JARC

بررسی استفاده از پرکننده سیلیکا همراه با دوده بر روی مقاومت در برابر خستگی آمیزه رویه تایرهای باری

میرحمیدرضا قریشی [*1]، سعید تقوایی [2] و رامین ظفرمهرابیان [3]

1 – پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران

2 – گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال

3 – گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد گرگان

دریافت: اسفند 1389، بازنگری: اسفند 1389، پذیرش: فروردین 1390

چکیده: لاستیک طبیعی NR بعنوان جزء غالب در آمیزه لاستیکی رویه تایرهای باری به شمار می رود. یک فرمولاسیون عمومی برای رویه تایر شامل NR و BR به عنوان آمیزه لاستیکی و دوده به عنوان پرکننده ی تقویت کننده به همراه عوامل پخت است. اثر استفاده هم زمان از دوده و سیلیکای رسوبی بر روی ویژگی های مقاومت خستگی آمیزه رویه تایر مورد بررسی قرار گرفته که نتایج نشان دهنده بهبود چشمگیر در این ویژگی لاستیک مورد نظر است. با افزایش مقاومت خستگی لاستیک، اصطکاک و مدول آمیزه نیز تغییر کرده که این تغییرات باید به هنگام استفاده از پرکننده سیلیکایی مورد توجه قرار گیرند.

کلمات کلیدی: رویه تایر، مقاومت خستگی، دوده، سیلیکا، لاستیک طبیعی.

مقدمه

صنعت تایر با توجه به پیشرفت فراوانی که در چند دهه ی گذشته داشته، همچنان در انبوه مطالعات انجام شده بر روی خواص آمیزه لاستیکی رتبه نخست را از آن خود کرده و پژوهشگران بسیاری در سراسر دنیا سعی در ارائه محصولاتی جدید با قابلیت و کارایی بالاتر دارند. در این بین رویه تایر بدلیل تاثیر گذار ترین قسمت تایر در نحوه و نوع مصرف، بیشترین تحقیقات را به خود اختصاص داده است. آتشی و شیوا به همراه همکاران بهینه سازی خواص شکست رویه تایر سواری تهیه شده از آمیزه SBR با NR و BR را با استفاده از تغییر در شرایط پخت و مدل سازی رفتار لاستیک مورد بررسی قرار داده اند. اسماعیل حنفی و همکارانش اثر استفاده از آمیزه های دونوع SBR با NR را مورد مطالعه قرار داده و تاثیر خواص ذاتی لاستیک ها بر روی خواص نهایی آمیزه را مورد بررسی قرار دادند. این نتایج بیانگر افزایش گرانروی مونی و زمان برگشتی با افزایش SBR به آمیزه لاستیکی بود. کوشیک و همکارانش با بررسی آمیزه NR/BR/HSR در حضور مقادیر متفاوت از دوده دریافتند مقاومت سایشی بسیار مناسبی در نمونه ها به وجود آمده و استحکام نمونه

*عهده دار مکاتبات: E mail: M.H.R.ghoreishi@ippi.ac.ir

ها با کاهش اندازه ذرات دوده به سمت ذرات نانو افزایش پیدا کرده بود.

از آنجا که تایر سازه ای کامپوزیتی متشکل از موادی با ویژگی های بسیار متنوع است، انتخاب و میزان استفاده از هر یک از این مواد نیاز به دانش فراوان دارد. یکی از این مواد افزودنی به آمیزه لاستیکی ، تقویت کننده بوده که که تحت عنوان پرکننده نیز عنوان شده و تاثیر بسزایی در خواص نهایی محصول دارد. دوده از تقویت کننده های پرمصرف در صنعت لاستیک سازی بوده که مطالعات بسیاری بر نحوه عملکرد آن بر روی خواص مکانیکی لاستیک انجام شده است. اندازه ذرات و سطح ویژه دوده مهم ترین عامل تاثیر گذار بر روی خواص نهایی لاستیک است. امروزه جایگزینی سیلیکاهای رسوبی بی شکل به جای دوده به عنوان افزودنی تقویت کننده مسیر رو به رشدی را در صنعت تایر به خصوص در فرمولبندی آج تایرهای سواری و باری دارد. ویژگی خاص سطح سیلیکا نسبت به دوده باعث شده در نتیجه ی برهم کنش های بین الاستومر با سیلیکا نسبت به دوده خواص مکانیکی متفاوتی از آن حاصل شود. استفاده از سیلیکا به تنهایی نیز به سبب افزایش قابل ملاحظه در گرانروی آمیزه شده و عملیات فرایند و پخت را با مشکل مواجه خواهد ساخت. لذا استفاده از سیلیکا بعنوان پرکننده همواره به همراه استفاده از عوامل سیلانی در کنار سیلیکا به جهت بهبود فرایند پذیری و اثر تقویت کنندگی مناسب بوده است. امروزه در صنعت تایر به جهت ایجاد توازن بین خواص مقاومت غلتشی، لغزش و مقاومت سایشی تایر از آمیزه های پرشده سیلیکایی استفاده فراوانی می شود. قطعاتی که در هنگام کاربرد تحت تاثیر نیروهای دینامیک نوسانی قرار دارند از نظر دارا بودن عمر خستگی بسیار حائز اهمیت می باشند و بهنگام آمیزه سازی این قطعات باید این مهم را در نظر داشت، چرا که ایجاد و رشد ترک در این نمونه ها در نهایت منجر به تخریب زود هنگام قطعه می گردد . تایر ماشین نیز همواره تحت تاثیر نیروهای دینامیکی بوده و لذا بررسی عوامل تاثیرگذار بر روی مقاومت خستگی آن از اهمیت بسزایی برخوردار خواهد بود. در این پژوهش تاثیر استفاده از ترکیب دوتایی کربن بلاک و سیلیکا بر روی خواص آمیزه رویه تایرهای باری که بر پایه NR/BR می باشند مورد بررسی قرار می گیرد.

بخش تجربی

در این پژوهش از لاستیک BR مجتمع پتروشیمی اراک و لاستیک NR (SMR) 20 مالزی، دوده N 375 (با مساحت سطح ویژه $105 - 95\ m^2/g$) از شرکت کربن ایران، ، سیلیکا CS180 از شرکت Anhui (با مساحت سطح مخصوص $134,63\ m^2/g$ و متوسط اندازه ذره 440 nm)، عامل جفت کننده سیلانی Si69 از محصولات شرکت Deggusa آلمان، روغن آروماتیک شماره 290 شرکت نفت بهران، روی اکسید شرکت پارس اکسید، استئاریک اسید 95% از شرکتG&N SDN BHD ، گوگرد از شرکت تسداک ایران، شتابدهنده سولفونامیدی با فرمول شیمیایی N–سیکلوهگزیل2-بنزوتیازول سولفانامید (CBS) شرکت Lanxess، ضد اکسایش و اوزون 6PPD از شرکت Duslo و ضداکسنده TMQ از شرکت Flexys برای تهیه آمیزه براساس فرمول عمومی رویه تایر سواری مورد استفاده قرار گرفته است. میزان کلی پرکننده در کلیه آمیزه ها یکسان و برابر با 60 قسمت در ازاء 100 قسمت لاستیک طبیعی است که با 60 قسمت دوده شروع شده و بتدریج قسمتی از دوده با سیلیکا جایگزین شده که مقادیر مواد مورد استفاده در تهیه آمیزه ها در جدول 1 ارائه شده است. تغییر خواص بوجود آمده در لاستیک پخت شده بر اساس افزایش سیلیکا به آمیزه و جایگزینی آن به جای دوده مورد بررسی قرار گرفته است.

با استفاده از واکنشگرهای مورد اشاره بر اساس جدول شماره 1 آمیزه های مورد نظر تهیه شده و و به شرح ذیل مورد آزمون قرار گرفته اند. خواص رئومتری نمونه ها با استفاده از دستگاه مدل900 MDR Rheometer ساخت شرکت هیوا مطابق با استاندارد5289 ASTM D در دمای 160 °C اندازه گیری شده است. صفحه لاستیکی با ضخامت کم در حدود 2 میلیمتر با پرس گرمایی پخت شده و از آن نمونه های دمبلی شکل تهیه شد که تحت آزمون کششی با استاندارد 412 ASTM D با استفاده از دستگاه آزمون مکانیکی هیوا قرار گرفتند. با این آزمون مقادیر تنش، کرنش، مدول و استحکام کششی نمونه ها محاسبه شد. براساس استاندارد 6943 ISO از نمونه های دمبلی شکل برای آزمون خستگی استفاده گردید. برای انجام این آزمون ها از دستگاه مدل 600 HIWA ساخت شرکت هیوا و تا سیکل 350000

استفاده شد. آزمون سختی با دستگاه Hardnessmeter 49038 Shore A ساخت شرکت Bareiss برای نمونه های به شکل قرص و مطابق با استاندارد ASTM D 2240 تعیین گردید و مقاومت سایش نمونه ها طبق استاندارد ASTM D 5963 بر روی نمونه های قرصی شکل با استفاده از دستگاه مدل Abra-sionmeter ساخت شرکت Bareiss اندازه گیری شده است.

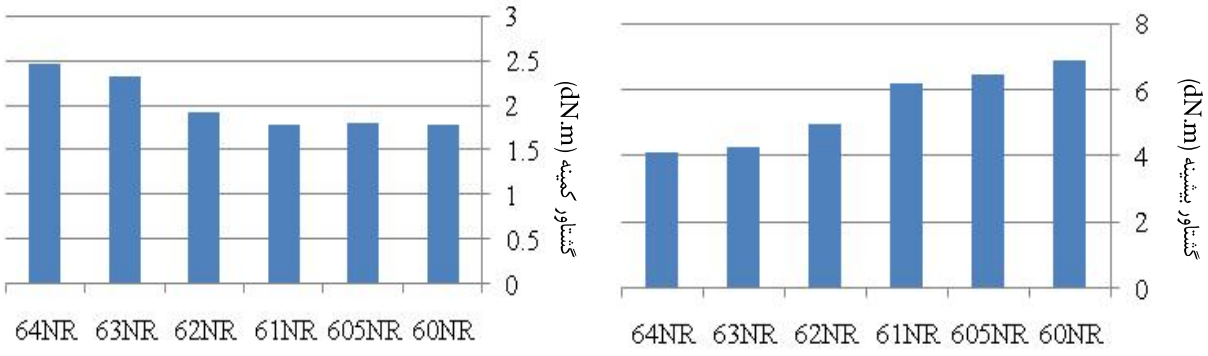
نتیجه ها و بحث

مشخصات پخت

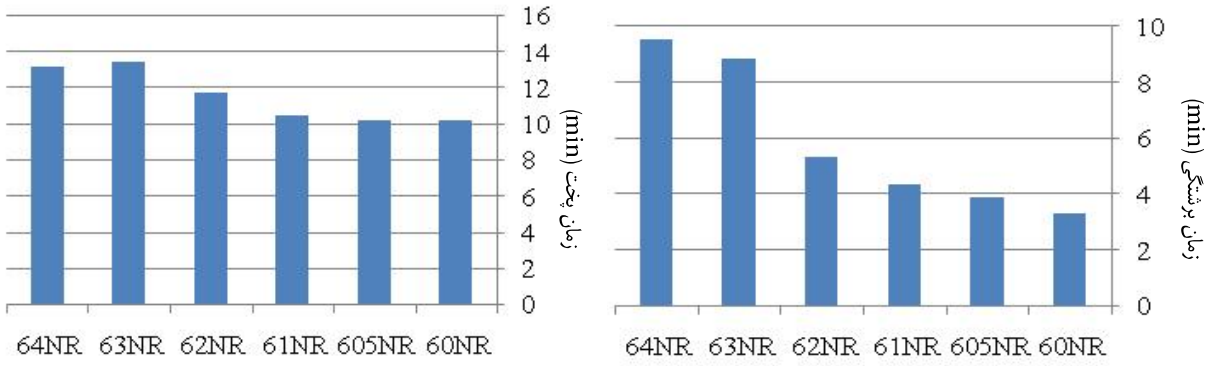
آزمون های انجام شده با دستگاه رئومتری بر روی نمونه ها که به تدریج در آنها سیلیکا جایگزین دوده شده است در شکل های 1 تا 4 آمده است.

جدول 1 فرمول بندی آمیزه های مورد آزمون

اجزاء	نام آمیزه					
	NR60	NR605	NR61	NR62	NR63	NR64
NR	75	75	75	75	75	75
BR	25	25	25	25	25	25
دوده (N375)	60	55	50	40	30	20
سیلیکا	0	5	10	20	30	40
Si69	0	0/4	0/8	1/6	2/4	3/2
گوگرد	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5
روغن آروماتیک	10	10	10	10	10	10
CBS	0/75	0/75	0/75	0/75	0/75	0/75
6PPD	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5	1/5
TMQ	1	1	1	1	1	1
اسید استئاریک	2	2	2	2	2	2
اکسید روی	4	4	4	4	4	4



شکل 1و2 گشتاور بیشینه وکمینه

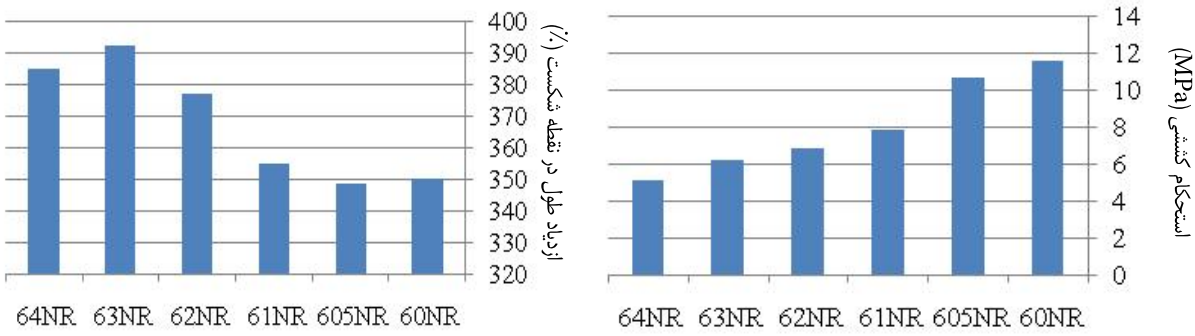


شکل 3و4 زمان پخت و برشتگی

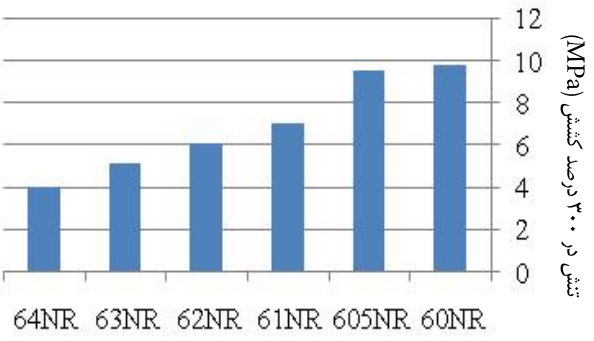
افزایش زمان برشتگی (Scorch time) می تواند به دلیل افزایش سطح فعال سیلیکا و در نتیجه افزایش جذب شتابدهنده بوسیله گروه های سیلانول در سطح سیلیکا باشد. این جذب با افزایش درصد سیلیکا افزایش یافته و در نهایت زمان برشتگی افزایش می یابد. برای بهبود این مساله می توان با افزایش درصد سیلیکا مقدار عامل جفت کننده Si69 را به تناسب افزایش داد تا از روند افزایشی این پارامترجلوگیری نمود. از سوی دیگر سابقه گرمایی باقی مانده در آمیزه نیز با افزایش سیلیکا به دلیل افزایش گرانروی در منحنی های کمینه و بیشینه گشتاور قابل بررسی بوده که تائید کننده افزایش زمان برشتگی با افزایش درصد سیلیکا در آمیزه می باشد.

استحکام کششی

نتایج استحکام کششی و افزایش طول در نقطه شکست در شکل های 5 و6 نشان داده شده است. افزایش درصد سیلیکا باعث کاهش استحکام کششی و افزایش ازدیاد طول در نمونه ها می شود. این رفتار نشان دهنده کاهش دانسیته اتصالات عرضی در اثر افزایش سطح فعال سیلیکا در آمیزه است. با افزایش سطح فعال گروه های ممانعت کننده از ایجاد اتصالات عرضی زیاد شده و در نتیجه کاهش استحکام و افزایش ازدیاد طول را بوجود می آورد. از سوی دیگر تغییرات رو به کاهش در میزان اتصالات عرضی باعث افت مدول لاستیک شده که این مهم در شکل 7 نشان داده شده است .



شکل 5 و6 استحکام کششی و ازدیاد طول در شکست



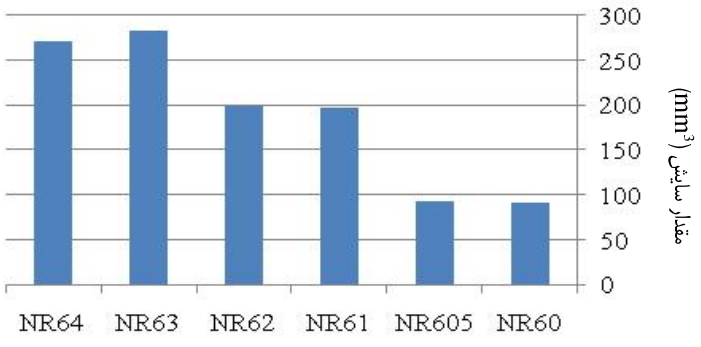
شکل 7 تنش در افزایش طول 100 %

مقاومت سایشی

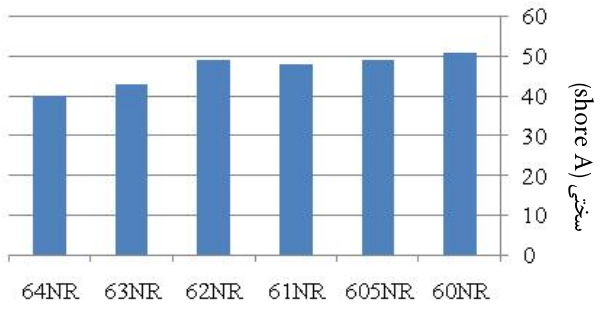
آمیزه های تهیه شده با مخلوط دو فازی دوده و سیلیکا در مجموع دارای 60 قسمت پرکننده بوده که در آن درصدی از سیلیکا جایگزین دوده می شود. شکل 8 نشان دهنده تغییرات ویژگی های سایشی نمونه ها با افزایش درصد سیلیکا است. دو عامل مهم در بررسی رفتار سایشی قطعات لاستیکی مدول و ضریب اصطکاک می باشند. مدول بالا و ضریب اصطکاک کم باعث بهبود ویژگی های مقاومت سایشی قطعات لاستیکی می شوند. ضریب اصطکاک در این تحقیق مورد بررسی قرار نگرفته اما کاهش مدول نمونه ها با افزایش سیلیکای جایگزین شده با دوده، نشان از تایید نتیجه های به دست آمده از آزمون مقاومت سایشی دارد. لازم به ذکر است نرخ کاهش مدول نمونه ها با افزایش سیلیکا با نرخ کاهش مقاومت سایشی نمونه ها متناسب نبوده و این احتمال را می توان در نظر گرفت که افزایشی در ضریب اصطکاک نمونه ها با افزایش درصد سیلیکا بوجود آمده که باعث تشدید کاهش مقاومت سایشی نمونه ها شده است.

سختی

با توجه به عدم تغییر در مجموع میزان پرکننده ها در آمیزه ها انتظار می رود سختی نمونه ها پس از پخت تغییر چندانی نداشته باشد. اما همان طور که در شکل 9 نیز مشاهده می شود با افزایش درصد سیلیکا در نمونه ها به تدریج از سختی نمونه ها کاسته می شود. این کاهش در سختی می تواند بیشتر به دلیل کاهش دانسیته اتصالات عرضی در نمونه ها با افزایش سطح فعال سیلیکا در تماس با عوامل ایجاد اتصالات عرضی باشد.



شکل 8 کاهش حجم نمونه ها



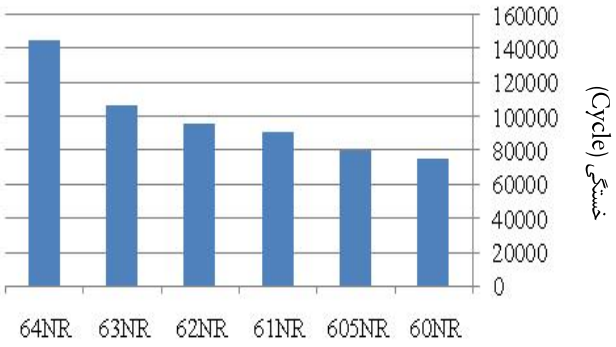
شکل 9 منحنی تغییرات سختی با افزایش درصد سیلیکای جایگزین دوده

مقاومت در برابر خستگی

از جمله عوامل تاثیر گذار بر روی مقاومت خستگی مواد لاستیکی مدول در تنش های کم است. کاهش مدول در تنش های کم باعث کاهش رشد ترکهای به دست آمده از تنش شده و در نتیجه باعث کنترل بیشتر رشد ترک و نهایتا شکست نمونه در آزمون خستگی می گردد. نتایج آزمون خستگی در شکل 10 نشان دهنده بهبود چشم گیر مقاومت خستگی با افزایش درصد سیلیکا در نمونه ها می باشد. این نتیجه بیانگر بهبود ویژگی های مقاومت نمونه های لاستیکی در برابر تنشهای دینامیک ایجاد شده در نمونه هاست.

نتیجه گیری

استفاده از سیلیکا بعنوان جایگزین در آمیزه های تایر باری در مقادیر بالا سبب افت خواص سایشی و در نهایت عمر مفید تایر می گردد اما بهبود چشمگیر خاصیت مقاومت در برابر خستگی آن باعث افزایش عمر خستگی تایر شده ضمن آنکه افزایش ضریب اصطکاک در بهبود ویژگی های چسبندگی به سطح تاثیر به سزایی خواهد داشت. اشاره به این نکته ضروری به نظر می رسد که افزایش سیلیکا در مقادیر بالا باعث افت مدول و الاستیسیته لاستیک شده که در کاربرد نهایی تایر موثر خواهد بود.



شکل 10 نمودار خستگی نمونه ها

منابع

[1] Ghoreishy. M.H.R., Soltani. S. and Etemadi. A.H., Finite lement Analysis and Footprint Determination of a Bias Truck Tire under Vertical Static Load Using Global/Local Method. Iran J. Polym. Sci. TechnolVol. 23, No. 3, 247-254 ,2010 .

[2] Shiva. M., Atashi. H., Failure Optimization and Curing Properties of a Passenger Tire Tread Compound. Iran J. Polym. Sci. TechnolVol. 23, No. 3, 187-201,2010.

[3] Pham Thi Hao, Hanafi Ismail, Azanam S. Hashim, Study of two types of styrene butadiene rubber in tire tread Compounds. Polymer Testing 20 (2001) 539–544.

[4] Kaushik Pal, R. Rajasekar, Dong Jin Kang, Zhen Xiu Zhang, Samir K. Pal, Chapal K. Das, Jin Kuk Kim. Influence of carbon blacks on butadiene rubber/high styrene rubber/natural rubber with nanosilica: Morphology and wearMaterials and Design 31 (2010) 1156–1164.

[5] Wang M.J., Wolf S. and Donnet J.B., Filler Elastomer Interactions.Part 1 : Silica Surfaces Energies and Interactions with Model Compounds, Rubber Chem. Technol., 64, 559-576, 1991.

[6] Wolf S., Wang M.J., Filler Elastomer Interactions, Part 4: The Effect of the Surfaces Energies of Fillers on Elastomer einforcement, Rubber Chem. Technol., 65, 329-342, 1992.

[7] 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.

[8] Hashim. A.S., Azahari. B., Ikelda. Y., Kohjiya S., Rubber Chem. Technol. 71 (1998) 289.

[9] Brinke. J.W.T., Debnath. S.C., Reuvekamp. L.A.E.M., J.W.M. Noorermeer, Compos. Sci. Technol. 63 (2003) 1165.

[10] Evans. L.R., Fultz. W.C., Huber. J.M., Rubber World 219 (1998) 38.

[11] Okel. T.A., Waddell. W.H., Rubber Chem. Technol. 67 (1994) 217.

[12] Hewitt. N., Ciullo. P., The Rubber Formulary, W.N.Pablishing, LLC, USA; 75-100, 1999.

JARC

An investigation of the effect of the silica/carbon black filler systems on the fatigue properties in a truck tire tread compound

Mir H. R. Ghoraishi[1,*], S. Taghvaei[2] and R. Zafar mehrabian[3]

1- Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran.
2- Department of Chemistry, Islamic Azad University, Tehran North Branch, Tehran, Iran.
3- Faculty of Chemistry, Department of Basic Science, Islamic Azad University, Gorgan Branch, Gorgan, Iran.

Recieved: March 2011, Revised: March 2011, Accepted: April 2011

Abstract: The blending of NR/BR rubber with carbon black and curing agents is a general compound that used to prepare of tread tire compound. The effect of dual filler system (silica/carbon black) was studied on mechanical properties of tread tire compound. Partial substitution of carbon black with silica shows significant improvement in fatigue resistance and Elongation at break properties, but decreases the abrasion resistance and tensile properties.

Keywords: Tire tread, Fatigue, Carbon black, Silica, Natural rubber

E mail: M.H.R.ghoreishi@ippi.ac.ir