

تهیه و به کارگیری مشتق کالیکس آرن بسترسازی شده بر سیلیکا برای کاهش گرماندوزی آمیزه‌های لاستیکی مورد استفاده در رویه تایر

سیده نازنین سادات منصوری^۱، سعید تقوایی گنجعلی^{۲*} و رضا زادمرد^۳

۱. دانشجوی دکتری شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۲. استاد شیمی آلی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران.

۳. استاد شیمی آلی، پژوهشگاه شیمی و مهندسی شیمی ایران، تهران، ایران.

دریافت: آبان ۱۴۰۰ بازنگری: دی ۱۴۰۰ پذیرش: دی ۱۴۰۰

doi 10.30495/JACR.2022.1945168.1987

20.1001.1.17359937.1401.16.2.11.5

چکیده

در این پژوهش، ابتدا کلروسولفونیل کالیکس[۴]آرن بسترسازی شده بر سیلیکا (SS-CSC[4]A) تهیه شد و سپس اثر آن به عنوان عامل کمک فرایند بر کاهش گرماندوزی در آمیزه رویه تایر خودرو سواری بررسی شد. بدین منظور، آمیزه شاهد بر پایه دو کائوچوی SBR و PBR به همراه سایر اجزای آمیزه کاری در نظر گرفته شد. سپس پنج آمیزه دیگر تهیه شدند که در آن‌ها از رزین‌های C5، G90، SP1068، پاراترشیوبوتیل فنل و SS-CSC[4]A به عنوان عامل‌های کمک فرایند استفاده شد. ساختار SS-CSC[4]A با روش‌های تجزیه عنصری، طیف‌سنجی ATR-FTIR، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و طیف‌سنجی ²⁹Si-NMR بررسی و شناسایی شد. آزمون‌های کلاسیک فناوری لاستیک شامل آزمون شارش‌سنجی، آزمون کشش و آنالیز گرمایی مکانیکی و دینامیکی (DMTA) انجام شد. نتیجه‌های به دست آمده از آزمون DMTA حاکی از کاهش مقدار ضریب اتلاف آمیزه حاوی SS-CSC[4]A در دمای ۹۰ C° در مقایسه با سایر آمیزه‌ها است، که نشانگر کاهش گرماندوزی در این آمیزه است. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که تایرهای حاوی SS-CSC[4]A به دلیل دارا بودن گرماندوزی پایین‌تر، مصرف سوخت کمتری را نیز خواهند داشت.

واژه‌های کلیدی: کالیکس آرن، گرماندوزی، آنالیز گرمایی مکانیکی و دینامیکی، آمیزه رویه تایر، لاستیک

مقدمه

مواد مصرفی، تأثیر تایر بر مصرف سوخت و مقدار آلایندگی تولید شده به وسیله خودرو است، کنترل هر یک از این عامل‌ها می‌تواند شاخص تأثیرگذاری در کاهش آلودگی محیط‌زیست به حساب آید [۱]. تایر سبز با استفاده از مواد

امروزه بهبود مستمر در صنعت تولید تایر با آمیزه‌های جدید و طراحی آن برپایه روش‌های نوین موجب تولید تایرهایی با عملکرد بهتر شده است. با توجه به گستردگی این صنعت و آثار زیست‌محیطی به دست آمده از آن که ناشی از

G90 از گروه رزین‌های کومارون ایندن است که به‌عنوان چسبناک‌کننده و کمک فرایند عمل می‌کند و متعلق به گروه کمک فرایندهای با قطبیت بالا است [۹].

کالیکس‌آرن‌ها نام گروهی از درشت‌حلقه‌ها هستند که از واحدهای فنلی تشکیل شده‌اند و از واکنش هیدروکسی آلکیل‌دارشدن فنل با مشتق‌های آلدهیدی به‌دست می‌آیند [۱۰ و ۱۱]. این واحدهای فنلی با پل‌های متیلنی با یکدیگر پیوند دارند. کالیکس‌آرن‌ها ساختار گلدانی شکل دارند و از سه بخش بالای حلقه، پایین حلقه و حلقه‌های میانی تشکیل شده‌اند که ساختاری سخت و سه بعدی واحد دارند [۱۲] و [۱۳]. شکل ساختاری این ترکیب‌ها به‌دلیل حفره گلدان ماندشان، آن‌ها را جزء طبقه شناخته شده‌ای از مولکول‌های گیرنده مصنوعی قرار داده است که قادر به پذیرایی مولکول‌ها و یون‌های مهمان و در نتیجه تشکیل‌دهنده کمپلکس‌های میزبان-مهمان هستند [۱۴ و ۱۵]. کالیکس‌آرن‌ها از دو بخش بالا و پایین حلقه به‌راحتی با گروه‌های متفاوتی می‌توانند عامل‌دار شده و مشتق‌های گوناگونی از کالیکس‌آرن‌ها را ایجاد کنند. گروه پژوهشی تقوایی استفاده از مشتق‌های کالیکس [۴] آرن را به‌عنوان جاذب انتخابی شتاب‌دهنده‌ها [۱۶]، پرکننده‌های تقویتی [۱۷] و رزین چسبناک‌کننده [۱۸] در صنعت لاستیک مورد مطالعه قرار داده است. لی و همکارانش [۱۹] اثر پاداکسنده‌های فنلی بر پایه کالیکس‌آرن را بر ویژگی‌های پاداکسندگی لاستیک طبیعی بررسی کرده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تأثیر احتمالی کالیکس‌آرن‌ها به‌عنوان عامل کمک‌فرایند در بهبود عملکرد تایر در مقاله‌های حاضر بررسی نشده است.

در این پژوهش، ابتدا کلروسولفونیل کالیکس [۴] آرن بسترسازی‌شده بر سیلیکا (SS-CSC[4]A) تهیه شد و سپس به‌عنوان عامل کمک فرایند در آمیزه لاستیکی بر پایه SBR/BR برای کاهش پدیده گرماندوزی استفاده شد.

طراحی جدید تهیه می‌شود که موجب مقاومت غلثشی^۱ کم، مصرف سوخت کم و انتشار آلاینده‌های کمتر می‌شود [۲]. با اجرایی شدن مقررات برچسب‌گذاری تایر در اتحادیه اروپا [۳]، تقاضا برای تایر با عملکرد بالا افزایش یافت [۴]. برای مثال، دو دوعامل مقاومت غلثشی و چنگ‌زنی^۲ به سطح جاده خیس با مفهوم تایر سبز به خوبی همخوانی دارند. از آنجایی که رویه تایر^۳ به‌طور مستقیم با سطح جاده در تماس است می‌تواند با مقاومت در برابر سایش بالا، استحکام کششی و قابلیت چنگ‌زنی به سطح جاده و همچنین، بیشترین کارایی را در پیش‌بردن خودرو با کمترین انرژی داشته باشد [۵ و ۶]. بنابراین، یافتن عوامل کمک فرایند برای استفاده در ترکیب‌های لاستیکی برای کاهش گرماندوزی^۴، پسماند و مقاومت غلثشی لازم است.

کمک فرایندها، افزودنی‌هایی هستند که با هدف برطرف‌ساختن مشکلات فرایندی به آمیزه افزوده می‌شوند. طیف عملکرد کمک فرایندها بسیار وسیع است و تمام سطوح فرایند لاستیک را پوشش می‌دهد. اثرهای مثبت استفاده از کمک فرایندها شامل اختلاط سریع پرکننده‌ها، پراکنش بهتر، اتلاف دمایی کمتر و بهبود چسندگی است [۷ و ۸]. به‌طور کلی، عامل‌های کمک فرایند مورد استفاده در صنعت لاستیک، بسپارهای با وزن مولکولی کم، رزین‌ها، اسیدهای چرب و سایر ترکیب‌های هیدروکربنی هستند. در این پژوهش، از رزین‌های متفاوت به‌عنوان عامل‌های کمک فرایند استفاده شده است. C5 که از گروه رزین‌های هیدروکربنی آلیفاتیک است، می‌تواند به‌عنوان کمک فرایند و تقویت‌کننده عمل کند. SP-1068 (اکتیل‌فنیل‌فرمالدهید رزین) به‌عنوان یک رزین چسبناک‌کننده عمل می‌کند که پیوندهای هیدروکربنی قوی با ترکیب لاستیک ایجاد می‌کند.

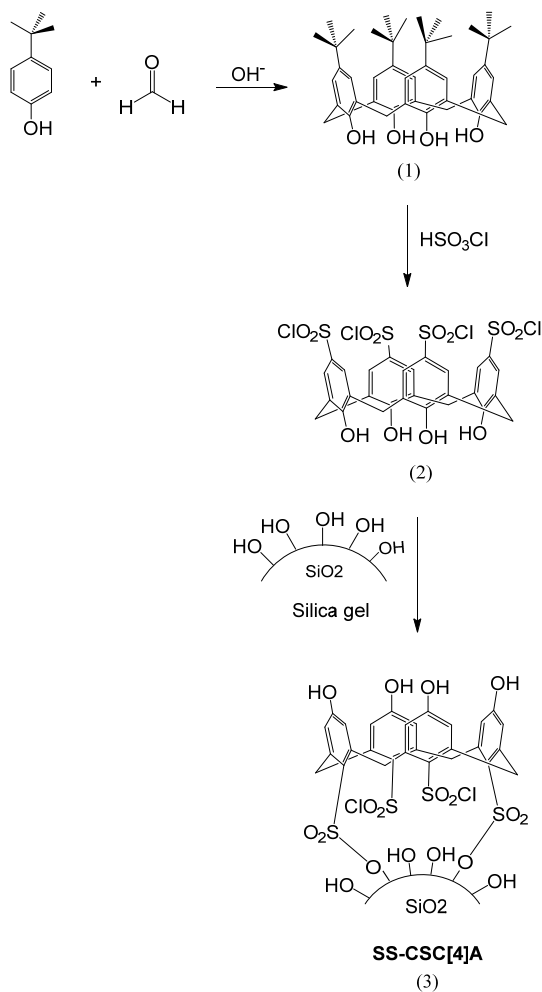
بخش تجربی

مواد مصرفی

در این پژوهش، از کائوچوی استایرن بوتادیان SBR 1502 ساخت پتروشیمی تخت جمشید و کائوچوی بوتادیان با هم پار سیس بالا (۹۶٪) ساخت پتروشیمی اراک استفاده شد. پرکننده موردنظر، دوده گرید N-330 ساخت شرکت دوده پارس و روغن آروماتیک به عنوان نرم کننده از شرکت ایرانول خریداری شدند. رزین هیدروکربنی C5 ساخت شرکت Lesco Chemical چین، رزین های G90 و SP1068، همچنین، TMQ به عنوان پاداکسنده، CBS و DPG به عنوان شتاب دهنده، و گوگرد معمولی به عنوان عامل ایجاد پیوندهای عرضی از شرکت Taizhou Huangyan Donghai Chemical چین بودند. روی اکسید از شرکت شکوهیه ایران و استتاریک اسید از شرکت Acidchem مالزی به عنوان فعال کننده، خریداری شدند. سیلیکای مصرفی به عنوان پرکننده تقویت کننده، ساخت شرکت Evonic آلمان، TESPT ساخت شرکت Shin-Etsu ژاپن و پارافین وکس به عنوان پاداوزون ساخت شرکت Acidchem مالزی بودند. پاراترشیوبوتیل فنل از شرکت مرک در این و تاخیرانداز PVI نیز از شرکت Changde Dingyuan چین خریداری شد. مشتق کالیکس [۴]آرن بسترسازی شده بر سیلیکا توسط تقوایی و همکارانش تهیه شده بود [۲۰]. مواد و حلال های مورد استفاده برای تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن از شرکت مرک آلمان تهیه شدند.

تهیه مواد

تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن بسترسازی شده بر سیلیکا از پاراترشیوبوتیل فنل با استفاده از روش های شناخته شده [۲۰]، در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱ مراحل تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن بسترسازی شده بر سیلیکا

تهیه پاراترشیوبوتیل کالیکس [۴]آرن (۱)

این ترکیب بر پایه روش گوتچه که پیش از این گزارش شده است، تهیه شد [۲۱]. در پایان بلورهای سفید و درخشان کالیکس [۴]آرن با بازده ۶۲٪ و نقطه ذوب $342-344\text{ }^{\circ}\text{C}$ به دست آمد.

ATR-FTIR: ν_{max} (cm^{-1}): 3169, 2955, 1200, 1401;
 $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.21 (s, 36H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_3$), 3.51 (d, 4H, ArCH_2Ar , J 12.8 Hz), 4.26

دی کلرومتان شسته و در آن در دمای 300°C به مدت ۲ ساعت خشک شد.

در یک بالن ته گرد ۱۰۰ میلی لیتری که مجهز به سامانه بازروانی و یک لوله برای هدایت گاز HCl آزاد شده در حین واکنش به داخل محلول نیترات نقره است، ۱/۴۵ گرم سیلیکاژل فعال شده، ۱ گرم کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن تهیه شده از مرحله پیش و ۵۰ میلی لیتر زایلن خشک ریخته شد. این مخلوط درحالی که پیوسته هم زده می شد، تحت گاز نیتروژن در دمای 140°C به مدت ۷۲ ساعت بازروانی شد. به منظور جلوگیری از خرد شدن ذره های سیلیکاژل و در نتیجه تغییر مساحت سطح ویژه ذره های سیلیکاژل در طول واکنش، برای هم زدن از همزن مغناطیسی استفاده نشد، بلکه هم زدن با ایجاد حباب های گاز نیتروژن در سطح مخلوط انجام شد. پس از پایان بازروانی، مخلوط واکنش با قیف جداکننده (با تخلخل ۳) صاف شد و ماده جامد به دست آمده به ترتیب با ۱۰ میلی لیتر دی کلرومتان، ۱۰ میلی لیتر دی اتیل اتر، ۱۰ میلی لیتر متانول و ۱۰ میلی لیتر استون شسته شد. کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن واکنش نداده و حبس شده در داخل حفره های سیلیکاژل با سامانه سوکسله به مدت ۱۲ ساعت با استون استخراج شدند. برای انجام محاسبه اولیه برای تعیین مقدار بارگیری $\text{CSC}[4]\text{A}$ بر سیلیکاژل، عملیات زیر انجام شد.

تمام حلال های شستشو جمع آوری و تبخیرکن چرخان پرانده شد. وزن $\text{CSC}[4]\text{A}$ تثبیت نشده بر سیلیکاژل حدود ۰/۷۵ گرم بود. با توجه به مقدار اولیه $\text{CSC}[4]\text{A}$ (۱ گرم)، انتظار می رفت که حدود ۰/۲۵ گرم از آن با سیلیکاژل پیوند شیمیایی برقرار کرده باشد. پس از خشک شدن SS- $\text{CSC}[4]\text{A}$ وزن آن به ۱/۵۷ گرم رسید که نسبت به مقدار اولیه سیلیکاژل (۱/۴۵ گرم)، ۰/۱۲ گرم افزایش یافته بود که می توان آن را به مقدار تثبیت شده از $\text{CSC}[4]\text{A}$ بر سطح

(d, 4H, ArCH₂Ar, J 12.8 Hz), 7.06 (s, 8H, Ar-H), 10.34 (s, 4H, OH); ¹³C NMR: (100 MHz, CDCl₃), $\delta(\text{ppm})$: 31.3, 32.4, 34.0, 126.2, 128.4, 144.5, 146.6.

تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن (۲)

کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن با روش کوکیر و همکارانش با اعمال تغییراتی تهیه شد [۲۲]. در یک بالن ته گرد سه دهانه ۱۰۰ میلی لیتری مجهز به همزن مغناطیسی، مبرد بازروانی و دهانه بسته شده با درپوش غشایی، مخلوطی از ۲ میلی مول پاراتریشوبوتیل کالیکس [۴]آرن و ۲۵ میلی لیتر دی کلرومتان بدون آب ریخته شد. این مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق در جو نیتروژن هم زده شد. مقدار ۵ میلی لیتر کلروسولفونیک اسید به آهستگی به مخلوط افزوده شد. سرعت افزایش کلروسولفونیک اسید در حدی بود که دمای مخلوط از 0°C تجاوز نکند. زمانی که افزایش کلروسولفونیک اسید پایان یافت، این مخلوط در حالی که به شدت هم می خورد، به مدت ۳۰ دقیقه بازروانی شد. پس از خنک شدن مخلوط واکنش تا دمای محیط، ۳۰ میلی لیتر اتر خشک، به مخلوط افزوده شد. لایه روغنی به دست آمده پس از جداسازی چندین بار با متانول شسته شد. کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن به صورت پودر سفید رنگ بسیار ریز با بازده ۵۰٪ و نقطه ذوب 230°C به دست آمد.

تهیه کلروسولفونیل کالیکس [۴]آرن بستر سازی شده بر سیلیکا (SS-CSC[4]A) (۳)

۴۰ میلی لیتر سولفوریک اسید ۹۸٪ به همراه ۱۰ میلی لیتر نیتریک اسید ۶۵٪ را در یک بالن مجهز به مبرد بازروانی ریخته و مقدار ۱/۵ گرم سیلیکاژل به آن افزوده شد. پس از ۲۴ ساعت، این مخلوط به مدت ۸ ساعت بازروانی شد. سپس، مخلوط با قیف جداکننده صاف و پودر بسیار ریز و سفید رنگ سیلیکاژل با آب یون زدوده تا خنثی شدن کامل شستشو داده شد. سپس سیلیکاژل چند بار با استون، متانول و

تهیه و به کارگیری مشتق کالیس آرن بستر سازی شده بر سیلیکا ...

همه آمیزه‌های لاستیکی با میل دوغلتکی و برپایه استاندارد ASTM D3182 هستند.

جدول ۱ فرمولاسیون آمیزه‌های لاستیکی
A, B, C, D, E و F

اجزای آمیزه کاری (phr [*])	
۳۰	پلی‌بوتادی‌ان BR
۷۰	استایرن بوتادی‌ان SBR
۴۵	دوده N330
۲۰	سیلیکا
۱	سیلان (TESPT)
۳	روی اکسید
۲	استتاریک اسید
۱٫۶	گوگرد
۲	P-Wax
۱٫۵	IPPD
۱	TMQ
۳۷	روغن آروماتیک
۱٫۴	CBS
۲	DPG
۰٫۳	PVI
۲	عامل کمک‌فرایند مربوط

* قسمت به ازای صد قسمت کاتوچو SBR/BR

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی SS-CSC[4]A

همان‌طور که در جدول ۲ مشاهده می‌شود با توجه به درصد کربن به‌دست آمده از تجزیه عنصری، مقدار $\mu\text{mol/g}$ $۹۲/۸۲$ ($۰/۲۱۹ \mu\text{mol/m}^2$) از CSC[4]A بر سطح سیلیکاژل پوشش داده شده است. درصد گوگرد محاسبه‌شده با تجزیه عنصری نشان‌دهنده این است که هر مول کالیکس [۴] آرن دارای $۰/۳۶$ مول گوگرد است که این موضوع جایگزین شدن چهار گروه ترشیوبوتیل با گروه‌های SO_2Cl را تایید می‌کند.

سیلیکاژل نسبت داد که نشان‌دهنده تثبیت حدود ۸٪ از CSC[4]A بر سطح سیلیکاژل است.

ساختار SS-CSC[4]A با روش‌های تجزیه عنصری، طیف‌سنجی ATR-FTIR، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA)، طیف‌سنجی $^{29}\text{Si-NMR}$ بررسی و با اطلاعات در دسترس مقایسه شد و ترکیب تهیه‌شده مورد تایید قرار گرفت.

با توجه به درصد کربن، برای محاسبه پوشش سطح و یا مقدار بارگیری از معادله ۱ استفاده شد

$$(1) \quad (\mu\text{mol/m}^2) = (C\% \times 106) / 1200nA$$

که در آن، C% درصد وزنی کربن به‌دست‌آمده از تجزیه عنصری، n تعداد اتم‌های کربن در مولکول، A مساحت سطح سیلیکاژل بر حسب m^2g^{-1} است.

دستگاه‌ها و آزمون‌ها

برای افزودن مواد پخت از میل دوغلتکی آزمایشگاهی مدل SYM-8 ساخت چین برپایه استاندارد ASTM D3182 استفاده شد. ویژگی شارش‌سنجی با دستگاه شارش‌سنج MDR 2000 ساخت شرکت HIWA برپایه استاندارد ASTM D5289 بررسی شد. آزمون کشش با دستگاه Testing Machine Universal ساخت شرکت Testometric برپایه استاندارد ASTM D412 C انجام گرفت. رفتار گرمایی مکانیکی و دینامیکی نمونه‌ها با آزمون DMTA^۱ و به‌کارگیری دستگاه Tritec-2000 ساخت انگلستان در دمای 90°C تحت تنش کششی و بسامد ۱ هرتز، برپایه استاندارد ASTM E1640 بررسی شد.

تهیه آمیزه‌های لاستیکی

در این پژوهش، شش آمیزه لاستیکی تهیه شد که فرمولاسیون آن‌ها در جدول ۱ نشان داده شده است. اختلاط

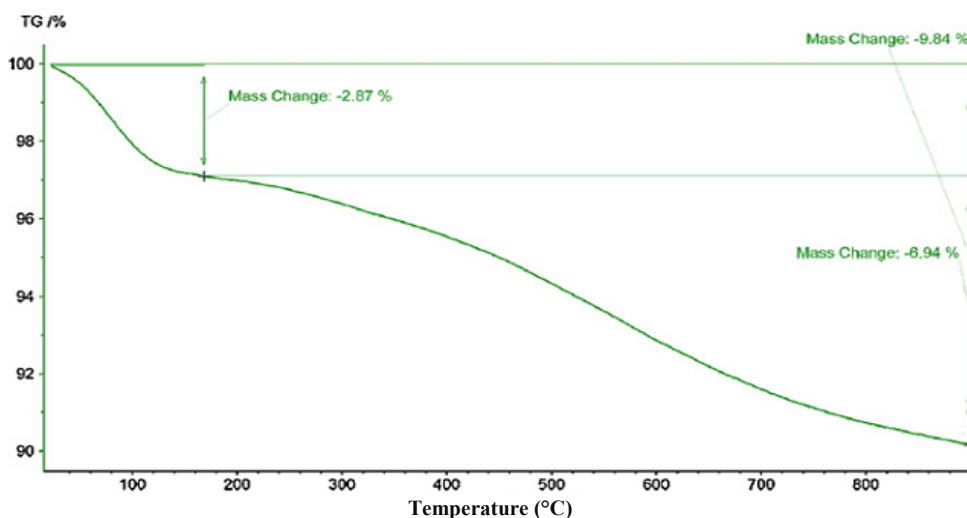
1. Dynamic mechanical thermal analysis

تا 110°C است که می‌تواند مربوط به حلال‌های باقیمانده و مولکول‌های آب حبس‌شده در شبکه سیلیکاژل باشد [۲۳]. مرحله دوم شامل کاهش وزن حدود ۷٪ است که بین دمای 200°C تا 900°C دیده می‌شود که می‌توان آن را به تجزیه گروه‌های آلی تثبیت‌شده از راه شیمیایی بر سطح سیلیکای فعال‌شده، نسبت داد. ۷٪ کاهش وزن با $92/82$ میکرومول CSC[4]A به ازای هر گرم سیلیکاژل همخوانی دارد.

جدول ۲ تجزیه عنصری SS-CSC[4]A

C%	H%	S%	مقدار CSC[4]A بارگیری‌شده ($\mu\text{mol/g}$)
۳/۱۱	۰/۴۵	۱/۱۵	۹۲/۸۲

نمودار TGA مربوط به ترکیب SS-CSC[4]A دارای دو مرحله مشخص است که در شکل ۲ نشان داده شده است. مرحله‌ی اول شامل کاهش وزن $2/8$ ٪ بین دمای 30



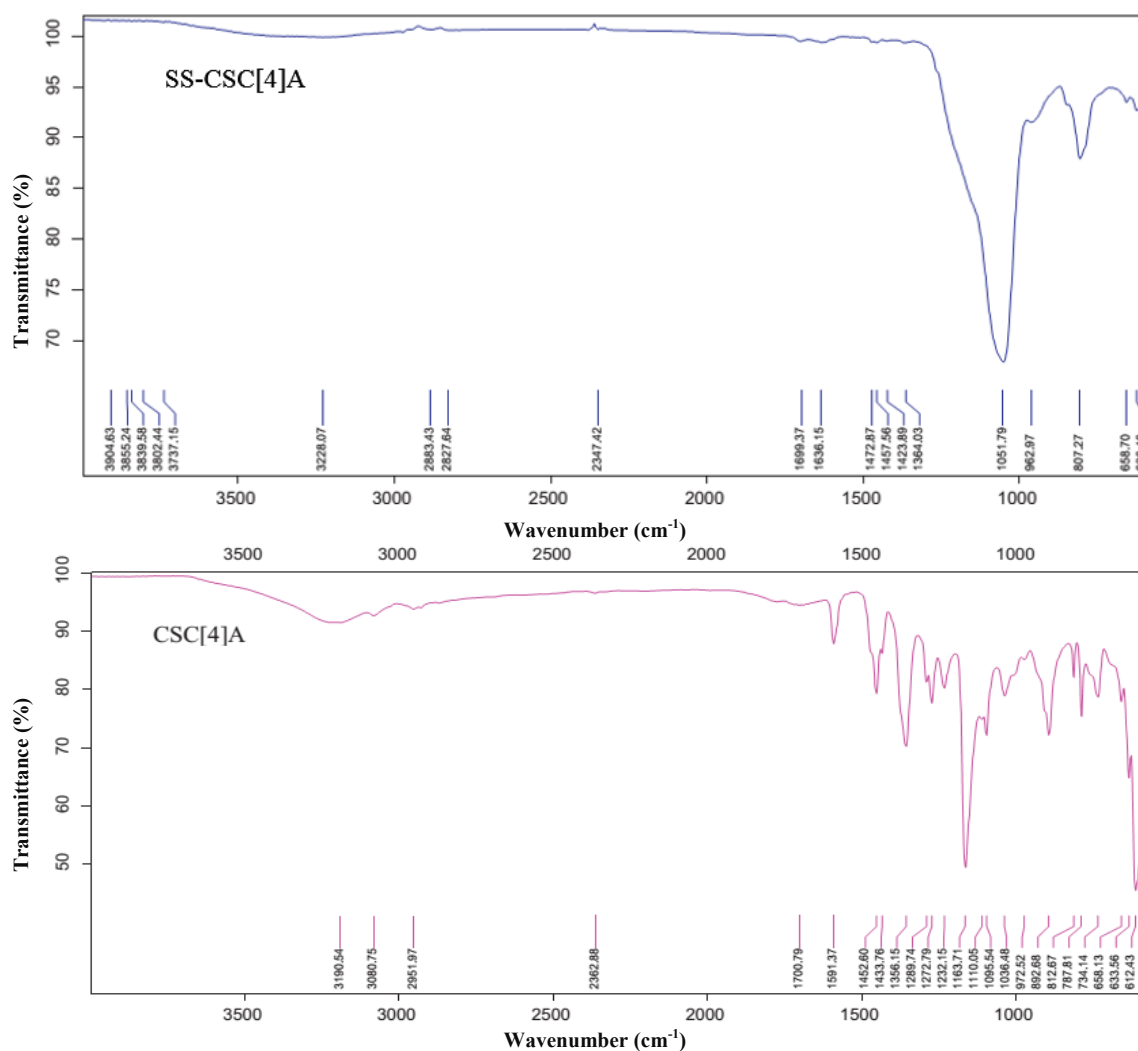
شکل ۲ نمودار TGA برای SS-CSC[4]A

پیک‌های بیشتری در 2883 ، 2827 ، 1457 ، 1936 و 650 cm^{-1} است که به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن متیلن، ارتعاش کششی متقارن متیلن، ارتعاش خمشی C-H و ارتعاش کششی حلقه‌های بنزن و پیوند C-S است. همچنین، پیدایش پیک‌های متعدد در گستره 1000 تا 1500 cm^{-1} مربوط به جذب‌های مشخصه کالیکس‌آرن‌ها است. به نظر می‌رسد که پیک گروه S=O در این ترکیب که باید در 950 cm^{-1} تا 1040 دیده شود با پیک پهن سیکلوکسان در همین ناحیه، همپوشانی کرده است. از طرف دیگر، به نظر می‌رسد که به‌علت پیدایش پیک بسیار پهن و قوی سیکلوکسان در ناحیه 1100 cm^{-1} شدت سایر پیک‌ها در طیف به‌نسبت کم است.

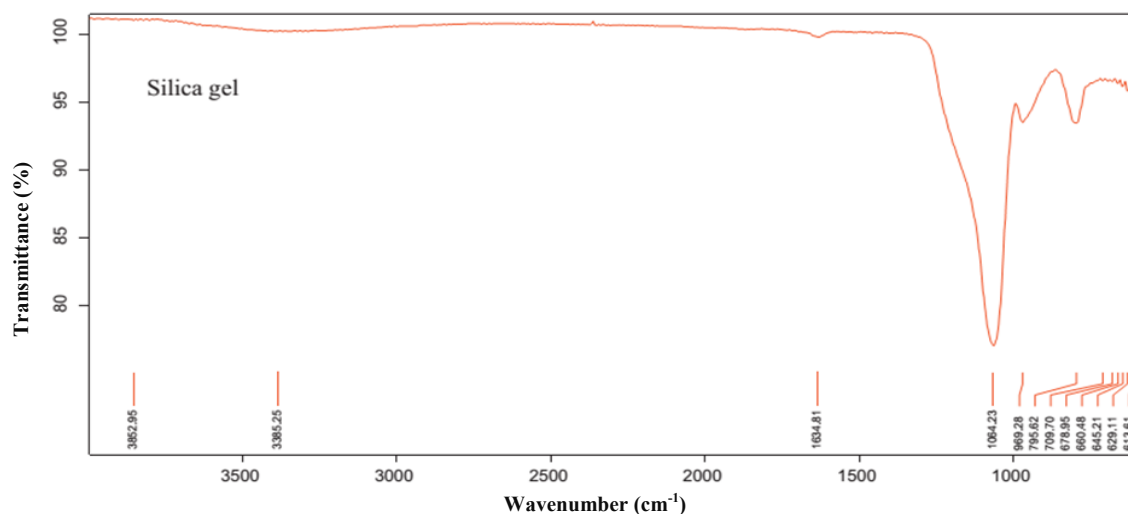
طیف‌های ATR-FTIR برای سیلیکاژل، CSC[4]A و SS-CSC[4]A در شکل ۳ نشان داده شده است. پیک‌های اصلی در طیف فروسرخ سیلیکاژل شامل پیکی پهن در گستره 3200 تا 3400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی OH گروه‌های سیلانول و آب‌های جذب شده، یک پیک قوی در 1000 تا 1250 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si (سیکلوکسان)، پیکی در حدود 800 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی متقارن Si-O-Si. پیک در 1600 تا 1650 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب هستند. مهم‌ترین پیک در ناحیه 900 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی Si-OH است. طیف فروسرخ SS-CSC[4]A افزون بر پیک‌های سیلیکاژل، دارای

CSC[4]A در مقایسه با مقدار جذب همین پیک در طیف سیلیکاژل نشان می‌دهد که فرکانس ارتعاشی Si-OH در اثر تثبیت، تحت تاثیر قرار گرفته است. تشابه این نتیجه‌ها با نتیجه‌های به‌دست آمده از طیف‌های IR مقاله‌های مشابه منتشرشده [۲۴ تا ۲۶]، تثبیت شیمیایی ترکیب را تایید می‌کند.

با در نظر گرفتن احتمال وجود غیریکنواختی در ضخامت نمونه‌ها و همچنین، احتمال و تغییر در موقعیت پرتو فروسرخ، مساحت پیک مربوط به ارتعاش خمشی Si-OH در ناحیه 900 cm^{-1} پیش و پس از تثبیت CSC[4]A نسبت به پیک موجود در ناحیه 1100 cm^{-1} به‌عنوان پیک مرجع محاسبه شد. کاهش جذب در ناحیه 900 cm^{-1} طیف فروسرخ SS-



شکل ۳ طیف‌های ATR-FTIR سیلیکاژل، CSC[4]A و SS-CSC[4]A



ادامه شکل ۳ طیف‌های ATR-FTIR سیلیکاژل، CSC[4]A و SS-CSC[4]A

آزمون شارش‌سنجی

از شارش‌سنجی برای تعیین حالت پخت استفاده می‌شود. ویژگی شارش‌سنجی آمیزه لاستیکی شامل گشتاور کمینه (ML)، گشتاور بیشینه (MH)، زمان برستگی (ts_2)، زمان پخت (tc_{90}) و شاخص سرعت پخت (CRI) است که از زمان شروع پخت تا پخت نهایی، با دستگاه شارش‌سنجی بررسی شد. ویژگی شارش‌سنجی شش آمیزه لاستیکی در جدول ۳ نشان داده شده است. برپایه جدول ۳ دلتای گشتاور (MH-ML) که نشان‌دهنده تغییرهای گشتاور آمیزه در حین پخت، تعداد پیوندهای عرضی ایجادشده و چگونگی برهم‌کنش اجزای آمیزه هستند، برای آمیزه F نسبت به آمیزه شاهد افزایش داشته است که به دلیل پراکندگی بهتر در حضور SS-CSC[4]A به‌عنوان عامل کمک‌فرایند است. شاخص سرعت پخت (CRI) برای آمیزه F در مقایسه با سایر آمیزه‌ها کاهش یافته است که به دلیل قرارگرفتن SS-CSC[4]A در زنجیره بسیار و کاهش انعطاف‌پذیری آن است. زمان برستگی (ts_2) و زمان پخت (tc_{90}) که به ترتیب نشان‌دهنده زمان آغاز واکنش‌های منجر به ایجاد پیوندهای عرضی و رسیدن به مراحل تکمیل واکنش پیوندهای عرضی است، برای آمیزه F در مقایسه

طیف‌سنجی $^{29}\text{Si-NMR}$ روشی بسیار مهم در تایید پیوند شیمیایی مشتق‌های کالیکس‌آرن‌ها بر روی سیلیکا است. به‌طور معمول در طیف سیلیکاژل، سه پیک رزونانسی در نواحی ۹۰-، ۱۰۰- و ۱۱۰- مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به سیلانول‌های مجاور ($\text{Si}(\text{OH})_2, \text{Q}^2$)، سیلانول‌های آزاد (SiOH, Q^3) و گروه‌های سیلوکسان (SiOSi, Q^4) هستند [۲۷ و ۲۸].

در طیف $^{29}\text{Si-NMR}$ ترکیب SS-CSC[4]A، یک پیک پهن در ناحیه ۱۰۸ ppm- پدیدار شده است که مربوط به قدرت جداسازی پایین دستگاه بوده است. طیف SS-CSC[4]A نسبت به سیلیکاژل از یک الگوی نامتقارن پیروی کرده است [۲۹ و ۳۰] و نشان‌دهنده این است که در اثر پیوند گروه‌های شیمیایی SO_2Cl ترکیب CSC[4]A با گروه‌های سیلانول روی سطح، نه تنها پیک تقارن خود را به‌علت تغییر در محیط شیمیایی Si از دست داده، بلکه به سمت میدان‌های پایین‌تر انتقال یافته است، که دلیل قاطعی برای پیوند شیمیایی ترکیب‌های آلی بر سطح سیلیکا هستند.

تهیه و به کارگیری مشتق کالیس آرن بستر سازی شده بر سلیکا ...

با آمیزه شاهد افزایش یافته است و در گستره قابل قبول در مقایسه با سایر آمیزه‌ها قرار دارد.

جدول ۳ داده‌های آزمون شارش سنجی آمیزه‌های لاستیکی

آمیزه	عامل کمک‌فرایند	گشتاور کمینه (dN.m)	گشتاور بیشینه (dN.m)	دلتای گشتاور (dN.m)	زمان پخت (Min)	زمان برشتگی (Min)	سرعت پخت (Min ⁻¹)
A	آمیزه شاهد	۱,۳۴۳ ± ۰,۲۱۳	۷,۵۷۰ ± ۰,۱۲۱	۶,۲۲۷ ± ۰,۲۲۴	۱۳,۶۷۲ ± ۰,۲۲۳	۷,۰۶ ± ۰,۲۱۱	۱۵,۱۲۵ ± ۰,۴۴۴
B	رزین C5	۱,۶۵۵ ± ۰,۱۱۱	۸,۲۷۷ ± ۰,۱۵۴	۶,۶۲۱ ± ۰,۰۵۴	۱۴,۷۲۱ ± ۰,۳۵۸	۷,۷۲۹ ± ۰,۲۷۶	۱۴,۳۰۱ ± ۰,۵۹۱
C	رزین G90	۱,۶۵۵ ± ۰,۱۱۲	۸,۶۹۱ ± ۰,۰۷۶	۷,۰۳۵ ± ۰,۲۱۱	۱۴,۱۲۵ ± ۰,۲۹۸	۶,۹۶۷ ± ۰,۱۲۲	۱۳,۹۷۲ ± ۰,۲۷۴
D	رزین SP-1068	۱,۷۹۳ ± ۰,۱۶۳	۸,۴۱۵ ± ۰,۱۸۱	۶,۶۲۱ ± ۰,۰۱۷	۱۳,۸۳۲ ± ۰,۳۰۱	۶,۷۶۷ ± ۰,۱۳۰	۱۴,۱۵۶ ± ۰,۴۷۹
E	پاراترشیوبوتیل فنل	۱,۷۹۳ ± ۰,۲۲۴	۸,۶۹۱ ± ۰,۱۵۹	۶,۸۹۷ ± ۰,۲۳۶	۱۵,۴۶ ± ۰,۳۸۸	۷,۶۶۷ ± ۰,۱۹۹	۱۲,۸۲۲ ± ۰,۳۹۵
F	SS-CSC[4]A	۱,۷۹۳ ± ۰,۱۹۴	۸,۶۹۱ ± ۰,۲۷۱	۶,۸۹۷ ± ۰,۰۷۷	۱۴,۶۸۲ ± ۰,۳۹۰	۷,۴۲۸ ± ۰,۲۹۵	۱۳,۷۸۴ ± ۰,۵۶۵

آزمون کششی

ضخامت ۲ میلی‌متر، عرض ۲۵ میلی‌متر و طول ۱۰۰ میلی‌متر است. نتیجه‌های آزمون کشش در جدول ۴ نشان داده شده است. برپایه جدول ۴، SS-CSC[4]A به‌عنوان رزین آروماتیک عملکرد قابل قبولی داشته است. کاهش ازدیاد طول در نقطه پارگی در کنار افزایش مدول و افزایش استحکام کششی آمیزه F در مقایسه با سایر آمیزه‌ها بیانگر عملکرد تقویت‌کنندگی خوب SS-CSC[4]A است.

ویژگی کششی آمیزه‌های لاستیکی شامل استحکام کششی، ازدیاد طول در نقطه پارگی، مدول در ازدیاد طول ۱۰۰٪ و مدول در ازدیاد طول ۳۰۰٪ هستند که با جداسازی نمونه‌های دمبلی شکل از ورقه‌های آمیزه‌های پخت‌شده و سپس کشیدن آن‌ها از دو انتهای هر دمبل با دستگاه کشش انجام گرفت. نمونه دمبلی شکل دارای

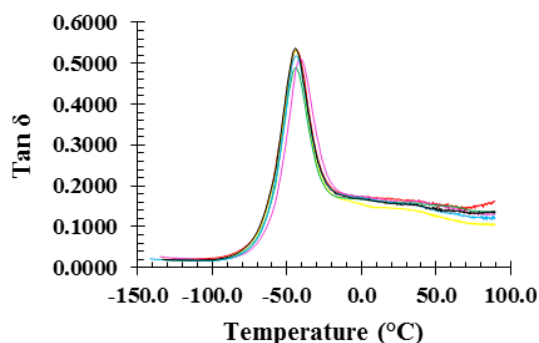
جدول ۴ داده‌های آزمون کشش آمیزه‌های لاستیکی

آمیزه	عامل کمک‌فرایند	استحکام کششی (MPa)	ازدیاد طول در نقطه پارگی (%)	مدول ۱۰۰٪ (MPa)	مدول ۳۰۰٪ (MPa)
A	آمیزه شاهد	۱۳,۱۷۹ ± ۰,۸۷۶	۶۴۷,۶۹۳ ± ۲۸,۲۵۱	۱,۷۴۲ ± ۰,۰۲۷	۵,۰۴۲ ± ۰,۰۳۸
B	رزین C5	۱۳,۲۲۷ ± ۰,۷۲۶	۷۲۵,۷۵ ± ۲۴,۲۴۴	۱,۴۹۳ ± ۰,۰۵۶	۴,۲۷۳ ± ۰,۰۹۶
C	رزین G90	۱۴,۹۵۸ ± ۰,۲۵۲	۷۳۶,۴۵۲ ± ۴۵,۵۸۳	۱,۷۲۹ ± ۰,۰۴۵	۴,۸۹۷ ± ۰,۱۰۵
D	رزین SP-1068	۱۴,۵۴۹ ± ۰,۱۱۳	۷۵۴,۲۳۷ ± ۶,۷۹۷	۱,۸۲۰ ± ۰,۰۵۳	۴,۸۲۴ ± ۰,۰۸۶
E	پاراترشیوبوتیل فنل	۱۳,۸۹۷ ± ۰,۳۱۹	۷۴۵,۱۶۳ ± ۳۸,۷۲۸	۱,۵۶۴ ± ۰,۱۳۱	۴,۴۴۳ ± ۰,۳۰۰
F	SS-CSC[4]A	۱۴,۱۷۵ ± ۰,۲۰۶	۷۱۲,۷۱ ± ۲۳,۴۵	۱,۷۶۲ ± ۰,۱۰۹	۴,۹۲۷ ± ۰,۲۳۰

آزمون گرمایی مکانیکی و دینامیکی (DMTA)

نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون DMTA در جدول ۵ نشان داده شده است. در این نمودارها تغییرهای ضریب اتلاف یا $\tan \delta$ در دمای ۹۰°C و بسامد ۱ هرتز آورده شده است که معیاری از مقدار گرماندوژی است [۳۱ تا ۳۳]. ضریب اتلاف که نسبت بین مدول اتلاف به مدول ذخیره است ($\tan \delta = E''/E'$)، به حرکات درشت‌مولکول و انتقال فاز در بسپارها مربوط می‌شود [۳۴ و ۳۵]. برپایه جدول ۵ و شکل ۴ مقدار $\tan \delta$ در دمای ۹۰°C برای آمیزه F در مقایسه با سایر آمیزه‌ها کاهش قابل توجهی داشته و نسبت به

نشان داده شده است. در این نمودارها تغییرهای ضریب اتلاف یا $\tan \delta$ در دمای ۹۰°C و بسامد ۱ هرتز آورده شده است که معیاری از مقدار گرماندوژی است [۳۱ تا ۳۳].



شکل ۴ نمودار $\tan \delta$ در مقابل دما برای آمیزه‌های لاستیکی A-F

نتیجه‌گیری

در این پژوهش به منظور کاهش پدیده گرماندوزی در آمیزه رویه تاپر، درشت‌مولکول SS-CSC[4]A به‌عنوان عامل کمک‌فرایند تهیه شد. شناسایی ساختاری SS-CSC[4]A با تجزیه عنصری، طیف‌سنجی ATR-FTIR، تجزیه وزن‌سنجی گرمایی (TGA) و طیف‌سنجی $^{29}\text{Si-NMR}$ انجام شد. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون شارش‌سنجی به‌دلیل افزایش برهم‌کنش بین زنجیره بسیار پخت‌نشده، پرکننده و درشت‌مولکول SS-CSC[4]A بهبود یافته است. از سوی دیگر آزمون کشش بیانگر این است که آمیزه F در گستره قابل قبول قرار گرفته است. نتیجه‌های به‌دست آمده از آزمون DMTA کاهش پدیده گرماندوزی به مقدار ۳۴/۴٪ در آمیزه F به دلیل تاثیر SS-CSC[4]A بر پراکنش سیلیکا و برهم‌کنش بین ماتریس رابری و پرکننده را نشان داد.

آمیزه A، ۳۴/۴٪ کاهش یافته است. کاهش مقدار $\tan \delta$ در آمیزه F نشان‌دهنده کاهش گرماندوزی و کاهش اتلاف انرژی است و بیانگر آن است که عملکرد گرماندوزی در آمیزه F بهبود یافته است. در دمای بالا، حرکات زنجیره بسیار بسیار سریع است، حضور SS-CSC[4]A به‌عنوان عامل کمک‌فرایند موجب دشوار شدن حرکت زنجیره بسیار و در نتیجه کاهش مقدار $\tan \delta$ در آمیزه رویه تاپر می‌شود. از دلایل کاهش گرماندوزی در آمیزه F می‌توان به پراکنش بهتر پرکننده، برهم‌کنش بهتر رابری و پرکننده، افزایش چگالی پیوندهای عرضی و کاهش برهم‌کنش پرکننده - پرکننده اشاره کرد.

جدول ۵ نتیجه‌های $\tan \delta$ در دمای ۹۰ C° برای آمیزه‌های لاستیکی

آمیزه	عامل کمک‌فرایند	$\tan \delta$
A	آمیزه شاهد	۰٫۱۶۲۷
B	رزین C5	۰٫۱۳۷۸
C	رزین G90	۰٫۱۳۲۱
D	رزین SP-1068	۰٫۱۳۵۷
E	پاراترشیوبوتیل فنل	۰٫۱۲۴۳
F	SS-CSC[4]A	۰٫۱۰۶۸

مراجع

- [1] Liu, L.; Ramakrishna, S.; "An Introduction to Circular Economy", Springer Nature, Berlin, 2021.
- [2] Huang, R.; Pan, Q.; Chen, Z.; Feng, K.; Applied Sciences 10(13), 4478, 2020.
- [3] Jeon, K.; Yoo, Y.; Lee, J.; Jung, D.; Lim, S.; Park, S.; World Electric Vehicle Journal 7, 414-419, 2015.
- [4] Hirata, Y.; Kondo, H.; Ozawa, Y., "Natural rubber (NR) for the tyre industry", Elsevier, Woodhead Publishing, 325-352, 2014.

- [5] Muraki, T.; Ishikawa, Y.; U.S. Patent 5,500,482, 1996.
- [6] Rao, G. V.; Mouli, S.C.; Boddeti, N.K.; Int. J. Eng. Technol. 2, 87-92, 2010.
- [7] Masand N.B.; India Rub Tech Expo, Mysore, India 90, 2004.
- [8] Kim, K.J.; VanderKooi, J.; ACS, Rubber Division, 2001.
- [9] Rodgers, B.; Waddell, W.; "The science of rubber compounding" in: "Science and Technology of Rubber (Third Edition)", 401-454, Academic Press, U.S., 2005.
- [10] Gutsche, C.D.; Accounts of Chemical Research 16, 161-170, 1983.
- [11] Shinkai, S.; Pure and Applied Chemistry 59, 425-430, 1987.
- [12] Peczu, M.W.; Hamilton, A.D.; Chemical Reviews 100, 2479-2494, 2000.
- [13] Yin, H.; Hamilton, A.D.; Angewandte Chemie International Edition 44, 4130-4163, 2005.
- [14] Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; Supramolecular Chemistry 20, 527-530, 2008.
- [15] Shinkai, S.; Tetrahedron 49, 8933-8968, 1993.
- [16] Servati, Z.; Saber-Tehrani, M.; Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; Journal of Porous Materials 25, 1463-1474, 2018.
- [17] Mohamadi, H.; Motiee, F.; Taghvaei-Ganjali, S.; Saber-Tehrani, M.; Acta Chimica Slovenica 68, 128-136, 2021.
- [18] Pekachaki, H.M.; Taghvaei-Ganjali, S.; Motiee, F.; Saber-Tehrani, M.; Rubber Chemistry and Technology 92, 467-480, 2019.
- [19] Li, H.; Zhong, Y.; Wu, W.; Zhang, L.; Lai, X.; Zeng, X.; Journal of Applied Polymer Science 134, 45144, 2017.
- [20] Taghvaei-Ganjali, S.; Zadmard, R.; Saber-Tehrani, M.; Applied surface science 258, 5925-5932, 2012.
- [21] Gutsche, C.D.; Iqbal, M.; Organic Syntheses 68, 234-234, 2003.
- [22] Coquière, D.; Cadeau, H.; Rondelez, Y.; Giorgi, M.; Reinaud, O.; The Journal of Organic Chemistry 71, 4059-4065, 2006.
- [23] Radi, S.; Attayibat, A.; Ramdani, A.; Bacquet, M.; European Polymer Journal 44, 3163-3168, 2008.
- [24] Tabakci, M.; Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry 61, 53-60, 2008.
- [25] Huang, H.; Zhao, C.; Ji, Y.; Nie, R.; Zhou, P.; Zhang, H.; Journal of Hazardous Materials 178, 680-685, 2010.
- [26] Tian, R.; Sun, J.; Zhang, H.; Ye, M.; Xie, C.; Dong, J.; Hu, J.; Ma, D.; Bao, X.; Zou, H.; Electrophoresis 27, 742-748, 2006.
- [27] Suzuki, T.M.; Nakamura, T.; Sudo, E.; Akimoto, Y.; Yano, K.; Microporous and Mesoporous Materials 111, 350-358, 2008.
- [28] Healy, L.O.; Owens, V.P.; O'Mahony, T.; Srijaranai, S.; Holmes, J.D.; Glennon, J.D.; Fischer, G.; Albert, K.; Analytical Chemistry 75, 5860-5869, 2003.
- [29] Sindorf, D.W.; Maciel, G.E.; Journal of the American Chemical Society 105, 3767-3776, 1983.
- [30] Vansant, E.F.; Van Der Voort, P.; Vrancken, K.C.; "Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface", Elsevier, 1995.
- [31] Hua, J.; Liu, K.; Wang, Z.; Geng, J.; Wang, X.; Journal of Applied Polymer Science 135, 45975, 2018.
- [32] Sirisinha, C.; Sae-oui, P.; Suchiva, K.; Thaptong, P.; Journal of Applied Polymer Science 137, 48696, 2020.
- [33] Liu, X.; Zhao, S.; Zhang, X.; Li, X.; Bai, Y.; Polymer 55, 1964-1976, 2014.
- [34] Roshanaei, H.; Khodkar, F.; Alimardani, M.; Iranian Polymer Journal 29, 901-909, 2020.
- [35] Ahmadi-Shooli, S.; Tavakoli, M.; Journal of Macromolecular Science, Part B 58, 619-633, 2019.

Synthesis of silica-supported calix[4]arene derivative and its application to reduce heat buildup in tire tread compounds

S.N. Sadat Mansouri¹, S. Taghvaei Ganjali^{2,*}, R. Zadmand³

1. Ph.D. Student of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University Tehran North Branch, Tehran, Iran.
2. Professor of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University Tehran North Branch, Tehran, Iran.
3. Professor of Organic Chemistry, Chemistry and Chemical Engineering Research Center of Iran, Tehran, Iran.

Abstract: In this research, a unique structure of silica-supported chlorosulfonyl calix[4]arene (SS-CSC[4]A) was synthesized and applied as a processing aid agent in tire tread formulation. A reference compound based on SBR/BR and other ingredients were considered. Then five other compounds were prepared in which resins C5, G90, SP1068, *para*-tert-Butylphenol, and the synthesized derivative of calix[4]arene were used as processing aid agents. Multiple characterization techniques such as elemental analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), thermal gravimetric analysis (TGA), and ²⁹Si CP/MAS spectroscopy were used to characterize SS-CSC[4]A structure. The classical rubber technology tests including rheological test, tensile test, and dynamic-mechanical-thermal analysis (DMTA) were done. DMTA results showed a great decrease in tan δ values of the compound containing SS-CSC[4]A at 90 °C compared to other compounds, which means that constructed tires with this unique structure of SS-CSC[4]A as processing aid agents will consume less fuel for lower heat build-up.

Keywords: Calixarene, Heat build-up, Dynamic mechanical thermal analysis, Tire tread compound, Rubber.