numerical Simulation of the Curing Process of Rubber Articles*, in *Computational Materials*, Oster W.U. (Ed.), Nova Science, New York, 445-478, 2009.
10. Ghoreishy M.H.R., A State-of-the-Art Review on the Mathematical Modeling and Computer Simulation of Rubber Vulcanization Process, *Iran. Polym. J.*, **25**, 89-109, 2016.
11. Ghoreishy M.H.R., *Introduction to the Finite Element Method in Chemical and Polymer Engineering*, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran, Chapt. 3, 2013.
12. *Abaqus FEA.*, Dassault Systemes, Simulia, 2014.
13. Andrew R. Conn., Scheinberg K., and Vicente L.N., *Introduction To Derivative-Free Optimization*, Society for Industrial and Applied Mathematics and Mathematical Programming, Philadelphia, USA, 2009.
14. *Istight*, Dassault Systemes, Simulia, 2015.
15. Daniels C.A., *Polymers: Structure and Properties*, CRC, USA, Chapt. 3, 29-30, 1989.
16. Green D. and Perry R., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., McGraw-Hill Education, USA, Chapt. 2, 2007.
17. Lin C.J., Hergenrother W.L., Alexanian E. and Böhm G.G.A., On the Filler Flocculation in Silica-Filled Rubbers Part I. Quantifying and Tracking the Filler Flocculation and Polymer-Filler Interactions in the Unvulcanized Rubber Compounds, *Rubber Chem. Technol.*, **75**, 864-89, 2002.
18. Bejan, A., *Convection Heat Transfer*, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, Appendix C, 2004.